

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ БОРАТА $\text{Ba}_3\text{Eu}_2(\text{VO}_3)_4$ © 2022 г. С. В. Демина^{1, 2}, А. П. Шаблинский¹, Р. С. Бубнова^{1, *}, С. К. Филатов²¹Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН,
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия²Санкт-Петербургский государственный университет, ИНОЗ, каф. кристаллографии,
Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: rimta_bubnova@mail.ru

Поступила в редакцию 26.07.21 г.

После доработки 02.08.21 г.

Принята к публикации 06.08.21 г.

В настоящей работе представлены результаты синтеза и исследования термического поведения бората $\text{Ba}_3\text{Eu}_2(\text{VO}_3)_4$ по данным порошковой терморентгенографии. Рассчитаны коэффициенты термического расширения. Описана взаимосвязь расширения с кристаллическим строением.

Ключевые слова: бораты ШЗМ и РЗЭ, кристаллическая структура, терморентгенография, термическое расширение

DOI: 10.31857/S013266512106007X

ВВЕДЕНИЕ

Бораты щелочноземельных (ШЗМ) и редкоземельных (РЗЭ) элементов находят широкое применение в современной технике в качестве матриц для люминофоров, рабочих тел и нелинейно-оптических кристаллов для лазеров, а также в оптоэлектронных системах и устройствах [1]. В качестве люминофоров бораты применяются в LED дисплеях, лазерах, сцинтилляторах для детекторов излучения [2, 3]. Известно, что в высокомошных твердотельных лазерных системах, монокристалл люминофора, использующийся в качестве рабочего тела, может существенно нагреваться, и как следствие испытывать термические деформации, снижающие эффективность лазера [4], что делает исследование термического поведения лазерных материалов актуальной задачей.

Система $\text{REE}_2\text{O}_3\text{—BaO—B}_2\text{O}_3$ перспективна для поиска новых боратов — потенциальных матриц люминофоров, в частности, авторами были обнаружены два новых бората $\text{Ba}_6\text{Lu}_5\text{V}_9\text{O}_{27}$ [5] и $\text{Ba}_3\text{Lu}_2\text{V}_6\text{O}_{15}$ [6], а также получен люминофор с настраиваемой цветностью и хорошим квантовым выходом на основе последнего, допированного европием [7]. В системе $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{—BaO—B}_2\text{O}_3$ известно 2 соединения: $\text{Ba}_3\text{Eu}_2(\text{VO}_3)_4$ [8] и $\text{Ba}_6\text{Eu}_9\text{V}_{79}\text{O}_{138}$ [9]. Структура $\text{Ba}_3\text{Eu}_2(\text{VO}_3)_4$ была уточнена в работе [8], борат кристаллизуется в ромбической сингонии, пр. гр. *Rm*, структура состоит из изолированных треугольников VO_3 и полиэдров Ba и Y, атомы которых занимают общие *M1*, *M2* и частную *M3* позиции. Это соединение принадлежит к семейству $\text{A}_3\text{M}_2(\text{BO}_3)_4$ (*A* = Ca, Sr, Ba, *M* = Ln, Y, Bi) [1], некоторые члены которого являются перспективными лазерными материалами [8–13].

По данным [8] соединение $\text{Ba}_3\text{Eu}_2(\text{VO}_3)_4$ является перспективным красноизлучающим люминофором с квантовым выходом более 90%.

В настоящей работе впервые методом терморентгенографии исследовано термическое поведение $\text{Ba}_3\text{Eu}_2(\text{VO}_3)_4$ в диапазоне температур 25–1000°C, рассчитаны значения коэффициентов термического расширения α , построена характеристическая поверхность тензора термического расширения и приведена его структурная трактовка.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез. Образец $\text{Ba}_3\text{Eu}_2(\text{VO}_3)_4$ был получен методом твердофазного синтеза из реактивов BaCO_3 “осч”, Eu_2O_3 “осч” и H_3VO_3 “хч” в соответствующем стехиометрическом соотношении. Eu_2O_3 предварительно просушивали в муфельной печи при температуре 900°C/1 ч, а BaCO_3 – при температуре 600°C/3 ч. Полученную смесь тщательно перетирали в яшмовой ступке в течение 1 ч, а затем шихту отжигали в муфельной печи LOIP при температуре 600°C/3 ч. Далее проводили прессование отожженной шихты с помощью гидравлического пресса под давлением 80 бар. Осуществляли промежуточные перетирания шихты (10 мин) с целью получения гомогенного образца. Синтез проводили в несколько этапов: шихту отжигали при температуре 500°C/25 ч, перетирали и прессовали под давлением 80 бар, после чего выдерживали при температуре 910°C/30 ч, перетирали, прессовали заново и выдерживали при температуре 1000°C/60 ч.

Гомогенность полученных образцов была подтверждена методом порошковой рентгенографии (Rigaku MiniFlex II, $\text{CuK}\alpha$, $2\theta = 5^\circ\text{--}60^\circ$, шаг 0.02° , скорость 3 град/мин). Параметры элементарной ячейки бората $\text{Ba}_3\text{Eu}_2(\text{VO}_3)_4$ при комнатной температуре были уточнены методом наименьших квадратов по порошковым данным в программном комплексе PDWin (“Уточнение ПЭЯ”).

Порошковая терморентгенография выполнялась с использованием дифрактометра Rigaku Ultima IV с высокотемпературной камерой SHT-1500 со следующими параметрами съемки: $\text{CoK}\alpha$, атм. воздуха, 25–1000°C, шаг 20°C , в режиме нагревания, шаг по 2θ 0.02, экспозиция в точке 1 с. Обработку экспериментальных данных, вычисление параметров элементарной ячейки, аппроксимацию в функции от температуры и определение коэффициентов и фигур коэффициентов термического расширения и визуализация поверхности тензора термического расширения выполняли с использованием программного комплекса Rietveld To Tensor [15].

Кристаллическая структура была визуализирована с использованием программы VESTA [16].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Соединение кристаллизуется в ромбической сингонии пр. гр. $Pmna$, $a = 7.708$ (2), $b = 16.614$ (6), $c = 8.943$ (2) Å, $V = 1145.3$ (4) Å³. Атомы бора координированы тремя атомами кислорода, образуя треугольники BO_3 , атомы европия и бария – восемью атомами кислорода. Структура содержит три независимые кристаллографические позиции для катионов, две из которых общие, а одна частная.

Зависимости параметров элементарной ячейки от температуры были аппроксимированы полиномами второй степени. Уравнения аппроксимации приведены в табл. 1. Для параметров a , c , V аппроксимация была проведена в одном интервале температур: 0–1000°C, для параметра b , у которого наблюдается выраженный перегиб на зависимости параметров элементарной ячейки от температуры, было взято два интервала: 0–500 и 640–1000°C. Графики зависимости параметров элементарной ячейки от температуры приведены на рис. 1.

Таблица 1. Уравнения аппроксимации параметров элементарной ячейки $\text{Ba}_3\text{Eu}_2(\text{VO}_3)_4$ ($a_0 + a_1 \times 10^{-3}t + a_2 \times 10^{-6}t^2$) от температуры

Параметр	Интервал	a_0	a_1	a_2
$a(t)$ (Å)	0–1000°C	7.7139(7)	0.000090(3)	0.000000064(3)
$b(t)$ (Å)	0–500°C	16.6111(7)	0.000263(6)	0.000000032(1)
	640–1000°C	16.43(4)	0.00062(9)	–0.00000016(6)
$c(t)$ (Å)	0–1000°C	8.9393(3)	0.000078(1)	0.000000013(1)
$V(t)$ (Å ³)	0–1000°C	1145.9(3)	0.039(1)	0.000015(1)

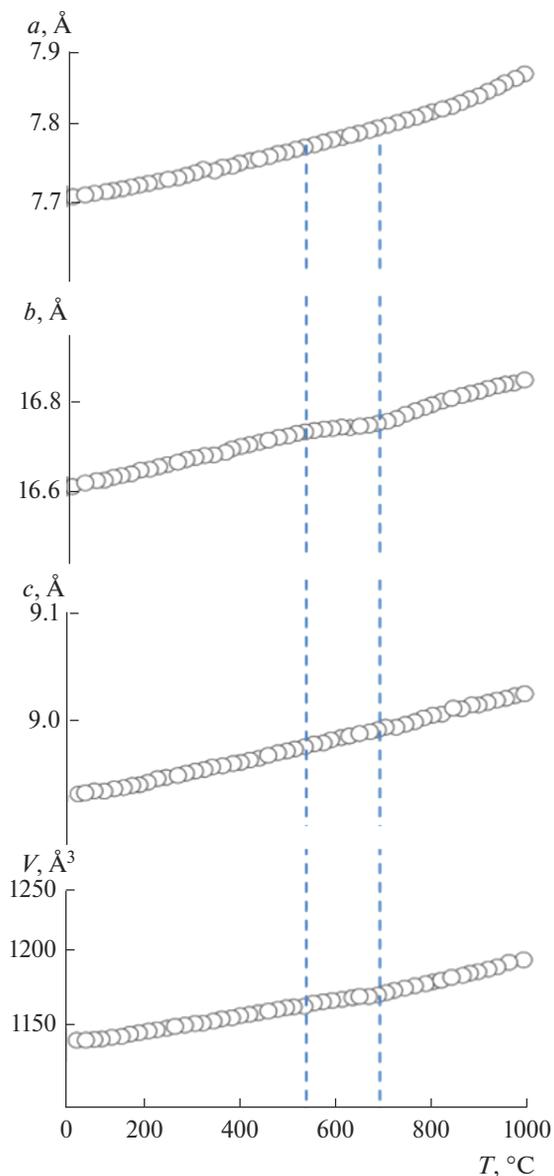

Рис. 1. Температурные зависимости параметров и объема элементарной ячейки $\text{Ba}_3\text{Eu}_2(\text{VO}_3)_4$.

Таблица 2. Коэффициенты термического расширения α ($\times 10^6$) $^{\circ}\text{C}^{-1}$ $\text{Ba}_3\text{Eu}_2(\text{VO}_3)_4$ при некоторых температурах

$\alpha(\times 10^6)^{\circ}\text{C}^{-1}$	Температура, $^{\circ}\text{C}$					
	25	200	400	600	800	1000
α_a	12.1(4)	15.0(1)	18.2(1)	21.5(1)	24.6(2)	27.8(4)
α_b	15.9(3)	16.6(1)	17.3(2)	18.0(4)	21.6(4)	17.6(1)
α_c	8.8(1)	9.3(9)	9.9(4)	10.4(4)	10.8(7)	11.5(1)
α_V	36.9(1)	40.9(7)	45.4(3)	49.8(3)	57.1(6)	57.0(9)

Вычисленные по полиномам коэффициенты термического расширения при некоторых температурах приведены в табл. 2.

В температурном интервале приблизительно 500–640 $^{\circ}\text{C}$ наблюдается отчетливый изгиб на зависимости параметра b элементарной ячейки от температуры, что может быть связано с процессом перераспределения катионов в позициях $M1$ – $M3$ с повыше-

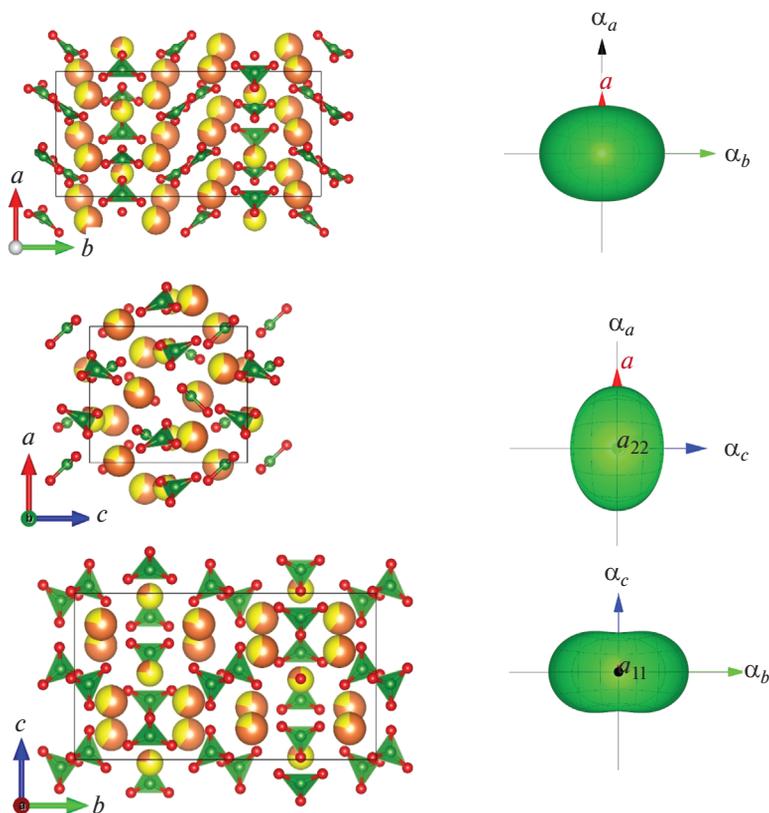


Рис. 2. Кристаллическая структура $\text{Ba}_3\text{Eu}_2(\text{VO}_3)_4$ в сопоставлении с фигурами коэффициентов тензора термического расширения при комнатной температуре.

нием температуры, о чем упоминалось при изучении соединений этого семейства в работах [17–20].

На рис. 2 приведены три основные проекции кристаллической структуры $\text{Ba}_3\text{Eu}_2(\text{BO}_3)_4$ в сопоставлении с фигурой тензора термического расширения при комнатной температуре. Из рисунка видно, что наибольшее термическое расширение наблюдается вдоль оси a . Такой характер термического расширения может быть связан с предпочтительной ориентировкой треугольных радикалов BO_3 в плоскости bc . В соответствии с положениями высокотемпературной кристаллохимии боратов с изолированными треугольниками BO_3 [21], термическое расширение максимально в направлении перпендикулярном предпочтительной ориентировки треугольников BO_3 с сильными связями В–О.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе изучено термическое расширение бората $\text{Ba}_3\text{Eu}_2(\text{BO}_3)_4$. Максимальное расширение наблюдается вдоль оси a , т.е. перпендикулярно плоскости предпочтительной ориентировки изолированных борокислородных треугольников в плоскости bc . На зависимостях параметров элементарной ячейки от температуры примерно с 500°C наблюдается изгиб, предположительно связанный с началом перераспределения катионов по позициям.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (№ 0097-2019-0013, ИХС РАН) и проекта Российского Фонда Фундаментальных Исследований (№ 18-29-12106 МК). Рентгенографические исследования были проведены в ресурсном центре СПбГУ “Рентгенодифракционные методы исследования”. Авторы признательны к. г.-м. н., доценту М.Г. Кржижановской за терморентгенографическую съемку.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Khamaganova T.N.* Structural specific features and properties of alkaline-earth and rare-earth metal borates // Russian Chemical Bulletin. 2017. 66(2). P. 187–200.
2. *Huang X.* Solid-state lighting: red phosphor converts white LEDs // Nat. Photonics. 2014. 8. P. 748.
3. *Mondal K., Singh D.K., Manam J.* Spectroscopic behavior, thermal stability and temperature sensitivity of $\text{Ca}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ red emitting phosphor for solid state lighting application // J. Alloy. Comp. 2018. 761. P. 41–51.
4. *Блукманов А.А.* Кристаллы квантовой и нелинейной оптики. М.: Мисис. 2000. 432 с.
5. *Filatov S.K., Biryukov Y.P., Bubnova R.S., Shablinskii A.P.* The novel borate $\text{Lu}_5\text{Ba}_6\text{B}_9\text{O}_{27}$ with a new structure type: synthesis, disordered crystal structure and negative linear thermal expansion // Acta Cryst. 2019. B75. P. 697–703.
6. *Biryukov Y.P., Bubnova R.S., Krzhizhanovskaya M.G., Filatov S.K.* Structure refinement and thermal properties of novel cubic borate $\text{Lu}_2\text{Ba}_3\text{B}_6\text{O}_{15}$ // Mat. Chem. Phys. 2019. 229. P. 355–361.
7. *Kolesnikov I.E., Bubnova R.S., Povolotskiy A.V., Biryukov Y.P., Povolotckaia A.V., Shorets O.Yu., Filatov S.K.* Europium-activated phosphor $\text{Ba}_3\text{Lu}_2\text{B}_6\text{O}_{15}$: influence of isomorphous substitution on photoluminescence properties // Ceramics International. 2021. 47(6). P. 8030–8034.
8. *Chen X., Zhao L., Chang X., Xiao W.* Syntheses, crystal structures, vibrational spectra, and luminescent properties of $\text{M}_3\text{Eu}_2(\text{BO}_3)_4$ ($\text{M} = \text{Ba}, \text{Sr}$) // J. Solid State Chemistry. 2020. 283. P. 121163.
9. *Cong R., Zhou Z., Li Q., Sun J., Lin J., Yang T.* Approaching the structure of $\text{REBaB}_9\text{O}_{16}$ ($\text{RE} = \text{rare earth}$) by characterizations of its new analogue $\text{Ba}_6\text{Bi}_9\text{B}_7\text{O}_{138}$ // J. Materials Chemistry. 2015. P. 1–7.
10. *Pan J., Lin Z., Hu Z., Zhang L., Wang G.* Crystal growth and spectral properties of $\text{Yb}^{3+}:\text{Sr}_3\text{La}_2(\text{BO}_3)_4$ crystal // Optical Materials. 2006. 12. P. 250–254.
11. *Zhang Y., Lin Z., Hu Z., Wang G.* Growth and spectroscopic properties of Nd^{3+} -doped $\text{Sr}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ crystal // J. Solid State Chemistry. 2004. 177. P. 3183–3186.
12. *He L., Wang Y.* Synthesis of $\text{Sr}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Eu}^{3+}$ and its photoluminescence under UV and VUV excitation // J. Alloys and Compounds. 2007. 431. P. 226–229.
13. *Mill B.V., Tkachuk A.M., Belokoneva E.L., Ershova G.I., Mironov D.I., Razumova I.K.* Spectroscopic studies of $\text{Ln}_2\text{Ca}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{La}, \text{Gd}$) crystals // J. Alloys and Compounds. 1998. P. 291–294.

14. Tu C., Wang Y., You Z., Li J., Zhu Z., Wu B. The growth and spectroscopic characteristics of $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Er}^{3+}$ laser crystal // *J. Crystal Growth*. 2004. 260. P. 410–413.
15. Bubnova R.S., Firsova V.A., Volkov S.N., Filatov S.K. RietveldToTensor: Program for Processing Powder X-Ray Diffraction Data under Variable Conditions // *Glass Physics and Chemistry*. 44 (1). P. 33–40.
16. Momma K., Izumi F. VESTA 3 for Three-Dimensional Visualization of Crystal, Volumetric and Morphology Data // *J. Applied Crystallography*. 2011. 44. P. 1272–1276.
17. Volkov S.N., Bubnova R.S., Filatov S.K. Synthesis, crystal structure and thermal expansion of a novel borate, $\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$ // *Z. Kristallogr.* 2013. 228. P. 436–443.
18. Reuther C. Dis. Doctor rerum naturalis, Technischen Universitat Bergakademie, Freiberg. 2013.
19. Shablinskii A.P., Bubnova R.S., Kolesnikov I.E. Novel $\text{Sr}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Eu}^{3+}$ red phosphor: Synthesis, crystal structure, luminescent and thermal properties // *Solid State Sciences*. 2017. P. 1–22.
20. Kosyl K.M., Paszkowicz W., Shekhovtsov A.N., Kosmyna M.B., Antonowicz J., Olczak A., Fitch A.N. Variation of cation distribution with temperature and its consequences on thermal expansion for $\text{Ca}_3\text{Eu}_2(\text{BO}_3)_4$ // *Acta Cryst.* 2020. 76. P. 554–562.
21. Бубнова Р.С., Филатов С.К. Высокотемпературная кристаллохимия боратов и боросиликатов. СПб Наука. 2008. 760 с.