
КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ ТВЕРДОГО РАСТВОРА $\text{Sr}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Bi}_2(\text{VO}_3)_4$

© 2022 г. А. П. Шаблинский^{1, 2, *}, Р. С. Бубнова¹, С. К. Филатов³

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

²Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет “ЛЭТИ”
им. В.И. Ульянова (Ленина), ул. Профессора Попова, 5, Санкт-Петербург, 197022 Россия

³Санкт-Петербургский государственный университет, ИНоЗ, каф. кристаллографии,
Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: shablinskii.andrey@mail.ru

Поступила в редакцию 15.07.22 г.

После доработки 01.08.22 г.

Принята к публикации 05.08.22 г.

В работе представлены результаты синтеза, уточнения кристаллической структуры и исследования термического расширения твердого раствора $\text{Sr}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Bi}_2(\text{VO}_3)_4$. Термическое расширение сопоставлено с кристаллическим строением.

Ключевые слова: бораты, разупорядочение, кристаллическая структура, термическое расширение, твердый раствор

DOI: 10.31857/S0132665122600467

ВВЕДЕНИЕ

Щелочноземельные бораты являются перспективными соединениями, которые могут применяться в качестве матриц для фотолюминофоров при активировании их ионами редкоземельных элементов [1]. Подобные фотолюминофоры нужны для создания белоизлучающих светодиодов и лазерных материалов. Также Bi-содержащие бораты потенциально являются перспективными нелинейно-оптическими материалами за счет наличия в их структуре борокислородных радикалов и катионов Bi^{3+} , обладающих неподеленной электронной парой.

Семейство боратов $A_3\text{REE}_2(\text{VO}_3)_4$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; $\text{REE} = \text{Y}, \text{Bi}, \text{Ln}$), впервые обнаруженное в 1971 году [2], является перспективным для матриц фотолюминофоров и лазерных материалов [3–8]. Среди соединений этого семейства известен красноизлучающий фотолюминофор $\text{Ba}_3\text{Eu}_2(\text{VO}_3)_4$ [3] с квантовым выходом больше 90%, поэтому исследование боратов этого семейства весьма актуально. Авторами настоящей работы обнаружены два новых соединения данного семейства $\text{Sr}_3\text{Bi}_2(\text{VO}_3)_4$ [9] и $\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{VO}_3)_4$ [10], которые также были активированы ионами Eu^{3+} и исследованы в качестве красноизлучающих фотолюминофоров [9, 11]. В последнее время нами было исследовано шесть фотолюминофоров из класса боратов: $\text{Sr}_3\text{Bi}_2(\text{VO}_3)_4:\text{Eu}^{3+}$, $\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{VO}_3)_4:\text{Eu}^{3+}$, $\text{CaBi}_2\text{B}_4\text{O}_{10}:\text{Eu}^{3+}$ [12], $\text{Ba}_3\text{Lu}_2\text{B}_6\text{O}_{15}:\text{Eu}^{3+}$ [13], $\text{BaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ [14], $\text{Ba}_6\text{Lu}_5\text{B}_9\text{O}_{27}:\text{Eu}^{3+}$ [15, 16].

В данной работе впервые расшифрована и уточнена кристаллическая структура и исследовано термическое расширение твердого раствора $\text{Sr}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Bi}_2(\text{VO}_3)_4$, промежу-

точного между двумя известными фотолуминофорами $\text{Sr}_3\text{Bi}_2(\text{VO}_3)_4$ и $\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{VO}_3)_4$. Проанализировано, как особенности кристаллического строения твердого раствора могут влиять на фотолуминесценцию. Рассчитаны коэффициенты термического расширения твердого раствора $\text{Sr}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Bi}_2(\text{VO}_3)_4$, построена характеристическая поверхность тензора термического расширения и приведена его структурная трактовка.

ЭСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез. Новый твердый раствор $\text{Sr}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Bi}_2(\text{VO}_3)_4$ был получен методом кристаллизации из расплава. В качестве реактивов использовались BaCO_3 , SrCO_3 , Bi_2O_3 и H_3BO_3 , все “ос. ч.”. Просушенные реагенты смешивались в стехиометрическом соотношении. Полученную смесь перетирали в агатовой ступки в течение 1 ч, после чего происходил отжиг в муфельной печи при температуре $600^\circ\text{C}/3$ ч. Шихта прессовалась в таблетки (диаметр 10 мм) при давлении 80 бар, и затем выдерживалась при температуре 1200°C в течение 15 мин, после чего образец охлаждался с печью.

Порошковая рентгенография была проведена на дифрактометре Bruker AXS D2 Phaser с монохроматизированным излучением $\text{CuK}_{\alpha 1+\alpha 2}$ ($2\theta = 5^\circ\text{--}60^\circ$, шаг 0.02° , экспозиция 1 с). Образцы содержали в основном кристаллическую фазу $\text{Sr}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Bi}_2(\text{VO}_3)_4$, а также аморфную фазу.

Рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре Bruker “Карра APEX DUO” с использованием монохроматизированного MoK_α излучения. Параметры элементарной ячейки уточняли методом наименьших квадратов. Массив интенсивностей был проинтегрирован, затем вводились поправки на фактор Лоренца, поляризацию и фоновое излучение с использованием программ APEX и XPREP. Поправка на поглощение введена в программе SADABS. Структура решена методом изменения знака заряда (charge flipping) и уточнены в программе Jana 2006 [17]. Кристаллографические данные и условия эксперимента приведены в табл. 1, координаты атомов и изотропные/эквивалентные параметры атомных смещений – в табл. 2, анизотропные параметры атомных смещений – в табл. 3, избранные длины связей – в табл. 4. В результате уточнения химической формулы по данным рентгеноструктурного анализа было выявлено небольшое отклонение от стехиометрии и формула данного соединения $\text{Sr}_{1.35}\text{Ba}_{1.65}\text{Bi}_2(\text{VO}_3)_4$. Значения валентных усилий были рассчитаны по эмпирическим параметрам взятым из работы [18].

Порошковая терморентгенография проводилась в атмосфере воздуха на дифрактометре Rigaku Ultima IV (CuK_α -излучение, $2\theta = 10^\circ\text{--}50^\circ$, шаг 0.02°). Проба подготовлена осаждением из гептановой суспензии на Pt–Rh подложку. Температурный интервал составлял $25\text{--}800^\circ\text{C}$ с шагом 25°C . Параметры элементарной ячейки при каждой температуре рассчитаны в программе Toras. Фигуры коэффициентов термического расширения построены с помощью программы Theta To Tensor [19].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кристаллическая структура. Структура твердого раствора $\text{Sr}_{1.35}\text{Ba}_{1.65}\text{Bi}_2(\text{VO}_3)_4$ уточнена в центросимметричной пространственной группе $Pnma$, хотя ранее бораты этого семейства с формулой $\text{Sr}_3\text{Ln}_2(\text{VO}_3)_4$ уточнялись в нецентросимметричной пространственной группе $Pna2_1$ в работах [2, 20–23]. Следует заметить, что в работах [24, 25] структуры ряда $\text{Sr}_3\text{Ln}_2(\text{VO}_3)_4$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Ho}, \text{Er}$) были уточнены в пространственной группе $Pnma$. Попытки уточнить структуру нового твердого раствора в нецентросимметричной группе $Pna2_1$ не были успешными.

Структура твердого раствора сложена изолированными треугольниками VO_3 , имеются три катионные позиции M1, M2 и M3 (рис. 1), но они отличаются от позиций ка-

Таблица 1. Кристаллографические данные и условия эксперимента для твердого раствора $\text{Sr}_{1.35}\text{Ba}_{1.65}\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$

Химическая формула	$\text{Sr}_{1.35}\text{Ba}_{1.65}\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$
<i>M</i> _r	973.01
Сингония, пр.	Ромбическая, <i>Rnma</i>
Температура (К)	293
<i>a</i> , Å	7.7649 (4)
<i>b</i> , Å	16.8365 (10)
<i>c</i> , Å	8.8317 (6)
<i>V</i> , Å ³	1154.60 (13)
<i>Z</i>	4
Излучение	Mo <i>K</i> _α
μ (мм ⁻¹)	44.45
Размер кристалла (мм)	0.05 × 0.08 × 0.04
<i>D</i> _{расч} (г/см ³)	5.697
Дифрактометр	Bruker “Карпа APEX DUO”
Измеренные, независимые и наблюдаемые [<i>I</i> > 3σ(<i>I</i>)] рефлексы	11228, 1341, 894
<i>R</i> _{int}	0.0957
(sinθ/λ) _{max} (Å ⁻¹)	0.646
<i>R</i> [<i>F</i> 2 > 2σ(<i>F</i> 2)], <i>wR</i> (<i>F</i> 2), <i>S</i>	0.059, 0.070, 2.13
Независимые рефлексы	1341
Уточняемые параметры	93
(Δ/σ) _{max}	0.049
Весовая схема	1/(σ ² (<i>F</i>) + 0.0001 <i>F</i> ²)
<i>h</i>	−10 → 10
<i>k</i>	−21 → 21
<i>l</i>	−11 → 11

Таблица 2. Координаты атомов, изотропные/эквивалентные параметры атомных смещений (Å²) и заселенности атомных позиций в новом твердом растворе $\text{Sr}_{1.35}\text{Ba}_{1.65}\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$

Атом		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{iso} */ <i>U</i> _{eq}	SOF
Bi1 (<i>M1</i>)	8d	0.0154(4)	0.9130(2)	0.1604(3)	0.0310(9)	0.587**
Sr1 (<i>M1</i>)	8d	0.0177(7)	0.9146(3)	0.1902(6)	0.029(2)*	0.413**
Ba2 (<i>M2</i>)	8d	0.6850(1)	0.87365(6)	0.8407(1)	0.0401	1
Bi3 (<i>M3</i>)	8d	0.3205(2)	0.7374(1)	0.0273(2)	0.0267(5)	0.412(2)
Sr3 (<i>M3</i>)	8d	0.312(3)	0.780(2)	0.031(3)	0.0267(5)*	0.088(2)
O1	4c	0.380(2)	0.25	0.751(2)	0.034(6)*	1
O2	8d	0.544(2)	0.6791(6)	0.570(1)	0.030(4)	1
O3	8d	0.252(2)	0.6806(7)	0.276(2)	0.049(5)	1

тионов в сходной структуре $\text{Sr}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$ [9] заселенностью и расщеплением двух из них (*M1* и *M2*). В позициях *M1* и *M3* распределены атомы Bi и Sr, позицию *M2* занимают только атомы Ba. Позиция *M1* расщеплена на четыре подпозиции: две висмутовые и две стронциевые, *M3* расщеплена на две подпозиции: висмутовую и стронциевую (рис. 2). Величина расщепления в каждом случае составляет ~0.5 Å.

Таблица 3. Анизотропные параметры атомных смещений (\AA^2) для твердого раствора $\text{Sr}_{1.35}\text{Ba}_{1.65}\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$

Атом	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Ba2	0.0368(6)	0.0287(5)	0.0550(9)	-0.0074(4)	0.0034(6)	-0.0052(5)
O1	0.033(10)	0.052(10)	0.017(10)	0.00000	0.008(8)	0.00000
O2	0.036(7)	0.022(5)	0.033(7)	0.005(4)	-0.003(6)	-0.008(5)
O3	0.041(8)	0.029(7)	0.078(12)	-0.002(6)	-0.013(8)	0.000(6)
O4	0.047(13)	0.100(16)	0.019(11)	0.00000	-0.001(10)	0.00000
O5	0.019(6)	0.028(6)	0.128(16)	0.004(5)	0.001(7)	0.002(7)
O6	0.23(3)	0.072(13)	0.054(13)	-0.043(15)	0.020(15)	0.007(10)
O7	0.064(12)	0.073(11)	0.24(3)	-0.012(10)	-0.038(16)	0.024(15)

Таблица 4. Избранные длины связей (\AA) и баланс валентности для $\text{Sr}_{1.35}\text{Ba}_{1.65}\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$

Связь	Длина, \AA	BV	Связь	Длина, \AA	BV
Bi3—O7	2.31(2)	0.460	Sr3—O7	2.05(3)	0.106
Bi3—O4	2.43(2)	0.332	Sr3—O3	2.31(3)	0.052
Bi3—O3	2.45(1)	0.315	Sr3—O2	2.38(3)	0.043
Bi3—O1	2.49(2)	0.283	Sr3—O4	2.54(3)	0.028
Bi3—O2	2.52(1)	0.261	Sr3—O1	2.58(3)	0.025
Bi3—O3	2.65(1)	0.183	Sr3—O3	2.77(3)	0.015
Bi3—O2	2.71(1)	0.156	Sr3—O2	2.83(3)	0.013
Bi3—O7	2.73(2)	0.148			
$\langle \text{Bi3—O} \rangle_8$	2.54	2.137	$\langle \text{Sr3—O} \rangle_7$	2.49	0.282
Bi2—O5	2.56(1)	0.284	Sr2—O6	2.52(2)	0.337
Bi2—O2	2.58(1)	0.269	Sr2—O3	2.54(2)	0.320
Bi2—O3	2.62(1)	0.241	Sr2—O3	2.63(1)	0.251
Bi2—O3	2.65(1)	0.223	Sr2—O5	2.70(1)	0.207
Bi2—O6	2.67(2)	0.211	Sr2—O7	2.72(3)	0.197
Bi2—O5	2.68(1)	0.205	Sr2—O2	2.80(1)	0.158
Bi2—O7	2.96(3)	0.096	Sr2—O5	2.81(1)	0.154
Bi2—O7	3.11(2)	0.064	Sr2—O7	3.20(2)	0.054
$\langle \text{Bi2—O} \rangle_8$	2.73	0.935	$\langle \text{Sr2—O} \rangle_8$	2.74	1.678
Ba2—O6	2.57(2)	0.463	B1—O1	1.36(3)	1
Ba2—O6	2.61(3)	0.415	B1—O1 \times 2	1.37(2) \times 2	0.97
Ba2—O5	2.62(1)	0.404	$\langle \text{B1—O} \rangle_3$	1.37	2.94
Ba2—O4	2.64(1)	0.383	B2—O4	1.32(3)	1.11
Ba2—O1	2.70(1)	0.326	B2—O3 \times 2	1.37(2) \times 2	0.97
Ba2—O2	2.77(1)	0.270	$\langle \text{B2—O} \rangle_3$	1.35	3.05
Ba2—O7	2.88(2)	0.200	B3—O5	1.28(3)	1.24
Ba2—O2	3.02(1)	0.137	B3—O6	1.33(2)	1.08
$\langle \text{Ba2—O} \rangle_8$	2.73	2.60	B3—O7	1.40(3)	0.90
			$\langle \text{B2—O} \rangle_3$	1.34	3.22

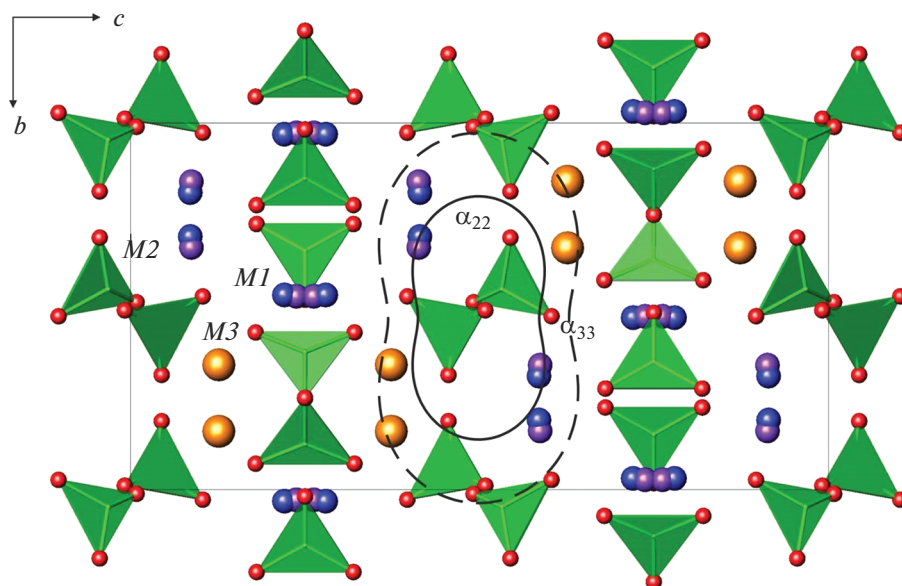


Рис. 1. Кристаллическая структура $\text{Sr}_{1.35}\text{Ba}_{1.65}\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$. Сплошными линиями обозначено сечение тензора термического расширения при комнатной температуре, а штриховыми при 700°C .

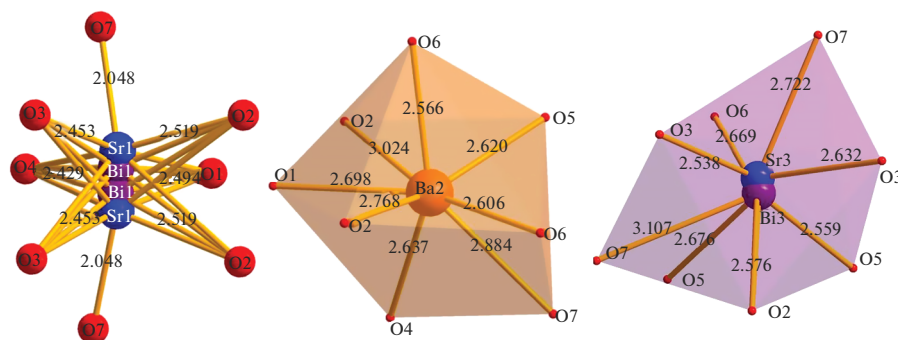


Рис. 2. Полиэдры $M1O_8$, $M2O_8$ и $M3O_8$ в кристаллической структуре твердого раствора $\text{Sr}_{1.35}\text{Ba}_{1.65}\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$.

Полиэдры $M1$ и $M3$ представлены асимметричными семивершинниками и восьми-вершинниками, их резкая асимметрия свидетельствует о наличии у Bi^{3+} неподеленной стереоактивной электронной пары. Для позиции $M2$ выделен более характерный для атома Ba изометричный восьмивершинный полиэдр (рис. 2).

Анализ заселенности и расщепления позиций $M1$, $M2$ и $M3$ в трех структурах $\text{Sr}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$ [9], $\text{Sr}_{1.35}\text{Ba}_{1.65}\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$ и $\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$ [10] показывает, что структура ряда твердых растворов с увеличением содержания бария становится более упорядоченной. В структуре $\text{Sr}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$ все три позиции разупорядочены, в твердом растворе расщеп-

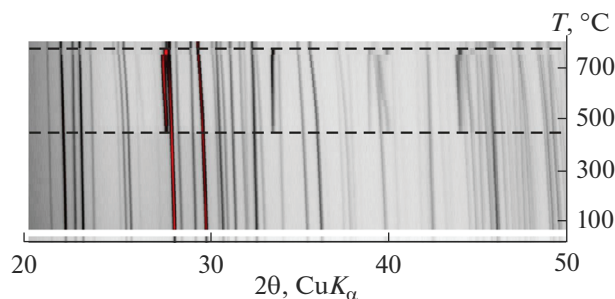


Рис. 3. Термические фазовые превращения в $\text{Sr}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Bi}_2(\text{VO}_3)_4$. Штриховыми линиями обозначены кристаллизация (450°C) и исчезновение пиков фазы примеси $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Bi}_2\text{B}_2\text{O}_7$, $x \approx 0.5$ (750°C).

лены позиции $M1$ и $M3$, а $M2$ заселена только Ва, в $\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{VO}_3)_4$ расщеплены все три позиции согласно данным [10]. Возможная причина такого различия кроется в том, что разница в размерах между кристаллическими ионными радиусами $^{181}\text{Bi}^{3+}$ (1.31 Å) и ^{181}Sr (1.40 Å) меньше, чем между радиусами $^{181}\text{Bi}^{3+}$ и ^{181}Ba (1.56 Å), приведенными в соответствии с [26].

Как было показано для $\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{VO}_3)_4$ [10], все три структуры ($\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{VO}_3)_4$, $\text{Sr}_3\text{Bi}_2(\text{VO}_3)_4$ и $\text{Sr}_{1.35}\text{Ba}_{1.65}\text{Bi}_2(\text{VO}_3)_4$) имеют больший объем, чем тот, который следовало ожидать, если бы вместо атома Вi был редкоземельный элемент. По-видимому, это связано с наличием неподеленной электронной парой неполновалентного катиона Bi^{3+} , которая увеличивает объем структуры.

Результаты порошковой терморентгенографии. Двумерная картина терморентгеновского эксперимента твердого раствора $\text{Sr}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Bi}_2(\text{VO}_3)_4$ представлена на рис. 3. Образец изначально содержал $\text{Sr}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Bi}_2(\text{VO}_3)_4$ и аморфную фазу. До 450°C никаких изменений на дифракционной картине не наблюдается. При температуре, приблизительно равной 450°C , из аморфной фазы начинает кристаллизоваться твердый раствор $(\text{Sr},\text{Ba})\text{Bi}_2\text{B}_2\text{O}_7$. Резкое снижение интенсивности пиков этой фазы происходит при $\sim 750^\circ\text{C}$, после чего происходит плавление этой фазы.

Фаза $(\text{Sr},\text{Ba})\text{Bi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ в стеклообразном состоянии была исследована нами ранее в [27, 28], а в кристаллическом состоянии в [29]. По данным ДСК твердый раствор, $\text{Sr}_{0.50}\text{Ba}_{0.50}\text{Bi}_2\text{B}_2\text{O}_7$, кристаллизуется из стекла при 420°C и плавится при 740°C . Можно предположить, что кристаллизовавшаяся фаза – это твердый раствор $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Bi}_2\text{O}(\text{VO}_3)_2$ с $x \approx 0.5$. То есть изменения химического состава обеих фаз не происходит, или происходит незначительно.

Термическое расширение. На рис. 4 показана зависимость параметров элементарной ячейки от температуры. Зависимость имеет изгиб для разных параметров при температуре $\sim 450^\circ\text{C}$, поэтому параметры решетки были независимо аппроксимированы квадратичной зависимостью в интервалах 25–450 и 450–725 $^\circ\text{C}$, а в интервале 725–800 $^\circ\text{C}$ линейной функцией. Для интервала 20–450 $^\circ\text{C}$ уравнения: $at = 7.7138 + 0.000078t + 0.0000001134t^2$, $bt = 16.6991 + 0.000143t + 0.000000280t^2$, $ct = 8.9151 + 0.0000831t + 0.000000005t^2$. Для 450–725 $^\circ\text{C}$ уравнения: $at = 7.8053 - 0.000314t + 0.0000005275t^2$, $bt = 16.6924 + 0.000289t - 0.000000013t^2$, $ct = 8.9660 - 0.000079t + 0.000000124t^2$. Главные значения коэффициентов термического расширения приведены в табл. 5.

Сопоставление термического расширения с кристаллической структурой. Термическое расширение соединений изоструктурных с данным твердым раствором было изу-

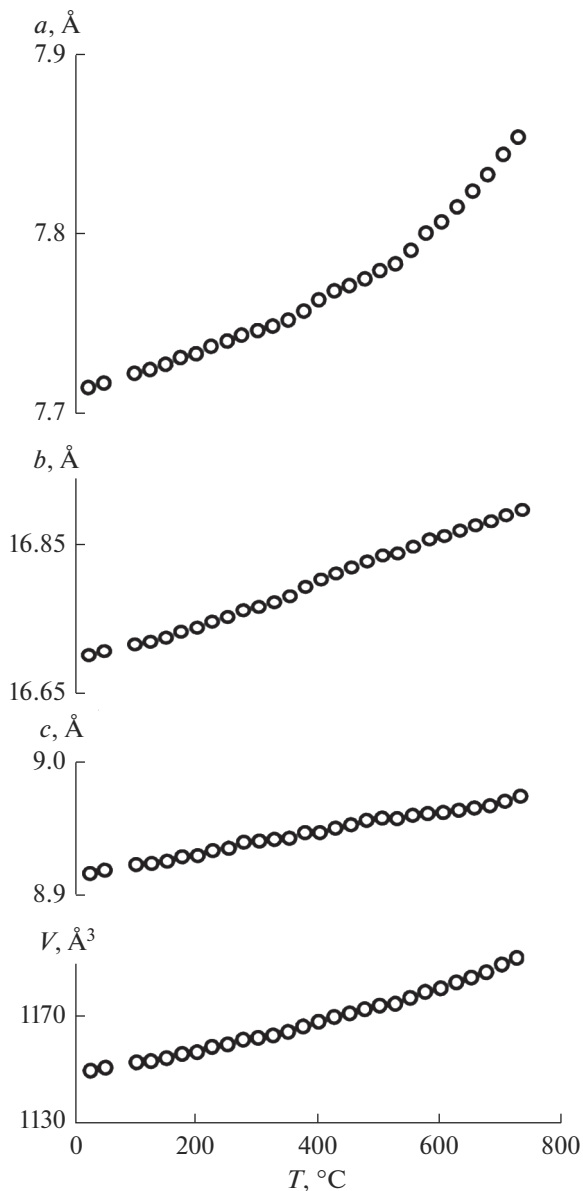


Рис. 4. Зависимости параметров элементарной ячейки твердого раствора $\text{Sr}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Bi}_2(\text{VO}_3)_4$ от температуры.

чено нашей группой в [9, 10, 30], а $\text{Ca}_3\text{Eu}_2(\text{VO}_3)_4$ [31]. В структуре твердого раствора $\text{Sr}_{1.35}\text{Ba}_{1.65}\text{Bi}_2(\text{VO}_3)_4$ позиции $M1$ и $M3$ расщеплены, а позиция $M2$ заселена атомами Ва. Распределение катионов по позициям связано в основном с размерным фактором, т.е. меньшие катионы входят в меньшую позицию, а большие – в большую. С повышением температуры, за счет увеличения параметров атомного смещения, частично стираются различия между катионами, а размер позиций в кристаллической структуре наоборот возрастает, что, как правило, приводит к перераспределению катионов. На

Таблица 5. Главные значения тензора термического расширения (10^{-6} K^{-1}) для фазы $\text{Sr}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Bi}_2(\text{VO}_3)_4$ сопоставленные с $\text{Sr}_3\text{Bi}_2(\text{VO}_3)_4$ и $\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{VO}_3)_4$ при разных температурах

Температура, °C	0	300	500	600	700
$\text{Sr}_3\text{Bi}_2(\text{VO}_3)_4$ [9]					
αa	14(1)	17.1(2)	19(1)	35.7(3)	46(1)
αb	12(1)	19.7(3)	25(1)	28.0(3)	28(1)
αc	7(1)	9.0(2)	10(1)	-4(1)	-7(2)
αV	37(1)	46(1)	54(1)	59(1)	68(2)
$\text{Sr}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Bi}_2(\text{VO}_3)_4$					
αa	3(1)	19.6(5)	30.4(5)	35.6(6)	40.9(9)
αb	19(1)	17.2(5)	16.2(4)	15.8(6)	15.3(9)
αc	9.3(1)	9.6(3)	5.0(1)	7.7(4)	10(1)
αV	31(2)	46.4(7)	52(1)	59.1(1)	67(2)
$\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{VO}_3)_4$ [10]					
αa	16	25	30	32	
αb	11	10	10	7	
αc	11	12	12	-2	
αV	38	47	52	37	

зависимостях параметров элементарной ячейки от температуры (рис. 4), при $\sim 450^\circ\text{C}$ видны перегибы, или особые точки. Структурную природу появления таких точек впервые описал Г.Б. Бокий [32], связав их с перераспределением катионов по позициям с температурой. Стоит отметить, что при температуре 450°C происходит также кристаллизация фазы $(\text{Sr},\text{Ba})\text{Bi}_2\text{V}_2\text{O}_7$, что может влиять на характер термического расширения.

Изменение характера термического расширения может быть также обусловлено возрастанием анизотропии колебаний атомов с температурой. Резкая анизотропия термического расширения объясняется предпочтительной ориентировкой борокислородных треугольников в кристаллической структуре [33]. В структуре предпочтительная ориентировка борокислородных треугольников близка по ориентировке к плоскости cb . В этой плоскости термическое расширение минимально, а по нормали к ней максимально (рис. 1). Это согласуется с принципами высокотемпературной кристаллохимии боратов, которые изложены в работах [33, 34]. Возможно также, что возрастание анизотропии колебаний приводит к сдвигам треугольников VO_3 и преимущественно более параллельной ориентировке относительно плоскости cb .

Нельзя исключать и одновременного воздействия этих факторов: перераспределения атомов по позициям $M1$, $M2$ и $M3$ и резкого возрастания теплового движения атомов в треугольниках VO_3 , что может приводить к резкой перестройке структуры. Нельзя забывать также о возможном незначительном изменении соотношения $\text{Sr}-\text{Ba}$ в фазе $(\text{Sr},\text{Ba})_3\text{Bi}_2(\text{VO}_3)_4$ в результате кристаллизации $(\text{Sr},\text{Ba})\text{Bi}_2\text{V}_2\text{O}_7$ из аморфной фазы.

Структура имеет ряд преимуществ в качестве матрицы для фотолуминофора, поскольку позиция $M2$ полностью заселена атомами Ba . При активировании матрицы редкоземельным ионом, ион-активатор скорее всего не будет входить в позицию $M2$, занятую только Ba , в результате чего концентрационное тушение, которое и так составляет для $\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{VO}_3)_4:\text{Eu}^{3+}$ 50 ат. % может быть еще увеличено за счет большего расстояния между центрами фотолуминесценции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе расшифрована и уточнена кристаллическая структура и изучено термическое расширение твердого раствора $\text{Sr}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$. Резкая анизотропия термического расширения объясняется предпочтительной ориентировкой борокислородных треугольников в кристаллической структуре. В структуре плоскость борокислородных треугольников близка по ориентировке к плоскости bc . В этой плоскости термическое расширение минимально, а по нормали к ней максимально. За счет распределения катионов по позициям, структура твердого раствора имеет ряд преимуществ в качестве матрицы для фотолюминофора. Поскольку позиция $M2$ полностью заселена атомами Ba, то в нее вряд ли будет входить ион активатор, в результате чего концентрационное тушение может быть увеличено за счет большего расстояния между центрами фотолюминесценции.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (№ 0081-2022-0002, ИХС РАН), и при поддержке гранта президента для молодых кандидатов наук МК-2724.2021.1.3 и гранта РФФИ 22-13-00317. Рентгено-графические 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. V. 66(2). P. 187–200.
2. *Палкина К.К., Кузнецов В.Г., Джурицкий Б.Ф., Моруга Л.Г.* Результаты рентгеновской дифракции и пространственная группа смешанных боратов $\text{Pr}_2\text{Sr}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{Gd}_2\text{Sr}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{La}_2\text{Ba}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{La}_2\text{Sr}_3(\text{BO}_3)_4$ // Журнал неорганической химии. 1972. V. 17. С. 341–343.
3. *Chen X., Zhao L., Chang X., Xiao W.* Syntheses, crystal structures, vibrational spectra, and luminescent properties of $M_3\text{Eu}_2(\text{BO}_3)_4$ ($M = \text{Ba}, \text{Sr}$) // J. Solid State Chemistry. 2020. V. 283. 121163.
4. *Cong R., Zhou Z., Li Q., Sun J., Lin J., Yang T.* Approaching the structure of $RE\text{BaB}_9\text{O}_{16}$ ($RE = \text{rare earth}$) by characterizations of its new analogue $\text{Ba}_6\text{Bi}_9\text{B}_{79}\text{O}_{138}$ // J. Materials Chemistry. 2015. P. 1–7.
5. *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. V. 12. P. 250–254.
6. *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. V. 177. P. 3183–3186.
7. *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. V. 431. P. 226–229.
8. *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.
9. *Shablinskii A.P., Bubnova R.S., Kolesnikov I.E., Krzhizhanovskaya M.G., Povolotskiy A.V., Ugolkov V.L., Filatov S.K.* 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. V. 70. P. 93–100.
10. *Volkov S.N., Bubnova R.S., Filatov S.K., Krivovichev S.V.* Synthesis, crystal structure and thermal expansion of a novel borate, $\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$ // Zeitschrift für Kristallographie. 2013. V. 228. P. 436–443.
11. *Shablinskii A.P., Kolesnikov I.E., Bubnova R.S., Povolotskiy A.V., Lähderanta E., Filatov S.K.* A novel thermally stable $\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Eu}^{3+}$ red phosphor for solid state lighting application // Journal of Luminescence. 2019. V. 216. 116714.
12. *Shablinskii A.P., Povolotskiy A.V., Yuriev A.A., Bubnova R.S., Kolesnikov I.E., Filatov S.K.* Novel $\text{Ca-Bi}_2\text{B}_4\text{O}_{10}:\text{Eu}^{3+}$ red phosphor: Synthesis, crystal structure, luminescence and thermal expansion // Solid State Sciences. 2020. V. 106. 106280.
13. *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. V. 47(6). 8030–8034.

14. *Shablinskii A.P., Povolotskiy A.V., Kolesnikov I.E., Biryukov Y.P., Bubnova R.S., Avdontceva M.S., Demina S.V., Filatov S.K.* Novel red-emitting color-tunable phosphors $\text{BaBi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{B}_2\text{O}_7$ ($x = 0-0.40$): Study of the crystal structure and luminescence // *Journal of Solid State Chemistry*. 2022. V. 307. 122837.
15. *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 Crystallographica Section B structural science, crystal engineering and materials*. 2019. V. B75. P. 697–703.
16. *Bubnova R.S., Povolotskiy A.V., Biryukov Y.P., Kolesnikov I.E., Volkov S.N., Filatov S.K.* Cation sites occupation and luminescence of novel red-emitting phosphors $\text{Ba}_6(\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x)_5\text{B}_9\text{O}_{27}$ ($x = 0.02-0.2$) // *Ceramics International*. 2022. V. 48(11). P. 15966–15974.
17. *Petricek V., Dusek M., Palatinus L.* (2006) Jana2006. The Crystallographic Computing System. Institute of Physics, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague.
18. *Brown I.D., Altermatt D.* (1985) Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the Inorganic Crystal Structure Database // *Acta Crystallographica*. 1985. V. 41. P. 244–247.
19. *Бубнова Р.С., Фирсова В.А., Филатов С.К.* Программа определения тензора термического расширения и графическое представление его характеристической поверхности (Theta to Tensor TTT) // *Физика и химия стекла*. 2013. Т. 39. № 3. С. 505–509.
20. *Палкина К.К., Кузнецов В.Г., Моруга Л.Г.* Кристаллическая структура $\text{Pr}_2\text{Sr}_3(\text{BO}_3)_4$ // *Журнал неорганической химии*. 1973. Т. 14. С. 988–992.
21. *Абдулаев Г.К., Мамедов Х.С.* Кристаллическая структура $\text{Nd}_2\text{Sr}_3(\text{BO}_3)_4$ // *Журнал неорганической химии*. 1974. Т. 15. С. 145–147.
22. *Абдулаев Г.К., Мамедов Х.С., Амиров С.Т.* Кристаллические структуры редкоземельных боратов стронция // *Кристаллография*. 1973. Т. 18. С. 675–677.
23. *Zhang Y., Li Y.* Red photoluminescence and crystal structure of $\text{Sr}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ // *Journal of Alloys and Compounds*. 2004. V. 384. P. 88–92.
24. *Reuther C.* Dis. Doctor rerum naturalis, Technischen Universitat Bergakademie, Freiberg, 2013.
25. *Нёппе Н.А., Казмиерцзак К., Грумбт С., Шиндлер Л., Шелленберг И., Пёттген Р.* The Oxonitridoborate $\text{Eu}_5(\text{BO}_{2.51(7)}\text{N}_{0.49(7)})_4$ and the Mixed-Valent Borates $\text{Sr}_3\text{Ln}_2(\text{BO}_3)_4$ ($\text{Ln} = \text{Ho}, \text{Er}$) // *European Journal of Inorganic Chemistry* // 2013. V. 31. P. 5443–5449.
26. *Shannon R.D.* Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides // *Acta Crystallographica*. 1976. A32. P. 751–767.
27. *Шаблинский А.П., Дроздова И.А., Волков С.Н., Кржижановская М.Г., Бубнова Р.С.* Получение и исследование стеклокерамики в системе $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Bi}_2\text{V}_2\text{O}_7$ // *Физика и химия стекла*. 2012. Т. 38. № 6. С. 886–889.
28. *Шаблинский А.П., Поволоцкий А.В., Дроздова И.А., Колесников И.Е., Бубнова Р.С.* Новые люминесцентные стекломатериалы $\text{BaBi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{B}_2\text{O}_7$ // *Физика и химия стекла*. 2019. 45. № 1. С. 85–91.
29. *Бубнова Р.С., Шаблинский А.П., Волков С.Н., Филатов С.К., Кржижановская М.Г., Уголков В.Л.* Кристаллические структуры и термическое расширение твердых растворов $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Bi}_2\text{V}_2\text{O}_7$ // *Физика и химия стекла*. 2016. Т. 42. №4. С. 469–482.
30. *Демина С.В., Шаблинский А.П., Бубнова Р.С., Филатов С.К.* Термическое расширение бората $\text{Ba}_3\text{Eu}_2(\text{BO}_3)_4$ // *Физика и химия стекла*. 2022. Т. 48. № 3. С. 381–386.
31. *Kosyl K.M., Paszkowicz W., Minikayev R., Shekhovtsov A.N., Kosmyna M.B., Chrunik M., Fitch A.N.* Site-occupancy scheme in disordered $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$: a dependence on rare-earth (RE) ionic radius // *Acta Crystallographica Section B Structural Science, Crystal Engineering and Materials*. 2021. V. 77(3). P. 339–346.
32. *Бокий Г.Б.* Учение о дальтонидах и бертолидах в свете атомной теории структуры кристаллов // *Журнал неорганической химии*. 1956. Т. 1. № 6. С. 1150–1161.
33. *Bubnova R.S., Filatov S.K.* High-temperature borate crystal chemistry // *Zeitschrift für Kristallographie*. 2013. V. 228. P. 395–428.
34. *Бубнова Р.С., Филатов С.К.* Высокотемпературная кристаллохимия боратов и боросиликатов. СПб Наука. 2008. 760 с.