

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ БОРАТА $\text{Ba}_3\text{Lu}(\text{BO}_3)_3$ © 2023 г. Я. П. Бирюков¹, Р. С. Бубнова¹, *¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: rimma_bubnova@mail.ru

Поступила в редакцию 02.02.2023 г.

После доработки 04.04.2023 г.

Принята к публикации 06.04.2023 г.

В настоящей работе борат $\text{Ba}_3\text{Lu}(\text{BO}_3)_3$, полученный твердофазным синтезом, впервые исследован методом порошковой терморентгенографии в интервале температур от 25 до 900°C. При комнатной температуре соединение расширяется слабо анизотропно ($\alpha_{\text{max}}/\alpha_{\text{min}} = 1.2$), при повышении температуры – степень анизотропии значительно возрастает ($\alpha_{\text{max}}/\alpha_{\text{min}} = 6.9$ при 900°C). Максимальное расширение наблюдается вдоль кристаллографической оси c ($\alpha_c = 10.45 \times 10^{-6} \text{°C}^{-1}$ при 25°C, $36.34 \times 10^{-6} \text{°C}^{-1}$ при 900°C), перпендикулярно которой располагаются борокислородные треугольники $[\text{BO}_3]$, минимальное – в плоскости нахождения треугольников.

Ключевые слова: борат, редкоземельные элементы, термическое расширение, терморентгенография, кристаллическая структура

DOI: 10.31857/S0132665123600048, **EDN:** SGYEIM

ВВЕДЕНИЕ

В системе $\text{BaO}-\text{Lu}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ на настоящий момент известно пять тройных соединений: $\text{Ba}_3\text{Lu}(\text{BO}_3)_3$ [1], $\text{Ba}_3\text{LuB}_9\text{O}_{18}$ [2], $\text{Ba}_3\text{Lu}_5\text{B}_5\text{O}_{17}$ [3], $\text{Ba}_3\text{Lu}_2\text{B}_6\text{O}_{15}$ [4] и $\text{Ba}_6\text{Lu}_5\text{B}_9\text{O}_{27}$ [5], последние два из которых были впервые получены и охарактеризованы авторами работы. Перечисленные соединения, активированные редкоземельными ионами, такими как Ce^{3+} , Tb^{3+} и Eu^{3+} , проявляют хорошие люминесцентные свойства, используются как красные, зеленые, синие (RGB) люминофоры в светодиодах белого свечения (wLED), более того, в некоторых случаях на их основе уже разработаны коммерческие люминофоры [3, 6–11]. Известно, что $\text{Ba}_3\text{Lu}(\text{BO}_3)_3$ и $\text{Ba}_3\text{LuB}_9\text{O}_{18}$ также обладают хорошими сцинтилляционными характеристиками для использования в детекторах рентгеновского и гамма-излучения [2]. С позиций материаловедения как для матриц люминофоров, так и для сцинтилляторов немаловажной характеристикой являются рассчитанные в широком интервале температур коэффициенты линейного и объемного термического расширения. Ранее нами было исследовано термическое поведение трех боратов указанной системы, а именно – $\text{Ba}_3\text{LuB}_9\text{O}_{18}$ [12], $\text{Ba}_3\text{Lu}_2\text{B}_6\text{O}_{15}$ [4] и $\text{Ba}_6\text{Lu}_5\text{B}_9\text{O}_{27}$ [5, 13], для каждого из которых был выявлен вклад как катионных, так и анионных структурных группировок в проявляемую анизотропию термического расширения.

Кристаллическая структура $\text{Ba}_3\text{Lu}(\text{BO}_3)_3$ была уточнена в работах [1, 14]. Соединение кристаллизуется в гексагональной сингонии, пр. гр. $R\bar{6}_3cm$, $a = b = 9.382$, $c = 17.421$ Å, $V = 1327.99$ Å³, $Z = 6$. Атомы лутетия занимают две независимые кристаллографические

позиции и находятся в окружении шести атомов кислорода, атомы бора координированы тремя атомами кислорода, образуя изолированные друг от друга треугольники $[\text{BO}_3]$. Четыре независимых атома бария окружены девятью атомами кислорода, образуя искаженные полиэдры $[\text{BaO}_9]$.

В настоящей работе борат $\text{Ba}_3\text{Lu}(\text{BO}_3)_3$ был получен методом твердофазного синтеза, а также впервые был исследован методом порошковой терморентгенографии в широком интервале температур (25–900°C) с целью обнаружения и описания возможных фазовых переходов, расчета коэффициентов линейного α и объемного α_V термического расширения, а также выявления его обусловленности особенностями кристаллического строения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Твердофазный синтез. Синтез $\text{Ba}_3\text{Lu}(\text{BO}_3)_3$ осуществлялся из реактивов Lu_2O_3 (Киргизский ГМК, чистота 99.93%), BaCO_3 (Реахим, чистота 99.99%) и H_3BO_3 (Невареактив, чистота 99.90%), рассчитанных в соответствующих стехиометрических соотношениях. Изначально Lu_2O_3 и BaCO_3 прокаливались в печи LOIP LF 7/13-G1 в течение 1 и 3 ч при температурах 900 и 600°C соответственно. Смесь компонентов помещалась в платиновый тигель и подвергалась предварительной термообработке в печи Nabertherm серии НТС при 500°C в течение 25 ч с целью декарбонизации, после чего осуществлялось перетирание порошка в агатовой ступке вручную с помощью агатового пестика и последующее прессование таблеток с помощью пресса LabTools при давлении 30 кг/см². Термообработка полученных таблеток проводилась при 900°C в течение 25 ч. В ходе синтеза также проводился промежуточный рентгенофазовый контроль.

Методы исследования. Исследования порошковой рентгеновской дифракции для определения фазового состава образца (РФА) производились на дифрактометре Rigaku MiniFlex II (CuK_α , геометрия на отражение, диапазон углов 2θ от 5° до 80°, шаг 0.02°, скорость 2 град/мин). Для закрепления на кювете проба была приготовлена с использованием гексановой суспензии. Для определения фазового состава использовался программный комплекс PDXL [15] и база данных PDF-2016 (ICDD).

Терморентгеновский эксперимент выполнялся с использованием дифрактометра Rigaku Ultima IV с использованием термоприставки для работы на воздухе со следующими параметрами: CuK_α , 40 кВ/35 мА, геометрия на отражение, высокоскоростной энергодисперсионный детектор D/teX Ultra, интервал температур 25–900°C, шаг 20°C, $2\theta = 5^\circ\text{--}90^\circ$. Обработка экспериментальных данных, уточнение параметров элементарной ячейки, их аппроксимация в функции от температуры и определение коэффициентов и фигур коэффициентов термического расширения выполнялись с использованием программного комплекса Rietveld To Tensor [16].

Кристаллическая структура была визуализирована с использованием программы VESTA [17].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенофазовый анализ (РФА). По результатам рентгенофазового анализа и последующей обработки рентгенограмм методом Ритвельда, образец содержал в своем фазовом составе только искомую $\text{Ba}_3\text{Lu}(\text{BO}_3)_3$ (#39744-ICSD), т.е. являлся гомогенным (рис. 1).

Терморентгенография (25–900°C). Как видно из рис. 2, во всем интервале температур исследования соединение не претерпевает каких-либо фазовых переходов, то есть остается стабильным. Следует отметить, что, анализируя данные терморентгеногра-

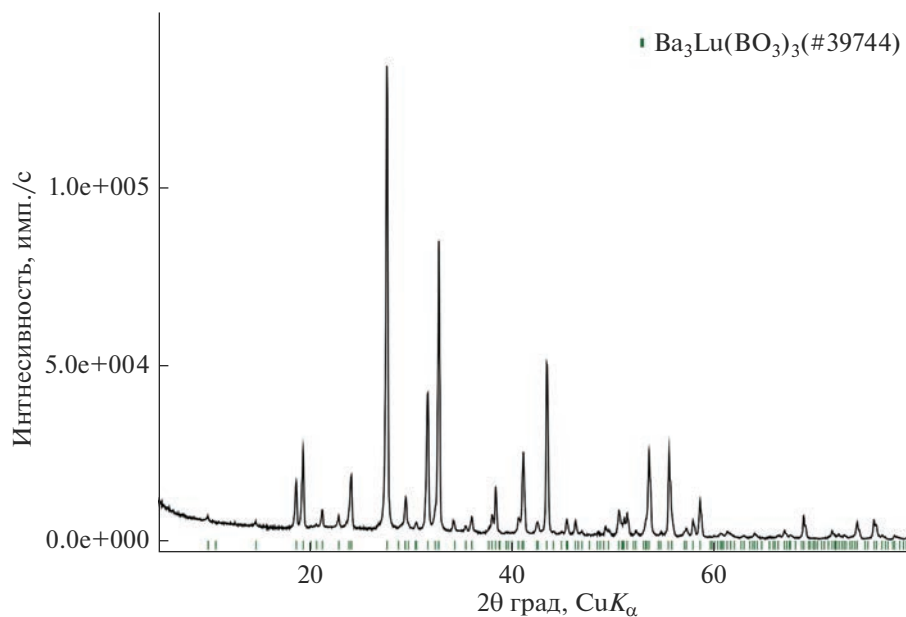


Рис. 1. Рентгенограмма синтезированного образца $\text{Ba}_3\text{Lu}(\text{BO}_3)_3$ (зелеными вертикальными линиями показаны характеристические линии $\text{Ba}_3\text{Lu}(\text{BO}_3)_3$).

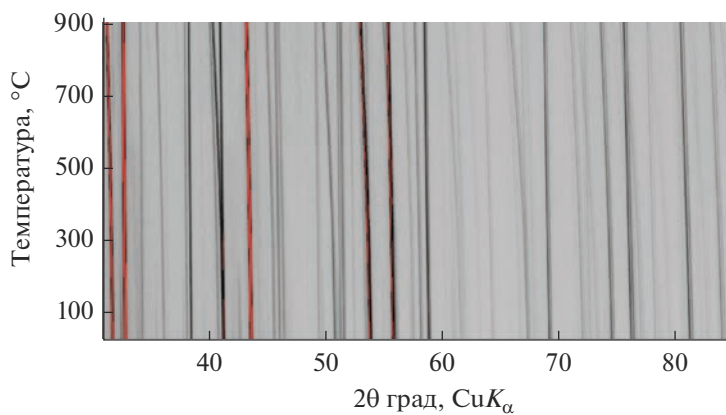


Рис. 2. Фрагмент 2D-изображения рентгенограмм $\text{Ba}_3\text{Lu}(\text{BO}_3)_3$.

фии, можно увидеть смещение пиков с разными индексами hkl в сторону меньших углов с разной скоростью (рис. 2), что говорит о резко анизотропном характере термического расширения.

На графике зависимости параметров элементарной ячейки от температуры (рис. 3) можно наблюдать резкое изменение параметра c и слабое изменение параметра a , т.е. структура действительно расширяется резко анизотропно. Из рисунка видно, что вблизи температуры 300°C на зависимости параметра c имеется незначительный пере-

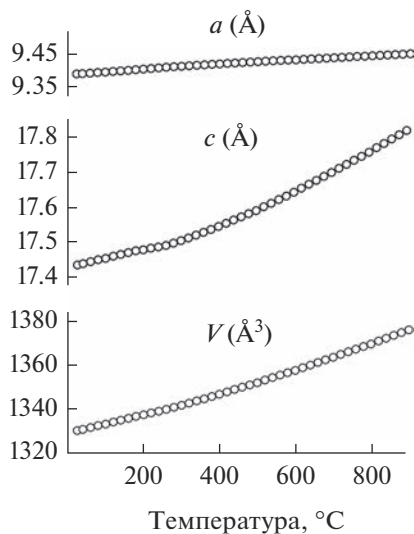


Рис. 3. Изменение параметров гексагональной ячейки $\text{Ba}_3\text{Lu}(\text{BO}_3)_3$ с температурой.

гиб. Такое поведение может быть связано либо с изменением угла наклона треугольников $[\text{BO}_3]$, о чем будет сообщено далее, либо с переходом к сверхструктуре, однако, на полученных экспериментальных дифрактограммах появление новых рефлексов во всем интервале температур не обнаруживается.

Линейные параметры ячейки $a = b$ и c , как и объем ячейки V , были аппроксимированы полиномами второй степени в интервале температур 25–900°C (табл. 1). Коэффициенты термического расширения при некоторых температурах приведены в табл. 1.

Термическое расширение. Структура $\text{Ba}_3\text{Lu}(\text{BO}_3)_3$ состоит из треугольников $[\text{BO}_3]$, октаэдров $[\text{LuO}_6]$ и искаженных девятивершинников $[\text{BaO}_9]$. Общий мотив структуры может быть охарактеризован как слоистый — в элементарной ячейке выделяется последовательное чередование слоя из октаэдров $[\text{LuO}_6]$ с двумя слоями из полиэдров $[\text{BaO}_9]$, при этом “сшивающие” борокислородные треугольники располагаются между каждым слоем (рис. 4).

Термическое расширение стандартное для боратов с треугольными радикалами [18] и во всем интервале температур максимально вдоль направления, перпендикулярного плоскости расположения боратных треугольников ($\alpha_c = 10.45 \times 10^{-6} \text{°C}^{-1}$ при 25°C, $36.34 \times 10^{-6} \text{°C}^{-1}$ при 900°C), и минимально — в плоскости нахождения треугольников, что обусловлено прочностью существенно ковалентных химических связей В—О, обуславливающих термические колебания атомов бора и кислорода, предпочтительно перпендикулярно этих связей. Атомы бора и кислорода колеблются максимально вдоль нормали к плоскости треугольников, и минимально — в самой плоскости, обуславливая максимальное и минимальное расширение вдоль данных направлений. Интересным представляется тот факт, что расширение в плоскости ab , вдоль которой также располагаются слои из катионных полиэдров, имеет затухающий с температурой характер ($\alpha_a = \alpha_b = 9.07 \times 10^{-6} \text{°C}^{-1}$ при 25°C, $5.24 \times 10^{-6} \text{°C}^{-1}$ при 900°C), что, в свою очередь, не оказывает влияния на увеличение объемного коэффициента расширения α_V (табл. 1). Как было показано нами в ряде работ, посвященных изучению термического расширения Ва—Лу боратов [4, 5, 12, 13], химические связи В—О и Lu—O

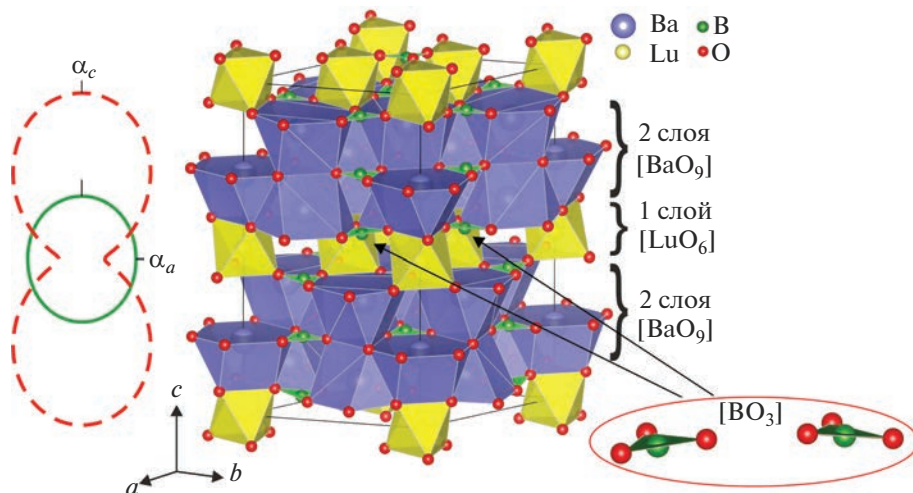


Рис. 4. Кристаллическая структура $\text{Ba}_3\text{Lu}(\text{BO}_3)_3$ в проекции на плоскость ac и фигуры коэффициентов термического расширения (25°C — сплошная зеленая линия, 900°C — штриховая красная линия).

достаточно прочные и с температурой практически не претерпевают изменений. В свою очередь, связи Ва—О — более слабые, формируют большие искаженные полиэдры и могут претерпевать существенные изменения с температурой. Как видно из рис. 4, боро-кислородные треугольники связаны с октаэдрами через общие атомы кислорода по вершинам, а с полиэдрами бария — посредством трех общих ребер. В структуре можно выделить слои В1, В2 и В3, сложенные треугольными радикалами, центральными атомами которых являются В1, В2 и В3 соответственно (рис. 5). “Сшивающие” между собой слои из барий-кислородных полиэдров треугольники $[\text{B}_2\text{O}_3]$ практически параллельны плоскости ab . В свою очередь, треугольники $[\text{B}_1\text{O}_3]$ и $[\text{B}_3\text{O}_3]$ отклонены от плоскости ab на 7.18° . Как было показано, например, в работе [19], с температурой треугольные радикалы $[\text{BO}_3]$ могут изменять свой наклон, становясь менее или более параллельными по отношению к плоскости ab . Можно предположить, что в $\text{Ba}_3\text{Lu}(\text{BO}_3)_3$ треугольники $[\text{B}_1\text{O}_3]$ и $[\text{B}_3\text{O}_3]$ меняют свой наклон, становясь более параллельными по отношению к плоскости ab . За счет протекания данного процесса и собственно термического расширения длин связей Ва—О (их удлинения вдоль оси c), большие барий-кислородные полиэдры могут претерпевать искажения — одновременно расширяться вдоль направления c и сжиматься в плоскости ab , что приводит к слабому затуханию термического расширения по параметрам $a = b$.

Таблица 1. Коэффициенты термического расширения $\text{Ba}_3\text{Lu}(\text{BO}_3)_3$ при некоторых температурах

α ($10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$)	Температура, $^\circ\text{C}$			
	25	300	600	900
$\alpha_a = \alpha_b$	9.07(1)	7.73(4)	6.26(4)	5.24(8)
α_c	10.45(4)	19.56(2)	29.52(2)	36.34(3)
α_V	28.6(2)	35.1(8)	42.1(8)	46.8(2)
$\alpha_{\text{max}}/\alpha_{\text{min}}$	1.2	2.5	4.7	6.9

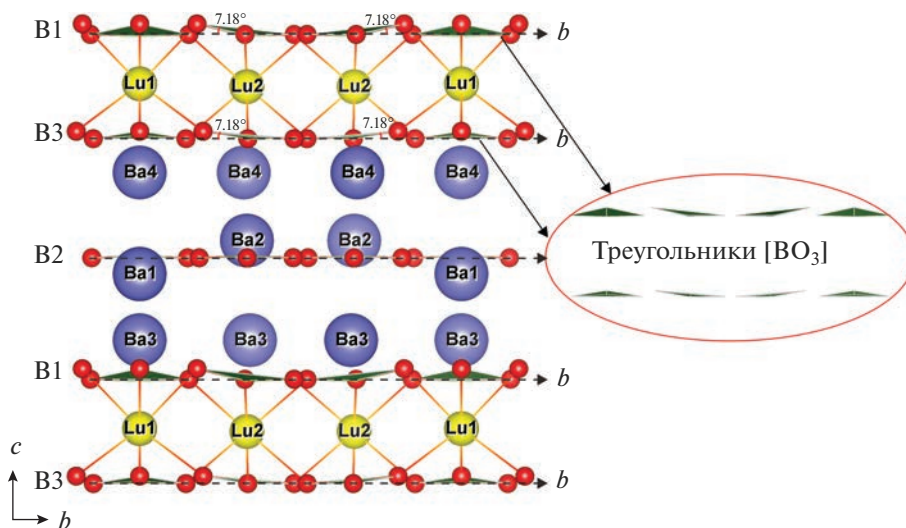


Рис. 5. Фрагмент кристаллической структуры $\text{Ba}_3\text{Lu}(\text{BO}_3)_3$ в проекции на плоскость bc с выделенными слоями В из треугольников $[\text{BO}_3]$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполнения настоящей работы был выявлен резко анизотропный характер термического расширения $\text{Ba}_3\text{Lu}(\text{BO}_3)_3$, обусловленный особенностями кристаллического строения. Максимальное расширение наблюдается вдоль оси c ($\alpha_c = 10.45(4) \times 10^{-6} \text{C}^{-1}$ при 25°C), т.е. перпендикулярно плоскости нахождения боро-кислородных треугольников, минимальное – в плоскости ab ($\alpha_a = \alpha_b = 9.07(1) \times 10^{-6} \text{C}^{-1}$ при 25°C). Анизотропия расширения возрастает с увеличением температуры ($\alpha_{\text{max}}/\alpha_{\text{min}} = 1.2$ при 25°C , $\alpha_{\text{max}}/\alpha_{\text{min}} = 6.9$ при 900°C). Выявлен затухающий с температурой характер расширения в плоскости ab , что может быть связано с изменением угла наклона треугольников $[\text{BO}_3]$.

Работа в части синтеза, интерпретации рентгеновских данных, обобщения полученных результатов поддержана Стипендией Президента РФ № СП-408.2022.3 (Я.П. Бирюков), в части термообработки образцов, проведения рентгеновских экспериментов – выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (№ 0081-2022-0002, ИХС РАН). Рентгеновские эксперименты выполнены с использованием оборудования ресурсного центра СПбГУ “Рентгенодифракционные методы исследования”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Илюхин А.Б., Джурунский Б.Ф. Кристаллические структуры двойных оксоборатов $\text{LnCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Lu}$) и $\text{Eu}_2\text{CaO}(\text{BO}_3)_2$ // Журн. неорганической химии. 1993. Т. 38. № 6. С. 917–921.
2. Duan C., Li W., Yuan J., Zhao J. Synthesis, crystal structure and X-ray excited luminescent properties of $\text{LuBa}_3\text{B}_9\text{O}_{18}$ // J. Alloys and Compounds. 2008. V. 458. P. 536–541.
3. Hermus M., Phan P.C., Duke A.C., Brgoch J. Tunable optical properties and increased thermal quenching in the blue-emitting phosphor series: $\text{Ba}_2(\text{Y}_{1-x}\text{Lu}_x)_5\text{B}_5\text{O}_{17}:\text{Ce}^{3+}$ ($x = 0-1$) // Chemistry of Materials. 2017. V. 29. P. 5267–5275.

4. *Biryukov Y.P., Bubnova R.S., Krzhizhanovskaya M.G., Filatov S.K.* Structure refinement and thermal properties of novel cubic borate $\text{Lu}_2\text{Ba}_3\text{B}_6\text{O}_{15}$ // *Materials Chemistry and Physics*. 2019. V. 229. P. 355–361.
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 Crystallographica*. 2019. B75. P. 697–703.
6. *Höppe H.A.* Recent developments in the field of inorganic phosphors // *Angewandte Chemie. Int. Ed.* 2009. V. 48. P. 3572–3582.
7. *Pimputkar S., Speck J.S., DenBaars S.P., Nakamura S.* Prospects for LED lighting // *Nature Photonics*. 2009. V. 3. P. 180–182.
8. *Mikami M., Kijima N., Bertrand B., Stankovski M., Gonze X.* Theoretical Approach for White-LED Phosphors: from Crystal Structures to Optical Properties // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2011. V. 18. P. 102001.
9. *Duke A.C., Hariyani S., Brgoch J.* $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{B}_6\text{O}_{15}:\text{Ce}^{3+}$ – a high symmetry, narrowemitting blue phosphor for wide-gamut white lighting // *Chemistry of Materials*. 2018. V. 30. № 8. P. 2668–2675.
10. *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. P. 8030–8034.
11. *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 $\text{Ba}_6(\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x)_5\text{B}_9\text{O}_{27}$ ($x = 0.02\text{--}0.2$) // *Ceramics International*. 2022. V. 48. № 11. P. 15966–15974.
12. *Biryukov Y.P., Bubnova R.S., Filatov S.K., Ugolkov V.L.* Thermal expansion anisotropy of $\text{LuBa}_3\text{B}_9\text{O}_{18}$ borate composed of isolated rigid B_3O_6 groups // *Materials Chemistry and Physics*. 2018. V. 219. P. 233–241.
13. *Biryukov Y.P., Bubnova R.S., Filatov S.K.* Synthesis, crystal structures and thermal expansion of novel lutetium-barium borates // *Acta Crystallographica*. 2019. A75. e267.
14. *Cox James R., Keszler Douglas A., Huang J.* The Layered Borates $\text{Ba}_3\text{M}(\text{BO}_3)_3$ ($\text{M} = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Y}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}, \text{and Sc}$) // *Chemistry of Materials*. 1994. V. 6. № 11. P. 2008–2013.
15. *Sasaki A., Himeda A., Konaka H., Muroyama N.* Ab initio crystal structure analysis based on powder diffraction data used PDXL // *Rigaku J.* 2010. V. 26. P. 10–14.
16. *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*. 2018. V. 44. P. 33–40.
17. *Momma K., Izumi F.* VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data // *J. Applied Crystallography*. 2011. V. 44. P. 1272–1276.
18. *Bubnova R.S., Filatov S.K.* High-Temperature borate crystal chemistry // *Zeitschrift für Kristallographie – Crystalline Materials*. 2013. V. 228. P. 395–428.
19. *Smirnova E.S., Alekseeva O.A., Dudka A.P., Khmelinin D.N., Frolov K.V., Lyubutina M.V., Gudim I.A., Lyubutin I.S.* Crystal structure and structural phase transition in $(\text{Ho}_{0.96}\text{Bi}_{0.04})\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ in the temperature range 11–500 K // *Acta Crystallographica*. 2019. V. B75. P. 954–968.