

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.736

KTm[B₄O₆(OH)₄] · 3H₂O – НОВЫЙ ПРЕДСТАВИТЕЛЬ СЕМЕЙСТВА
БОРАТОВ СО СЛЮДОПОДОБНЫМИ ТЕТРАЭДРИЧЕСКИМИ СЛОЯМИ© 2021 г. А. П. Топникова¹, Е. Л. Белоконева¹, О. В. Димитрова¹, А. С. Волков¹,
Д. В. Дейнеко¹, Л. В. Зорина^{2,*}¹ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия² Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка, Россия

*E-mail: nastya_zorina@rambler.ru

Поступила в редакцию 10.08.2020 г.

После доработки 01.09.2020 г.

Принята к публикации 01.09.2020 г.

Кристаллы нового бората KTm[B₄O₆(OH)₄] · 3H₂O (пр. гр. $P\bar{3}1m$, $a = 4.5472(7)$, $c = 12.151(3)$ Å) получены в гидротермальных условиях при $T = 280^\circ\text{C}$ и $P = 100$ атм. В структуре выделяются пакеты из двух полярных слюдоподобных тетраэдрических слоев [B₄O₆(OH)₄]_{∞∞}, соединенных TmO₆-октаэдрами. Атомы К и молекулы воды статистически заполняют межпакетное пространство. Аналогичный слой есть в структурах пепроссиита, его синтетических аналогов NdAl_{2,07}[B₄O₁₀]O_{0,6} и KTa[B₄O₆(OH)₄](OH)₂ · 1.33H₂O (пр. гр. $P\bar{6}2m$), в которых координация тяжелого атома тригонально-призматическая. Проведено сопоставление с двумя другими структурами семейства – KGd[B₆O₁₀(OH)₂] и KHo[B₆O₁₀(OH)₂]. В новом члене семейства реализована комбинация из простых слюдяных слоев и октаэдров в одном пакете, неизвестная ранее. Для всех рассмотренных представителей характерны беспорядок и статистическая заселенность позиций, особенно в межпакетном пространстве. Кристаллы KTm[B₄O₆(OH)₄] · 3H₂O демонстрируют интенсивную эмиссию в синей области видимого света за счет излучательных переходов $4f-4f$ катиона Tm³⁺. В спектрах излучения фотолюминесценции наиболее интенсивным является переход $^1D_2-^3F_4$ при 450 нм.

DOI: 10.31857/S0023476121010215

ВВЕДЕНИЕ

Для боратов характерно большое разнообразие анионных радикалов в связи со способностью бора присутствовать в двоякой координации (треугольной и тетраэдрической), что вызывает интерес к данному классу соединений точки зрения кристаллохимии и поиска новых фаз. Кристаллы боратов являются интересными объектами для материаловедения, поскольку обладают большим спектром химических и физических свойств, таких как лазерные, магнитные, люминесцентные, нелинейно-оптические, ионопроводящие. Наличие редкоземельных ионов в структурах боратов позволяет надеяться на получение кристаллов с люминесцентными свойствами.

Согласно базам данных [1, 2] среди класса боратов с Tm известны следующие соединения в соответствии с систематикой [3]: TmVO₃ [4], TmBa₃(VO₃)₃ [5] и Ca₄TmB₃O₁₀ [6] с изолированными VO₃-треугольниками [Δ], TmHВ₂O₅ с диборатными цепочками [T+Δ] [7], высокобарический TmB₃O₆ с гофрированными слоями из тет-

раэдров, соединенных в гексаборатные блоки 6[6T] [8], высокобарический Tm₃B₅O₁₂ с тетраэдрическими слоями [9], аналогичными силикатным в структуре синтетического H₂NaNd[Si₆O₁₅] · nH₂O [10].

Боратные кристаллические структуры активно используются как матрицы для введения люминесцирующих катионов благодаря высокой стабильности излучения [11, 12]. В ряду редкоземельных элементов (РЗЭ) эмиссия наблюдается за счет внутри конфигурационных $4f-4f$ и межкулирационных $5d^1-4f$ переходов и находит широкое применение в системах LED (Light-Emitting Diode) [13]. Катионы Tm³⁺ демонстрируют излучение в синей области видимого спектра за счет трехфотонного $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ (~480 нм) [14, 15] и четырехфотонного $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ (~450 нм) переходов. Схематическое представление процессов возбуждения и релаксации катионов Tm³⁺, возникающих при воздействии излучения с длиной волны 358 нм, представлена на рис. 1 [16]. В спектрах излучения также присутствуют переходы

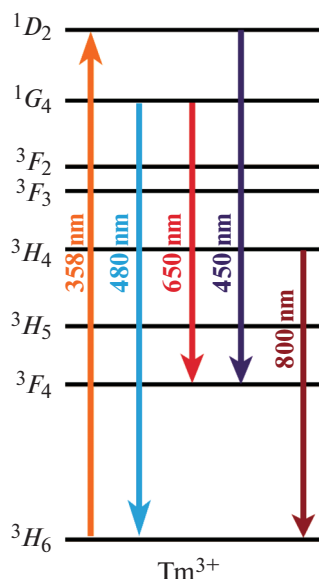


Рис. 1. Схема межуровневых переходов, возбуждения и излучения ионов Tm^{3+} .

$^1G_4 \rightarrow ^3F_4$ (~650 нм) и $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$ (~750 нм) [17]. Так как $4f$ -электроны сильно экранированы $5s$ - и $5p$ -электронными оболочками [18], переходы $4f-4f$ являются узкими полосами в спектрах поглощения и излучения [19]. В зависимости от кристаллического окружения положение полос люминесценции может незначительно изменяться. Кроме того, в зависимости от температуры и давления может наблюдаться перераспределение интенсивностей переходов Tm^{3+} , что используется в методах оптической термометрии [20, 21].

В настоящей работе приведены результаты гидротермального синтеза, исследования кристаллической структуры нового бората $KTm[B_4O_6(OH)_4] \cdot 3H_2O$, ее сравнительного кристаллохимического анализа с родственными структурами, а также исследования люминесцентных свойств кристаллов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез и свойства кристаллов. Кристаллы нового бората $KTm[B_4O_6(OH)_4] \cdot 3H_2O$ получены в гидротермальных условиях при температуре $280^\circ C$ и давлении ~100 атм. в стандартных автоклавах объемом 5–6 см³ с тефлоновым вкладышем. Нижний предел температуры был ограничен кинетикой гидротермальных реакций, верхний — возможностями аппаратуры. Коэффициент заполнения автоклава выбран таким образом, чтобы давление оставалось постоянным. Массовое соотношение исходных компонентов Tm_2O_3 и B_2O_3 , взятых в количестве 1.0 г (0.003 моль) и 1.0 г (0.014 моль) соответственно, составляло 1 : 1.

Ионы K^+ , Cl^- и CO_3^{2-} были добавлены в раствор в качестве минерализаторов. Отношение твердой и жидкой фаз было 1 : 5. Время взаимодействия составляло 14 сут, что было необходимо для полного завершения реакции, после кристаллы промывали водой. Значение рН, измеренное после реакции, равно 10.

В общей тонкозернистой массе опыта обнаружены прозрачные и полупрозрачные тонкие слоистые кристаллы с перламутровым блеском и их сростки. Выход кристаллов составлял около 10%. Оценочный тест на генерацию второй гармоники (ГВГ), выполненный с помощью импульсного ИАГ : Nd-лазера по схеме “на отражение” [22] для общей массы кристаллов, показал нулевой сигнал относительно кварцевого эталона, что свидетельствовало о centrosymmetrichности кристаллов новой фазы.

Состав кристаллов определен с помощью рентгеноспектрального анализа в лаборатории локальных методов исследования вещества МГУ на микронном комплексе на базе растрового электронного микроскопа Jeol JSM-6480LV и показал присутствие атомов Tm, K и O.

Рентгеноструктурное исследование. Параметры новой фазы определены на дифрактометре Oxford Diffraction Gemini R с CCD-детектором на прозрачном монокристалле в виде маленькой тонкой пластинки размером $0.125 \times 0.1 \times 0.025$ мм. Определялась гексагональная ячейка, для которой не было аналогов в базе данных неорганических соединений ICSD [1]. Параметры элементарных ячеек были близки параметрам решетки структур $KTa[B_4O_6(OH)_4](OH)_2 \cdot 1.33H_2O$ [23], $KGd[B_6O_{10}(OH)_2]$ и $KHo[B_6O_{10}(OH)_2]$ [24], что позволило предположить принадлежность новой структуры к данному семейству слоистых боратов. Трехмерный экспериментальный набор интенсивностей получен в полной сфере обратного пространства на дифрактометре Oxford Diffraction Gemini R с CCD-детектором. Обработка данных выполнена по программе CrysAlis [25]. Структура была решена прямыми методами с помощью программы SHELXS [26] комплекса WinGX [27]. В качестве вероятной для расшифровки предложена пр. гр. $P\bar{6}2m$, однако в силу centrosymmetrichности структуры, выявленной в результате теста на ГВГ, для расшифровки была выбрана пр. гр. $P\bar{3}1m$. Первыми были найдены позиции Tm, B, K, O1 и O2. Атом K статистически заселял свою позицию с вероятностью 0.5. Из разностного синтеза выявлены позиции атомов O3, O4 молекул воды. Их заселенности (0.28 и 0.22 соответственно) найдены путем пошагового изменения (шаг 0.02, приблизительно равный величине погрешности). При расчете остаточной электронной плотности обнаружены высокие пики вблизи позиции

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структуры KTm[B₄O₆(OH)₄] · 3H₂O

Химическая формула	KTm[B ₄ O ₆ (OH) ₄] · 3H ₂ O
<i>M</i>	469.35
Сингония, пр. гр., <i>Z</i>	Тригональная, $P\bar{3}1m, 1$
<i>a, c</i> , Å	4.5472(7), 12.151(3)
<i>V</i> , Å ³	217.58(8)
<i>D_x</i> , г/см ³	3.505
Излучение; λ, Å	MoK _α ; 0.71073
μ, мм ⁻¹	10.754
<i>T</i> , К	293(2)
Размер образца, мм	0.125 × 0.1 × 0.025
Дифрактометр	Oxford Diffraction Gemini R
Тип сканирования	Ω
θ _{max} , град	34.596
Пределы <i>h, k, l</i>	−5 ≤ <i>h</i> ≤ 7, −7 ≤ <i>k</i> ≤ 6, −18 ≤ <i>l</i> ≤ 19
Количество рефлексов измеренных/независимых/ <i>c I</i> ≥ 1.96σ(<i>I</i>)/ <i>R_{int}</i>	2142/363/239/0.2417
Метод уточнения	МНК по $F^2(hkl)$
Весовая схема	1/[σ ² (<i>F_o</i>) ² + (0.0794 <i>P</i>) ²], <i>P</i> = [max(<i>F_o</i>) ² + 2(<i>F_c</i>) ²]/3
Число параметров	32
<i>R_{all}</i>	0.1225
<i>R_{gr}</i> , <i>R_{wgr}</i>	0.0795, 0.1614
<i>S</i>	1.009
Δρ _{min} /Δρ _{max} , э/Å ³	−2.329/2.127
Программы	SHELX

атома Tm, отстоящие от основной позиции на расстояниях ~0.198–1.428 Å вдоль оси *c*, что говорило о разупорядочении атомов Tm вдоль данного направления. Добавление дополнительных слабозаселенных позиций Tm1–Tm4 (табл. 2) и пошаговое варьирование заселенностей с уточнением тепловых параметров позволили существенно понизить фактор расходимости до *R* = 0.0795. Расчет баланса валентных усилий по Полингу для полученной модели с учетом кратностей позиций атомов показал, что атом O1 является атомом кислорода O²⁻, а атом O2 – гидроксильной группой (OH)⁻. Выявить позиции атомов H было затруднительно из-за высокого разупорядочения структуры. Полученная структурная модель уточнена с использованием метода наименьших квадратов и программы SHELXL [28] комплекса WinGX [27] в анизотропном приближении смещений атомов Tm, B, K, O1 и O2 с уточнением весовой схемы. Заключительная кристаллохимическая формула исследованного бората – KTm[B₄O₆(OH)₄] · 3H₂O, *Z* = 1.

Кристаллографические данные, характеристики эксперимента и результаты заключительного уточнения структуры приведены в табл. 1, координаты и тепловые параметры атомов – в табл. 2. Информация о структуре находится в базе данных CCDC(ICSD) [1], номер депозита 2022543. Рисунки построены с помощью программы ATOMS [29].

Исследование спектров люминесценции. Спектрально-люминесцентные свойства изучали с помощью спектрофлюориметра Agilent Cary Eclipse. Установка позволяет регистрировать спектры люминесценции и возбуждения люминесценции образцов в диапазоне длин волн от 230–1000 нм. Источником возбуждающего излучения является

Таблица 2. Координаты базисных атомов, заселенность позиций (s.o.f.) и эквивалентные изотропные параметры в структуре KTm[B₄O₆(OH)₄] · 3H₂O

Атом	Позиция Уайкова	s.o.f.	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U_{эkv}</i> , Å ²
Tm	1 <i>a</i> , 1 <i>m</i>	0.532	0	0	0	0.026(6)
Tm1	2 <i>e</i> , 3 <i>m</i>	0.15	0	0	0.984(4)	0.011(4)*
Tm2	2 <i>e</i> , 3 <i>m</i>	0.054	0	0	0.926(3)	0.015(3)*
Tm3	2 <i>e</i> , 3 <i>m</i>	0.018	0	0	0.883(6)	0.015(10)*
Tm4	2 <i>e</i> , 3 <i>m</i>	0.012	0	0	0.810(7)	0.029(16)*
K	2 <i>e</i> , 3 <i>m</i>	0.5	0	0	0.633(2)	0.084(6)
B	4 <i>h</i> , 3	1.0	0.6667	0.3333	0.8401(16)	0.026(3)
O1	6 <i>k</i> , <i>m</i>	1.0	0.605(2)	0	0.8803(9)	0.036(2)
O2(OH)	4 <i>h</i> , 3	1.0	0.6667	0.3333	0.7171(12)	0.050(3)
O3(Ow)	6 <i>k</i> , <i>m</i>	0.28	0.491(12)	0	0.550(3)	0.060(12)*
O4(Ow)	6 <i>k</i> , <i>m</i>	0.22	0.510(14)	0	0.655(4)	0.053(13)*

* Изотропные смещения атомов.

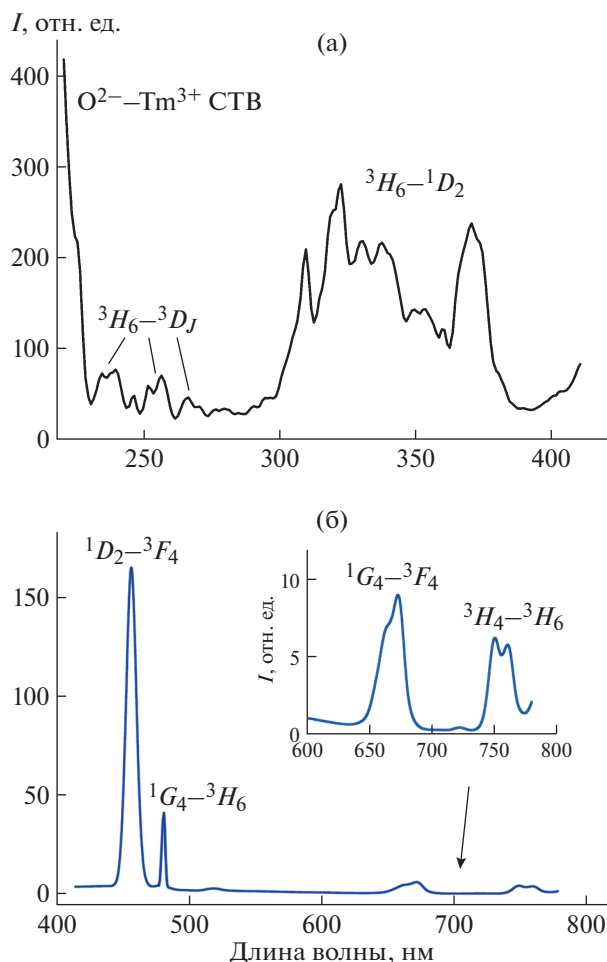


Рис. 2. Фотолюминесценция $KТm[B_4O_6(OH)_4] \cdot 3H_2O$: а – спектр возбуждения, $\lambda_{em} = 450$ нм; б – спектр излучения, $\lambda_{ex} = 350$ нм. СТВ – Charge Transfer Band (полоса с переносом заряда).

ксеноновая лампа (75 кВт), управление которой осуществляется с помощью программного обеспечения Agilent Cary Eclipse. Установка оборудована различными щелями шириной от 1 до 10 мм, позволяющими изменять интенсивность пучка, падающего на регистратор.

Спектр возбуждения фотолюминесценции для $KТm[B_4O_6(OH)_4] \cdot 3H_2O$ представлен на рис. 2а. В спектре присутствуют переходы, относящиеся к переходу ${}^3H_6-{}^1D_2$ и высокоэнергетическим переходам ${}^3H_6-{}^3P_J$ со сравнительно малой интенсивностью. Пониженная симметрия для иона тулия в кристаллической структуре $KТm[B_4O_6(OH)_4] \cdot 3H_2O$ (пр. гр. $P\bar{3}1m$) приводит к значительному расщеплению люминесцентного перехода ${}^3H_6-{}^1D_2$ (рис. 2а).

В спектрах фотолюминесценции наблюдается ряд переходов (рис. 2б): на уровень 1D_2 за счет возбуждения с последующей излучательной и безызлучательной релаксацией – переходы на уровни 3F_4 и 1G_4 соответственно. Наблюдается доминиро-

вание четырехфотонного перехода ${}^1D_2-{}^3F_4$ (450 нм) по сравнению с ${}^1G_4-{}^3H_6$ (475 нм) (рис. 2б). Распределение интенсивностей спектральных линий нетипично для катиона тулия, так как зачастую самый интенсивный – переход ${}^1G_4-{}^3H_6$ [30], однако ранее оно наблюдалось в фосфатных матрицах [31, 32]. Полоса, отвечающая переходу ${}^1G_4-{}^3F_4$ (645 нм), имеет низкую интенсивность и не вносит существенного вклада в результирующее излучение.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Описание структуры. Структура нового бората $KТm[B_4O_6(OH)_4] \cdot 3H_2O$ состоит из полярных тетраэдрических слюдоподобных слоев $[B_4O_6(OH)_4]_{\infty}$, параллельных плоскости ab (рис. 3а, 3б), аналогичных силикатным $[T_4O_{10}]_{\infty}$. Концевые вершины тетраэдров представлены ОН-группами. $VO_3(OH)$ -тетраэдр характеризуется следующими межатомными расстояниями: В–О1 ($\times 3$) 1.480(8), В–О2(ОН) 1.50(2) Å, и гидроксильная группа слегка удалена от атома В. Атом Тм в основной позиции окружен шестью атомами кислорода, образующими изолированные TmO_6 -октаэдры (симметрия $\bar{3}1m$) с расстояниями Тм–О1 ($\times 6$) 2.311(10) Å. Два полярных слоя с противоположной ориентацией вершин тетраэдров соединены TmO_6 -октаэдрами в centrosymmetric непольярные пакеты (рис. 3а). Межпакетное пространство статистически заселено атомами К и молекулами воды H_2O_3 и H_2O_4 (табл. 2). Атомы К координированы 11 атомами кислорода молекул воды, находящихся на расстоянии 2.25–2.52 Å. Кроме беспорядка и статистического заполнения позиций в межпакетном пространстве в структуре наблюдается разупорядочение позиции Тм, которая “размыта” вдоль оси c . По мере удаления от основной позиции Тм в центре октаэдра заселенности дополнительных позиций Тм1–Тм4 уменьшаются (табл. 2, рис. 3а), оставаясь незначительными.

Аналогичный слой присутствует в структурах $KTa[B_4O_6(OH)_4](OH)_2 \cdot 1.33H_2O$ [23] (рис. 4), перрссиита и его синтетического аналога $NdAl_{2.07}[B_4O_{10}]O_{0.6}$ (табл. 3), где он был обнаружен впервые [33]. В этих структурах слои соединяются в пакеты тригональными призмами (симметрия $\bar{6}2m$), а не октаэдрами. Образование пакетов происходит за счет зеркальной плоскости m_2 , а не за счет центра инверсии, как в новом представителе, что и приводит к различию в пространственных группах и координационных полиэдрах. В К, Та-борате межслоевое пространство заполнено атомами К, ОН-группами и молекулами воды, в Nd, Al-борате – атомами Al и О. Данные позиции с вакансиями заселены статистически.

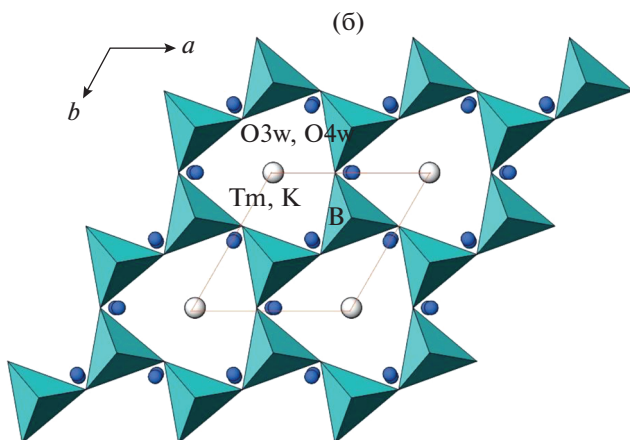
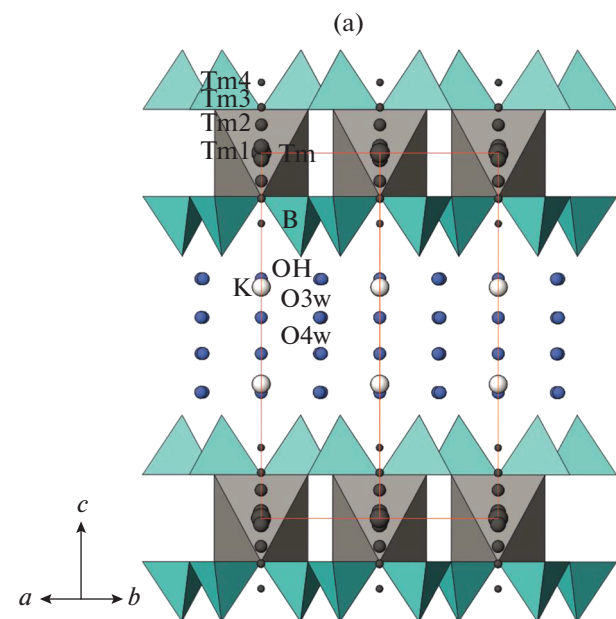


Рис. 3. Кристаллическая структура $\text{KTm}[\text{B}_4\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: а – боковая проекция, показаны TmO_6 -октаэдры и $\text{B}_2\text{O}_3(\text{OH})$ -тетраэдры, статистически заселяющие позиции атомы Тм, атомы К и молекулы H_2O изображены шарами; б – борокислородный тетраэдрический слой в проекции на плоскость ab .

Новое соединение также родственно боратам $\text{KHo}[\text{B}_6\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$ (рис. 5а) и $\text{KGd}[\text{B}_6\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$ (рис. 5б, табл. 3) [24]. Отличие этих структур от нового К,Тм-бората заключается в том, что к полярным тетраэдрическим слоям присоединяются дополнительные $\text{BO}_2(\text{OH})$ -треугольники, и образуется полиборатный слой $[\text{B}_6\text{O}_{10}(\text{OH})_2]_{\infty}^{4-}$ (рис. 5а, 5в). Структура $\text{KHo}[\text{B}_6\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$ имеет ту же симметрию и аналогичный координационный полиэдр атома РЗЭ – HoO_6 -октаэдр (рис. 5а). В структуре $\text{KGd}[\text{B}_6\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$ (рис. 5б) реализуется ацентричный вариант с тригональной призмой, как в К,Та-борате, синтетическом Al,Nd-бо-

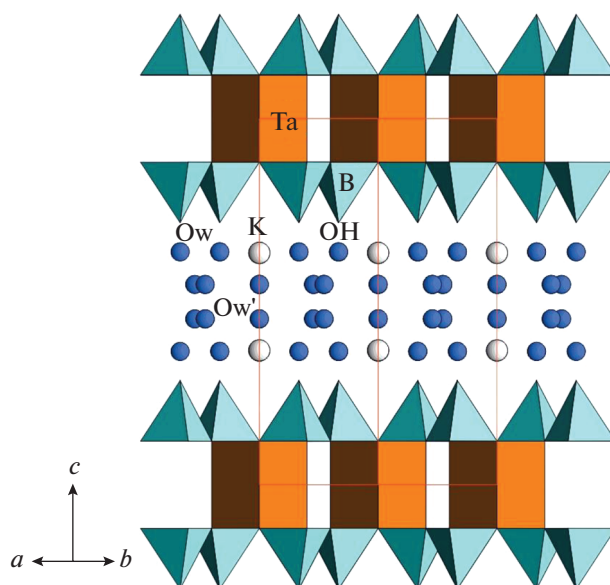


Рис. 4. Кристаллическая структура $\text{KTa}[\text{B}_4\text{O}_6(\text{OH})_4](\text{OH})_2 \cdot 1.33\text{H}_2\text{O}$ в боковой проекции: показаны TaO_6 -тригональные призмы и $\text{B}_2\text{O}_3(\text{OH})$ -тетраэдры, атомы К и молекулы H_2O изображены шарами.

рате и пепроссиите (табл. 3). Октаэдрическая координация связана с меньшим ионным радиусом Тм и Ho конца ряда РЗЭ по сравнению с радиусом Gd середины ряда или крупным Та. Пространство между пакетами также заселено статистически крупными атомами К, атомами В2 и OH-группами (рис. 5а, 5б), в позициях есть вакансии. Были обнаружены нелинейно-оптические свойства кристаллов К,Gd-бората (сигнал ГВГ в 45 раз превышает сигнал в кварцевом образце) [24].

Таким образом, для кристаллов всех рассмотренных боратов характерны совершенная спайность и низкое качество, в структурах наблюдаются беспорядок и статистическое заселение позиций атомов в межпакетном пространстве. Пакет из октаэдров (призм) и двух слоев из В-тетраэдров является самой стабильной частью всех структур. Для нового К,Тм-бората помимо беспорядка в межпакетном пространстве характерно разупорядочение атомов Тм вдоль оси c структуры. Данный структурный вариант новый для семейства, поскольку в нем сочетаются октаэдрический “сердечник”, как в К,Ho-борате, и простые слюдяные слои без дополнительных треугольников, как в К,Та-борате и пепроссиите.

ВЫВОДЫ

Кристаллы нового бората $\text{KTm}[\text{B}_4\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ были получены в гидротермальных условиях при температуре 280°C и давлении 100 атм.

Таблица 3. Основные кристаллохимические характеристики структур семейства

Химическая формула, ссылка	$a, c, \text{Å}$	Пр. гр.	КП	Тип слоя и его формула
$\text{KTm}[\text{V}_4\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, [настоящая работа]	4.547, 12.151	$P\bar{3}1m$	Октаэдр	Тетраэдрический $[\text{V}_4\text{O}_6(\text{OH})_4]_{\infty\infty}$
$\text{NdAl}_{2.07}[\text{V}_4\text{O}_{10}]_{\text{O}_{0.6}}$, [18]	4.588, 9.298	$P\bar{6}2m$	Тригональная призма	Тетраэдрический $[\text{V}_4\text{O}_{10}]_{\infty\infty}$
$\text{KTa}[\text{V}_4\text{O}_6(\text{OH})_4](\text{OH})_2 \cdot 1.33\text{H}_2\text{O}$, [11]	4.512, 12.057	$P\bar{6}2m$	Тригональная призма	Тетраэдрический $[\text{V}_4\text{O}_6(\text{OH})_4]_{\infty\infty}$
$\text{KHo}[\text{V}_6\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$, [12]	4.508, 12.032	$P\bar{3}1m$	Октаэдр	Тетраэдрический, дополненный треугольниками $[\text{V}_6\text{O}_{10}(\text{OH})_2]_{\infty\infty}$
$\text{KGd}[\text{V}_6\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$, [12]	4.524, 12.096	$P\bar{6}2m$	Тригональная призма	Тетраэдрический, дополненный треугольниками $[\text{V}_6\text{O}_{10}(\text{OH})_2]_{\infty\infty}$

Примечание. КП – координационный полиэдр тяжелого атома.

Структура состоит из полярных слюдopodobных тетраэдрических слоев $[\text{V}_4\text{O}_6(\text{OH})_4]_{\infty\infty}$, которые объединяются с TmO_6 -октаэдрами в неполярные пакеты. Межпакетное пространство заполнено атомами К и молекулами воды, заселяющими позиции с вакансиями статистически. Новый борат принадлежит семейству слоистых структур, таких

как $\text{KTa}[\text{V}_4\text{O}_6(\text{OH})_4](\text{OH})_2 \cdot 1.33\text{H}_2\text{O}$, пепроссиита и его синтетического аналога $\text{NdAl}_{2.07}[\text{V}_4\text{O}_{10}]_{\text{O}_{0.6}}$, а также синтетических фаз с усложненным слоем $\text{KHo}[\text{V}_6\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$ и $\text{KGd}[\text{V}_6\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$. В К,Тм-борате реализована новая комбинация простых слюдяных слоев с TmO_6 -октаэдрами. Самой стабильной частью всех структур является пакет из

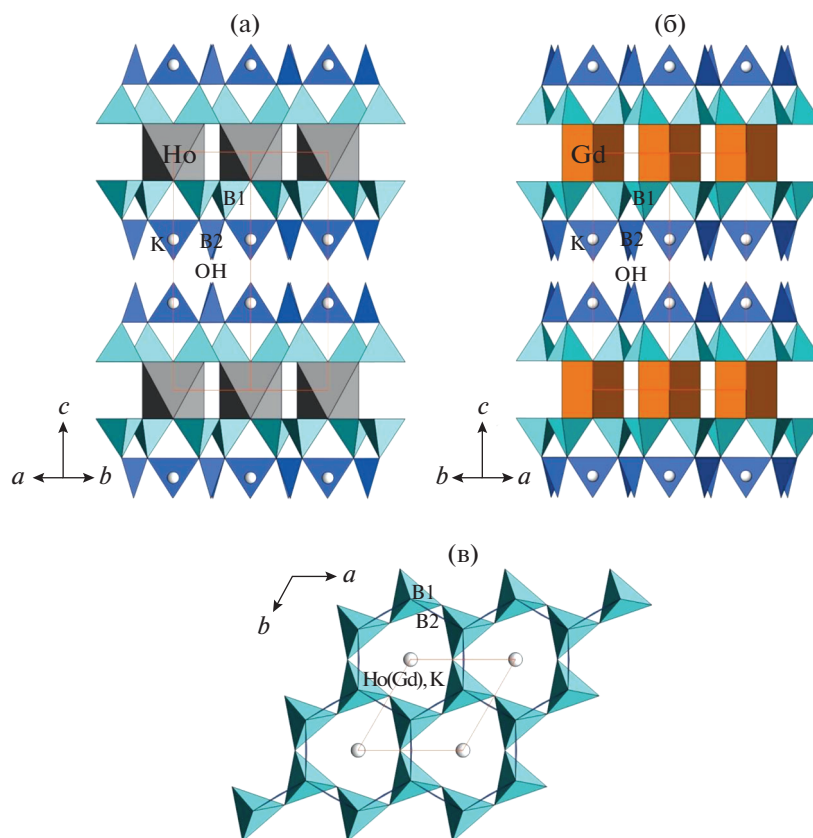


Рис. 5. Кристаллические структуры $\text{KHo}[\text{V}_6\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$ (а) и $\text{KGd}[\text{V}_6\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$ (б) в боковых проекциях (показаны HoO_6 -октаэдры и GdO_6 -тригональные призмы соответственно, VO_4 -тетраэдры и $\text{VO}_2(\text{OH})$ -треугольники, атомы К изображены шарами); борокислородный тетраэдрический слой структур в проекции на плоскость ab (в).

октаэдров (призм) и слоев из VO₄-тетраэдров. Совершенная спайность и плохое качество кристаллов связаны с их строением и характерным для них беспорядком в структурах, статистическим заселением позиций атомов в межпакетном пространстве. Для структуры K,Tm-бората также характерно разупорядочение атомов Tm в направлении оси с структуры, что объясняет несколько завышенный фактор расходимости при уточнении структуры.

Синтезированный борат демонстрирует интенсивную эмиссию в синей области видимого света за счет излучательных переходов 4f–4f катиона Tm³⁺. В спектрах излучения фотолюминесценции наиболее интенсивным является переход ¹D₂–³F₄ при 450 нм.

Авторы выражают благодарность С.Ю. Стефановичу за определение сигнала ГВГ и консультации, В.О. Япаскурту за определение состава кристаллов.

Работа выполнена частично в рамках госзадания ИФТТ РАН. Исследование люминесцентных свойств проведено при поддержке Российского научного фонда (грант № 19-77-10013).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. The Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC). Inorganic Crystal Structure Data Base – ICSD. <https://www.ccdc.cam.ac.uk/http://www.fiz-karlsruhe.de>
2. Crystallography Open Database. crystallography.net/cod
3. Christ C.L., Clark J.R. // Phys. Chem. Miner. 1977. V. 2. P. 59.
4. Newnham R.E., Redman M.J., Santoro R.P. // J. Am. Ceram. Soc. 1963. V. 46. P. 253.
5. Liu Y., Yu F., Wang Zh. et al. // Cryst. Eng. Commun. 2014. V. 16. P. 7141.
6. Илюхин А.Б., Джуринский Б.Ф. // Журн. неорган. химии. 1993. Т. 38. С. 1625.
7. Белоконева Е.Л., Зорина А.П., Димитрова О.В. // Кристаллография. 2013. Т. 58. № 2. С. 191.
8. Moeller M.H., Schleid T., Emme H. et al. // Z. Natur. B. 2004. V. 59. P. 202.
9. Emme H., Valldor M., Pöttgen R., Huppertz H. // Chem. Mater. 2005 V. 17. P. 2707.
10. Лубай Ф. Структурная химия силикатов. М.: Мир, 1988. 410 с.
11. Qiao X., Cheng Y., Qin L. et al. // J. Alloys Compd. 2015. V. 617. P. 946.
12. Du P., Yu J.S. // Mater. Res. Bull. 2016. V. 84. P. 303.
13. Nikiforov I.V., Deyneko D.V., Spassky D.A. et al. // Mater. Res. Bull. 2020. V. 130. P. 110925.
14. Xue Z., Yi Z., Li X. et al. // Biomaterials. 2017. V. 115. P. 90.
15. Zhang H., Li Y., Lin Y. et al. // Nanoscale. 2011. V. 3. P. 963.
16. Carnall W.T., Fields P.R., Rajak K. // J. Chem. Phys. 1968. V. 49. P. 4424. <https://doi.org/10.1063/1.1669893>
17. Tyminiński A., Grzyb T. // J. Lumin. 2017. V. 181. P. 411.
18. Gruber J. B., Conway J.G. // J. Chem. Phys. 1960. V. 32. № 4. P. 1178.
19. Nadort A., Zhao J., Goldys E.M. // Nanoscale. 2016. V. 8. P. 13099.
20. Transition Metal and Rare Earth Compounds Excited States, Transitions, Interactions I / Ed. Yersin H. New York: Springer, 2001. 187 p.
21. Runowski M., Shyichuk A., Tyminiński A. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2018. V. 10. № 20. P. 17269.
22. Stefanovich S.Yu. // Extended Abstracts of Eur. Conf. on Lasers and ElectroOptics (CLEO Europe'94). Amsterdam, 1994. P. 249.
23. Belokoneva E.L., Stefanovich S.Yu., Dimitrova O.V. // J. Solid State Chem. 2002. V. 195. P. 79.
24. Belokoneva E.L., Topnikova A.P., Stefanovich S.Yu. et al. // Solid State Sci. 2015. V. 46. P. 43.
25. Agilent (2014). CrysAlis PRO. Agilent Technologies Ltd, Yarnton, Oxfordshire, England.
26. Sheldrick G.M. // Acta Cryst. A. 2008. V. 64. P. 112.
27. Farrugia L.J. // J. Appl. Cryst. 2012. V. 45. P. 849.
28. Sheldrick G.M. // Acta Cryst. C. 2015. V. 71. P. 3.
29. Dowty E. ATOMS. Shape Software, Kingsport, Tennessee, USA, 2006.
30. Dominiak-Dzik G., Ryba-Romanowski W., Goł S., Pajczkowska A. // J. Phys.: Condens. Matter. 2000. V. 12. P. 5495.
31. Meza-Rocha A.N., Speghini A., Lozada-Morales R., Caldiño U. // Opt. Mater. 2016. V. 58. P. 183.
32. Que M., Ci Zh., Wang Yu. Et al. // J. Lumin. 2013. V. 144. P. 64.
33. Пушаровский Д.Ю., Карпов О.Г., Леонюк Н.И., Белов Н.В. // Докл. АН СССР. 1978. Т. 241. С. 91.