

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ТВЕРДОГО РАСТВОРА $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Bi}_2\text{O}(\text{BO}_3)_2$ © 2023 г. А. П. Шаблинский^{1, 2, *}, С. Н. Волков^{1, 3}, Р. С. Бубнова^{1, 2}, 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 Россия³Лаборатория Арктической минералогии и материаловедения, ФИЦ “Кольский научный
центр РАН”, ул. Ферсмана, 14, Апатиты, Мурманская обл., 184209 Россия

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

Поступила в редакцию 04.08.2023 г.

После доработки 06.08.2023 г.

Принята к публикации 07.08.2023 г.

В статье представлены результаты расшифровки и уточнения кристаллической структуры твердого раствора $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Bi}_2\text{O}(\text{BO}_3)_2$. Уточнено распределение катионов по позициям, которое показало, что Sr входит в наименьшие позиции M3 и M1, Ba входит в позиции M1 и M2, а Bi во все три крупные катионные позиции. Проведено сопоставление кристаллической структуры $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Bi}_2\text{O}(\text{BO}_3)_2$ с конечными членами ряда твердых растворов $\text{SrBi}_2\text{O}(\text{BO}_3)_2$ и $\text{BaBi}_2\text{O}(\text{BO}_3)_2$.

Ключевые слова: бораты, твердый раствор, кристаллическая структура, разупорядочение, оксобораты

DOI: 10.31857/S0132665123600553, EDN: ERTBWI

ВВЕДЕНИЕ

Твердотельные источники освещения играют важную роль в повседневной жизни, например, светодиоды белого свечения (wLED) являются наиболее популярными источниками освещения благодаря сочетанию уникальных свойств, таких как хороший индекс цветопередачи, высокая эффективность люминесценции, длительный срок службы, энергосбережение и экологичность [1–3]. Одними из наиболее востребованных материалов для фотолюминесценции и лазерных приложений являются бораты.

Бораты с формулой $\text{ABi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$), сходные по своей кристаллической структуре образуют семейство перспективных фотолюминофоров, таких как $\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$, $\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7:\text{Tm}^{3+}$, $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$, $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7:\text{Sm}^{3+}$, Eu^{3+} , $\text{BaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ [4–8].

Кристаллическая структура бората $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ была расшифрована в [9], и кристаллизуется в пространственной группе $P6_3$ ($a = 9.1404(4)$, $c = 13.0808(6)$ Å). Нами была расшифрована кристаллическая структура бората $\text{BaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ($P6_3$, $a = 5.3378(8)$, $c = 13.583(2)$ Å) и исследовано кристаллическое строение и термическое расширение ряда твердых растворов $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Bi}_2\text{B}_2\text{O}_7$. Поскольку в структуре есть атом кислорода, не связанный с бором, а атомы бора имеют треугольную координацию, то эти кристаллохимические особенности можно подчеркнуть записью формулы данных боратов как $\text{SrBi}_2\text{O}(\text{BO}_3)_2$ и $\text{BaBi}_2\text{O}(\text{BO}_3)_2$ [10]. Кристаллическая структура $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ является сверхструктурой по отношению к $\text{BaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$. Было установлено, что при концен-

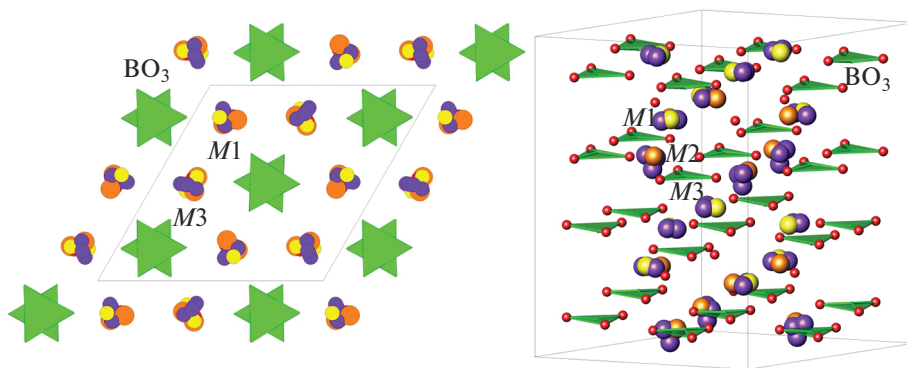


Рис. 1. Кристаллическая структура твердого раствора $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Bi}_2\text{O}(\text{BO}_3)_2$ в проекции ab (слева) и ac (справа). Фиолетовыми шариками обозначены атомы Bi, а оранжевыми, желтыми и красными атомы Ba, Sr и O соответственно.

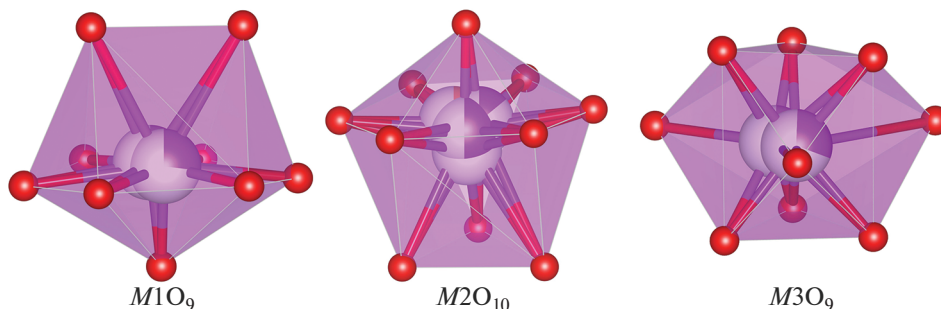


Рис. 2. Полиэдры $M1O_9$, $M2O_{10}$ и $M3O_9$ в кристаллической структуре твердого раствора $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Bi}_2\text{O}(\text{BO}_3)_2$.

трации $x = 0.65$ происходит несмесимость твердых растворов, сопровождающаяся сокращением параметра a элементарной ячейки в $\sqrt{3}$ раз [10]. Стоит отметить, что структура $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ является упорядоченной, а в структуре бората $\text{BaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ крупные катионы Ba и Bi разупорядочены по трем позициям $M1$, $M2$ и $M3$.

В данной работе нами впервые расшифрована и уточнена кристаллическая структура твердого раствора $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Bi}_2\text{O}(\text{BO}_3)_2$, изучено распределение катионов по позициям в кристаллической структуре.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез. Исходными реагентами для синтеза являлись Bi_2O_3 , BaCO_3 , SrCO_3 (все “ос. ч.”) и H_3BO_3 (“х. ч.”). Стехиометричную смесь прессовали в таблетки, а затем расплавляли в Pt тигле при температуре 900°C . Полученный расплав выливали на стальную плиту, а затем кристаллизовали при температуре 500°C в течение 7 ч. Монокристаллы для исследования отбирались под микроскопом МБС-10.

Таблица 1. Кристаллографические данные и условия монокристалльного эксперимента для твердого раствора $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Bi}_2\text{O}(\text{BO}_3)_2$

Химическая формула	$\text{Sr}_{0.50}\text{Ba}_{0.50}\text{Bi}_2\text{B}_2\text{O}_7$
M_r	664.06
Сингония, пр. гр.	Гексагональная, $P6_3$
Температура (K)	293
a, c (Å)	9.1937 (14), 13.299 (3)
V (Å ³)	973.5 (3)
Z	6
Излучение	MoK_α
μ (mm ⁻¹)	61.18
Размер кристалла (мм)	$0.04 \times 0.10 \times 0.06$
Дифрактометр	Bruker Smart APEX II
Измеренные, независимые и наблюдаемые [$I > 2\sigma(I)$] рефлексy	6961, 6961, 3155
R_{int}	0.042
$(\sin \theta / \lambda)_{\text{max}}$ (Å ⁻¹)	0.735
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$, $wR(F^2)$, S	0.054, 0.181, 1.46
Независимые рефлексy	6961
Уточняемые параметры	85

Рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре Bruker Smart APEX II 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. Поправка на поглощение введена в программе SADABS. Структура решена методом изменения знака заряда (charge flipping) и уточнена в программе Jana 2006 [11]. Кристаллографические данные и условия эксперимента приведены в табл. 1, координаты атомов и изотропные/эквивалентные параметры атомных смещений — в табл. 2, избранные длины связей — в табл. 3.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кристаллическая структура. Кристаллическая структура содержит шесть симметрично независимых борокислородных треугольников BO_3 , три позиции для крупных катионов $M1$, $M2$ и $M3$, и одну позицию для атома кислорода несвязанного с бором. Позиция $M1$ расщеплена на Sr, Ba и две Bi подпозиции, позиция $M2$ расщеплена на Ba и три Bi подпозиции, а позиция $M3$ на две Bi и Sr подпозиции. Величина расщепления колеблется от 0.40 до 0.49 Å. Позиции $M1$ и $M2$ координированы восемью и десятью атомами кислорода соответственно, с длинами связей $M1\text{—O}$ от 2.28 до 3.22 Å и длинами связей $M2\text{—O}$ от 2.19 до 3.43 Å. Позиция $M3$ координирована девятью атомами кислорода с длинами связей 1.99–3.33 Å.

Кристаллическая структура состоит из изолированных радикалов BO_3 , расположенных в плоскости ab . Данные борокислородные треугольники связываются по вершинам с полиэдрами $M1\text{O}_{10}$, $M2\text{O}_{10}$ и $M3\text{O}_9$, и формируют слои $\{\text{BaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7\}_\infty$. “Дополнительный” атом кислорода формирует пять связей O—M , и образует O—M полиэдр.

Анализ кристаллической структуры твердого раствора $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Bi}_2\text{O}(\text{BO}_3)_2$ показывает, что она оказывается неожиданно сильно разупорядоченной, особенно по срав-

Таблица 2. Координаты атомов, изотропные/эквивалентные параметры атомных смещений ($\text{\AA}^2$) и заселенности атомных позиций в твердом растворе $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Bi}_2\text{O}(\text{BO}_3)_2$

Атом	x	y	z	U_{eq}	SOF
M3(Bi)	0.2965 (4)	0.3271 (3)	0.4052 (7)	0.0220 (7)	0.27
M3(Sr)	0.3256	0.2946	0.4051	0.0021 (11)	0.23
M3(Bi')	0.0085 (3)	0.6537 (3)	0.4086 (5)	0.0376 (6)	0.50
M1(Bi)	0.3350 (3)	0.0405 (4)	0.2474 (7)	0.0314 (7)	0.30
M1(Bi')	0.3845 (6)	0.0047 (5)	0.2460 (8)	0.0248 (11)	0.15
M1(Ba)	0.2925 (6)	0.9696 (6)	0.2462 (7)	0.0646 (16)	0.28
M1(Sr)	0.3762 (9)	0.0408 (10)	0.2516 (12)	0.0238 (13)	0.27
M2(Bi)	0.3209 (2)	0.9928 (2)	0.5860 (4)	0.0485 (8)	0.50
M2(Ba)	0.3002 (5)	0.3425 (4)	0.0961 (7)	0.0059 (8)	0.22
M2(Bi')	0.3309 (7)	0.3418 (7)	0.0519 (6)	0.0141 (8)	0.14
M2(Bi'')	0.3665 (5)	0.3726 (5)	0.0943 (7)	0.0101 (8)	0.14
O1	0.5187 (9)	0.1854 (9)	0.1106 (11)	0.024 (2)	
O2	0.0065 (11)	0.1513 (11)	0.1131 (13)	0.036 (3)	
O3	0.4819 (9)	0.6703 (11)	0.1229 (11)	0.031 (3)	
O4	0.5240 (14)	0.1842 (14)	0.3996 (15)	0.051 (4)	
O5	0.1454 (13)	0.9952 (15)	0.3869 (15)	0.042 (4)	
O6	0.3314 (16)	-0.1883 (14)	0.3762 (14)	0.050 (4)	
B1	0.6667	0.3333	0.385 (4)	0.047 (10)*	
B2	0.3333	0.6667	0.372 (3)	0.024 (7)*	
B3	0.0000	0.0000	0.371 (3)	0.037 (8)*	
B4	0.6667	0.3333	0.110 (3)	0.016 (5)*	
B5	0.0000	0.0000	0.118 (2)	0.017 (5)*	
B6	0.3333	0.6667	0.132 (3)	0.029 (8)*	
O7	0.3494 (11)	0.3218 (11)	0.2563 (19)	0.070 (3)	

нению со структурой бората $\text{SrBi}_2\text{O}(\text{BO}_3)_2$. Ранее нами предполагалось, что такое сильное разупорядочение происходит только после разрыва смесимости твердых растворов $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Bi}_2\text{O}(\text{BO}_3)_2$ при $x = 0.65$ [10]. Полученные новые данные позволяют предполагать, что и кристаллическая структура $\text{SrBi}_2\text{O}(\text{BO}_3)_2$ возможно не является полностью упорядоченной. Об этом, по всей видимости, может свидетельствовать и баланс валентности, рассчитанный для этой структуры в [9]. Так, на позиции Sr1(M3), заселенной только атомами стронция сходится 2.50 в. е. вместо ожидаемых двух, а на позициях Bi1(M1) и Bi2(M2) сходится 2.39 и 2.29 в. е. вместо ожидаемых трех. Это также частично может быть вызвано присутствием в структуре дополнительного атома кислорода, который как правило завышает валентные усилия сходящиеся на катионе при использовании стандартных эмпирических параметров. Стоит отметить, что кристаллическая структура $\text{SrBi}_2\text{O}(\text{BO}_3)_2$ на сегодняшний момент уточнена только по порошковым данным.

Вместе с тем, предположение о том, что разрыв смесимости твердых растворов и сокращение параметра a элементарной ячейки при замещении Sr на Ba связано с входением Ba в позиции M3 [10], которая является для него наименее пригодной из-за несоответствия ионного радиуса Ba и размера позиции, дополнительно подтверждается новыми данными по уточнению заселенностей позиций в кристаллической

Таблица 3. Избранные длины связей (Å) для $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Bi}_2\text{O}(\text{BO}_3)_2$

Связь	Длина, Å	Связь	Длина, Å
$M3(\text{Bi})-\text{O}7$	2.05 (2)	$M2(\text{Bi}')-\text{O}7$	2.19 (2)
$M3(\text{Bi})-\text{O}5^{\text{i}}$	2.353 (13)	$M2(\text{Bi}')-\text{O}3$	2.421 (10)
$M3(\text{Bi})-\text{O}6^{\text{ii}}$	2.456 (13)	$M2(\text{Bi}')-\text{O}1^{\text{iv}}$	2.430 (10)
$M3(\text{Bi})-\text{O}5^{\text{iii}}$	2.657 (12)	$M2(\text{Bi}')-\text{O}3^{\text{vii}}$	2.609 (10)
$M3(\text{Bi})-\text{O}6^{\text{iv}}$	2.748 (13)	$M2(\text{Bi}')-\text{O}1$	2.715 (9)
$M3(\text{Bi})-\text{O}4$	2.913 (17)	$M2(\text{Bi}')-\text{O}2$	2.902 (10)
$M3(\text{Bi})-\text{O}4$	2.976 (17)	$M2(\text{Bi}')-\text{O}4$	3.01 (2)
$M3(\text{Bi})-\text{O}2$	3.162 (19)	$M2(\text{Bi}')-\text{O}2$	3.043 (11)
$M3(\text{Bi})-\text{O}1$	3.175 (16)	$M2(\text{Bi}')-\text{O}6$	3.33 (2)
$\langle M3(\text{Bi})-\text{O} \rangle_9$	2.72	$M2(\text{Bi}')-\text{O}5$	3.43 (2)
$M3(\text{Sr})-\text{O}7$	1.99 (3)	$\langle M2(\text{Bi}')-\text{O} \rangle_{10}$	2.81
$M3(\text{Sr})-\text{O}5^{\text{iii}}$	2.413 (12)	$M2(\text{Bi})-\text{O}7^{\text{xiii}}$	2.27 (2)
$M3(\text{Sr})-\text{O}4$	2.493 (14)	$M2(\text{Bi})-\text{O}2^{\text{xiii}}$	2.587 (9)
$M3(\text{Sr})-\text{O}5^{\text{i}}$	2.570 (12)	$M2(\text{Bi})-\text{O}1^{\text{xiii}}$	2.629 (9)
$M3(\text{Sr})-\text{O}4^{\text{iv}}$	2.668 (14)	$M2(\text{Bi})-\text{O}2^{\text{xiv}}$	2.637 (10)
$M3(\text{Sr})-\text{O}6^{\text{ii}}$	2.939 (13)	$M2(\text{Bi})-\text{O}1^{\text{xv}}$	2.717 (9)
$M3(\text{Sr})-\text{O}6^{\text{iv}}$	3.017 (13)	$M2(\text{Bi})-\text{O}3^{\text{xvi}}$	2.740 (9)
$M3(\text{Sr})-\text{O}2^{\text{vi}}$	3.148 (16)	$M2(\text{Bi})-\text{O}3$	2.831 (10)
$M3(\text{Sr})-\text{O}3$	3.325 (14)	$M2(\text{Bi})-\text{O}4$	3.073 (18)
$\langle M3(\text{Sr})-\text{O} \rangle_9$	2.73	$M2(\text{Bi})-\text{O}5$	3.11 (2)
$M3(\text{Bi}')-\text{O}7^{\text{vii}}$	2.05 (2)	$M2(\text{Bi})-\text{O}6$	3.275 (19)
$M3(\text{Bi}')-\text{O}4^{\text{ii}}$	2.524 (14)	$\langle M2(\text{Bi})-\text{O} \rangle_{10}$	2.79
$M3(\text{Bi}')-\text{O}6^{\text{ii}}$	2.545 (13)	$M2(\text{Ba})-\text{O}7$	2.21 (2)
$M3(\text{Bi}')-\text{O}6^{\text{viii}}$	2.607 (13)	$M2(\text{Ba})-\text{O}3^{\text{vii}}$	2.334 (9)
$M3(\text{Bi}')-\text{O}5$	2.752 (12)	$M2(\text{Ba})-\text{O}2$	2.385 (10)
$M3(\text{Bi}')-\text{O}4$	2.776 (16)	$M2(\text{Ba})-\text{O}3$	2.639 (10)
$M3(\text{Bi}')-\text{O}1$	3.112 (15)	$M2(\text{Ba})-\text{O}2^{\text{ix}}$	2.793 (10)
$M3(\text{Bi}')-\text{O}2$	3.298 (17)	$M2(\text{Ba})-\text{O}1^{\text{iv}}$	2.953 (9)
$M3(\text{Bi}')-\text{O}3$	3.322 (15)	$M2(\text{Ba})-\text{O}1$	3.010 (9)
$\langle M3(\text{Bi}')-\text{O} \rangle_9$	2.78	$M2(\text{Ba})-\text{O}4$	3.02 (2)
$M1(\text{Bi})-\text{O}2^{\text{ix}}$	2.382 (14)	$M2(\text{Ba})-\text{O}5$	3.23 (3)
$M1(\text{Bi})-\text{O}1$	2.384 (12)	$\langle M2(\text{Ba})-\text{O} \rangle_9$	2.73
$M1(\text{Bi})-\text{O}5^{\text{iii}}$	2.435 (16)	$M2(\text{Bi}')-\text{O}4^{\text{xviii}}$	2.603 (17)
$M1(\text{Bi})-\text{O}7$	2.526 (9)	$M2(\text{Bi}')-\text{O}3^{\text{vii}}$	2.712 (10)
$M1(\text{Bi})-\text{O}4$	2.563 (16)	$M2(\text{Bi}')-\text{O}2$	2.721 (11)
$M1(\text{Bi})-\text{O}3^{\text{x}}$	2.658 (11)	$M2(\text{Bi}')-\text{O}7$	2.74 (3)
$M1(\text{Bi})-\text{O}6$	2.700 (13)	$M2(\text{Bi}')-\text{O}1$	2.797 (13)
$M1(\text{Bi})-\text{O}7$	3.218 (8)	$M2(\text{Bi}')-\text{O}1$	2.799 (19)
$\langle M1(\text{Bi})-\text{O} \rangle_8$	2.42	$M2(\text{Bi}')-\text{O}1$	2.853 (14)
$M1(\text{Bi}')-\text{O}3^{\text{x}}$	2.278 (13)	$M2(\text{Bi}')-\text{O}2$	2.892 (12)
$M1(\text{Bi}')-\text{O}1$	2.340 (13)	$M2(\text{Bi}')-\text{O}6$	2.941 (19)
$M1(\text{Bi}')-\text{O}6$	2.349 (15)	$\langle M2(\text{Bi}')-\text{O} \rangle_9$	2.78
$M1(\text{Bi}')-\text{O}4$	2.535 (17)	$\text{B}1-\text{O}4^{\text{x}}$	1.357 (13)
$M1(\text{Bi}')-\text{O}7^{\text{x}}$	2.605 (10)	$\text{B}1-\text{O}4^{\text{iv}}$	1.357 (13)
$M1(\text{Bi}')-\text{O}2$	2.786 (17)	$\text{B}1-\text{O}4^{\text{iv}}$	1.357 (13)
$M1(\text{Bi}')-\text{O}5$	2.856 (19)	$\langle \text{B}1-\text{O} \rangle_3$	1.357
$M1(\text{Bi}')-\text{O}7$	3.092 (13)	$\text{B}2-\text{O}6^{\text{viii}}$	1.343 (10)
$\langle M1(\text{Bi}')-\text{O} \rangle_8$	2.61	$\text{B}2-\text{O}6^{\text{ii}}$	1.343 (10)
$M1(\text{Ba})-\text{O}2^{\text{vii}}$	2.308 (17)	$\text{B}2-\text{O}6^{\text{iv}}$	1.343 (10)

Таблица 3. Окончание

Связь	Длина, Å	Связь	Длина, Å
$M1(Ba)-O3^I$	2.326 (13)	$\langle B2-O \rangle_3$	1.343
$M1(Ba)-O5$	2.388 (18)	$B3-O5^I$	1.377 (11)
$M1(Ba)-O6^{viii}$	2.396 (16)	$B3-O5^{xxii}$	1.377 (11)
$M1(Ba)-O1^{viii}$	2.718 (13)	$B3-O5^{iii}$	1.377 (11)
$M1(Ba)-O4^{viii}$	2.896 (17)	$\langle B3-O \rangle_3$	1.377
$M1(Ba)-O7^{vii}$	2.941 (9)	$B4-O1^X$	1.360 (7)
$M1(Ba)-O7^{viii}$	3.014 (9)	$B4-O1^{iv}$	1.360 (7)
$\langle M1(Ba)-O \rangle_8$	2.62	$B4-O1^{iv}$	1.360 (7)
$M1(Sr)-O1$	2.293 (17)	$\langle B4-O \rangle_3$	1.360
$M1(Sr)-O4$	2.38 (2)	$B5-O2^{ii}$	1.364 (8)
$M1(Sr)-O6$	2.547 (17)	$B5-O2^{ix}$	1.364 (8)
$M1(Sr)-O3^X$	2.579 (16)	$B5-O2^{ix}$	1.364 (8)
$M1(Sr)-O5^{iii}$	2.651 (18)	$\langle B5-O \rangle_3$	1.364
$M1(Sr)-O2^{ix}$	2.680 (18)	$B6-O3^I$	1.354 (8)
$M1(Sr)-O7$	2.715 (13)	$B6-O3^{vii}$	1.354 (8)
$M1(Sr)-O7^X$	2.840 (14)	$B6-O3^{vii}$	1.354 (8)
$\langle M1(Sr)-O \rangle_8$	2.59	$\langle B6-O \rangle_3$	1.354

структуре твердого раствора $Sr_{0.5}Ba_{0.5}Bi_2O(BO_3)_2$. Позиция занята только атомами Bi и Sr, и расщеплена на две Bi и одну Sr подпозиции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе впервые расшифрована и уточнена кристаллическая структура твердого раствора $Sr_{0.5}Ba_{0.5}Bi_2O(BO_3)_2$. Уточнено распределение катионов по позициям, которое показало, что Sr входит в наименьшие позиции *M3* и *M1*, Ba входит в позиции *M1* и *M2*, а Bi во все три катионные позиции. Показано, что сильное разупорядочение в ряду твердых растворов $Sr_{1-x}Ba_xBi_2O(BO_3)_2$ существует и при концентрациях Ba меньше, чем $x = 0.65$, что позволяет предполагать некий структурный беспорядок и для соединения $SrBi_2O(BO_3)_2$.

Получено дополнительное подтверждение того, что разрыв смесимости в ряду твердых растворов $Sr_{1-x}Ba_xBi_2O(BO_3)_2$ происходит при вхождении катионов Ba в наименьшую катионную позицию *M3* в кристаллической структуре $BaBi_2O(BO_3)_2$, которая благодаря своему размеру является наименее пригодной для него.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (№ 0081-2022-0002, ИХС РАН), и при поддержке гранта РНФ 22-13-00317. Рентгенографические исследования были проведены в ресурсном центре СПбГУ “Рентгенодифракционные методы исследования”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhong J., Xu M., Chen D., Xiao G., Ji Z. Novel red-emitting $Sr_2LaSbO_6:Eu^{3+}$ phosphor with enhanced $^3D_0 \rightarrow ^7F_4$ transition for warm white light-emitting diodes // Dyes and Pigments. 2017. V. 146. P. 272–278.
2. Cao R., Ye Y., Peng Q., Zheng G., Ao H., Fu J., Guo Y., Guo B. Synthesis and luminescence characteristics of novel red-emitting $Ba_2TiGe_2O_8: Mn^{4+}$ phosphor // Dyes and Pigments. 2017. V. 146. P. 14–19.
3. Mondal K., Singh D.K., Manam J. Spectroscopic behavior, thermal stability and temperature sensitivity of $Ca_2SiO_4:Eu^{3+}$ red emitting phosphor for solid state lighting application // Journal of Alloys and Compounds. 2018. V. 761. P. 41–51.

4. Li J., Yan H., Yan F. Luminescence properties of a novel orange-red $\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7\text{:Eu}^{3+}$ phosphor for near-UV pumped W-LEDs // *Optik*. 2016. V. 127. P. 4541–4544.
5. Li J., Yan H., Yan F. A novel high color purity blue-emitting phosphor: $\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7\text{:Tm}^{3+}$ // *Materials Science and Engineering: B*. 2016. V. 209. P. 56–59.
6. Li Z., Pian Q., Li L., Sun Y., Zheng S. Luminescence properties of $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7\text{:Eu}^{3+}$ orange-red phosphor // *Optik*. 2018. V. 161. P. 38–43.
7. Wu L., Bai Y., Wu L., Yi H., Kong Y., Zhang Y., Xu J. Sm^{3+} and Eu^{3+} codoped $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$: a red-emitting phosphor with improved thermal stability // *RSC Advances*. 2017. V. 7. P. 1146–1153.
8. 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 $\text{BaBi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{B}_2\text{O}_7$ ($x = 0\text{--}0.40$): Study of the crystal structure and luminescence // *Journal of Solid State Chemistry*. 2022. V. 307. 122837.
9. Barbier J., Cranswick L.M.D. The non-centrosymmetric borate oxides, $\text{MBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}$) // *Journal of Solid State Chemistry*. 2006. V. 179. P. 3958–3964.
10. 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 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Bi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ // *Физика и химия стекла*. 2016. Т. 42. №4. С. 469–482.
11. Petricek V., Dusek M., Palatinus L. (2006) Jana 2006. The Crystallographic Computing System. Institute of Physics, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague.