

*На правах рукописи*



Ковтунец Евгений Викторович

**СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ДВОЙНЫХ БОРАТОВ  
В СИСТЕМАХ  $M_2O-RE_2O_3-B_2O_3$   
( $M = Na, K, Rb$ ;  $RE = La-Lu, Y, Sc$ )**

1.3.8 – Физика конденсированного состояния

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Иркутск – 2024 г.

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки **Байкальском институте природопользования** Сибирского отделения Российской академии наук

Научный руководитель:

кандидат химических наук,  
**Субанakov Алексей Карпович**

Официальные оппоненты:

**Втюрин Александр Николаевич**  
доктор физико-математических наук,  
старший научный сотрудник  
Институт физики им. Л.В. Киренского  
Сибирского отделения Российской академии наук  
- обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО  
РАН,  
главный научный сотрудник лаборатории  
молекулярной спектроскопии.

**Дресвянский Владимир Петрович**  
доктор физико-математических наук, доцент,  
Иркутский филиал ФГБУН Института лазерной  
физики Сибирского отделения Российской  
академии наук,  
заведующий филиалом.

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки **Институт геологии и  
минералогии им. В.С. Соболева** Сибирского  
отделения Российской академии наук

Защита состоится «\_\_» \_\_\_\_\_ **2024 г.** в **14<sup>00</sup>** на заседании диссертационного совета Д 24.2.306.01 при Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Иркутский государственный университет» по адресу: 664003, г. Иркутск, бульвар Гагарина, д. 20.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Иркутский государственный университет» и на сайте: <http://isu.ru/>.

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ **2024 г.**

Отзывы на автореферат (в 2-х экземплярах, заверенные печатью организации) просьба выслать по адресу: 664003, г. Иркутск, бульвар Гагарина, д. 20; учёному секретарю диссертационного совета Д 24.2.306.01 Аграфонову Ю.В. e-mail: [agrafonov@physdep.isu.ru](mailto:agrafonov@physdep.isu.ru)

Учёный секретарь  
диссертационного совета Д 24.2.306.01,  
доктор физико-математических наук,  
профессор

Аграфонов  
Юрий Васильевич

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы:** бораты как класс неорганических соединений хорошо известны в качестве материалов, востребованных в различных производственных сферах. Так нелинейно-оптические кристаллы  $\beta$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4$  (ВВО) и  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  (ЛВО), обладающие высокими порогами оптического повреждения и диапазоном прозрачности (190 нм для ВВО и 170 нм для ЛВО), широко используются для генерации видимого и ультрафиолетового излучения в мощных импульсных лазерах [1–2]. Допированные соединения  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}:\text{GdMgB}_5\text{O}_{10}$  и  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}:\text{GdMgB}_5\text{O}_{10}$  используются в качестве люминофоров в эффективных люминесцентных лампах, имеющих высокий показатель цветопередачи [3].  $\text{ScVO}_3:\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Sr}_3\text{Sc}(\text{VO}_3)_3$  представляет интерес как лазерные среды, сопоставимые по своим характеристикам с  $\text{Cr}^{3+}:\text{BeAl}_2\text{O}_3$  и александритом, соответственно [4–5]. В качестве полифункционального материала, сочетающего в себе свойства лазерной среды и преобразователя оптической частоты известен кристалл хантита  $\text{Nd}:\text{YAl}_3(\text{VO}_3)_4$ , применяющийся в виде компактного источника зеленого излучения [6]. Кристалл  $\text{Li}_6R(\text{VO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$  ( $R = \text{Gd}, \text{Y}$ ) представляет собой эффективный сцинтиллятор для обнаружения нейтронов [7].

Структурное разнообразие, обусловленное возможностью двойкой гибридизации атомов бора и последующей полимеризацией образующихся  $[\text{VO}_3]^{3-}$ -треугольников и  $[\text{VO}_4]^{5-}$ -тетраэдров, высокая химическая стабильность, доступные методы синтеза, подходящая ширина запрещенной зоны, высокие оптические показатели и устойчивость к лазерному повреждению, механическая прочность и необходимый диапазон прозрачности – качества, которые выгодно отличают коммерческие материалы на основе боратов и способствуют растущему интересу со стороны исследователей-материаловедов, занимающихся поиском кристаллических матриц для построения эффективных люминофоров, разработкой нелинейно-оптических материалов с высокой степенью преобразования лазерного излучения и многофункциональных SFD-кристаллов (self-frequency-doubling – процесс самоудвоения частоты, представляет собой комбинацию лазерного излучения и удвоения его частоты).

В последние десятилетия значительное внимание исследователей привлекают бораты редкоземельных элементов, обладающие нелинейно-оптическими свойствами, например  $\text{YAl}_3(\text{VO}_3)_4$  (YAB) [8],  $\text{Ca}_4\text{REO}(\text{VO}_3)_3$  ( $\text{RE} =$  редкоземельный элемент) [9] и  $\text{Na}_3\text{La}_9\text{O}_3(\text{VO}_3)_8$  [10]. Их фундаментальные полосы поглощения расположены на длинах волн выше 200 нм, что делает невозможным использование подобных материалов для генерации излучения в дальнем УФ-диапазоне. Известно, что расширению окна прозрачности способствует наличие щелочных металлов и некоторых редкоземельных катионов ( $\text{Sc}, \text{Y}, \text{La}, \text{Gd}$  и  $\text{Lu}$ ) в составе соединения из-за отсутствия в электронной конфигурации dd- и ff-переходов. Таким образом, двойные бораты,

содержащие одновалентные и трехвалентные металлы, являются перспективными, но все ещё слабоизученными объектами, информация о составе, структуре и физических свойствах которых требуется для дизайна новых функциональных материалов прозрачных в дальнем УФ-диапазоне.

**Цель работы:** Синтез двойных боратов в системах  $M_2O-RE_2O_3-B_2O_3$  ( $M = Na, K, Rb; RE = La-Lu, Y$ ), определение кристаллической структуры и исследование физических свойств.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- изучить возможность образования двойных боратов – формульных аналогов:  $M_3RE(BO_3)_2$ ,  $M_3RE_2(BO_3)_3$ ,  $M_3RE_3(BO_3)_4$ ,  $M_3REB_6O_{12}$ , (где  $M = Na, K, Rb; RE = La-Lu, Y$ ), определить границы изовалентного катионного изоморфизма;
- синтезировать выявленные новые соединения, изучить структуру, кристаллографические, термические характеристики и некоторые физические свойства;
- изучить возможность получения эффективных люминофоров методом допирования отдельных представителей двойных боратов оптически активными ионами РЗЭ;
- установить влияние природы щелочных и редкоземельных катионов и  $[BO_3]^{3-}$ ,  $[B_5O_{10}]^{5-}$  анионов на состав, структуру и функциональные свойства фаз.

Диссертационная работа выполнялась в рамках Программы V.45.1. Приоритетного направления РАН V.45. в соответствии с планами научных исследований, проводимых в Байкальском институте природопользования СО РАН по проектам «Разработка физико-химических основ получения новых сложнооксидных фаз переходных металлов и стеклокристаллических композитов со свойствами активных диэлектриков и/или люминофоров» (2017–2020 гг., № ГР АААА-А17-117021310256-9) и «Сложнооксидные соединения молибдена, вольфрама, бора и их смешанноанионные производные как основа новых полифункциональных материалов» (2020–2023 гг., № ГР. АААА-А21-121011890009-6). На отдельных этапах она была поддержана грантами РФФИи РНФ. Основные результаты диссертационной работы были получены и прошли экспертную оценку в рамках реализации следующих проектов:

1. грант РФФИ № 18-08-00985 «Фазовые равновесия в системах  $Rb_2O-RE_2O_3-B_2O_3$  как основа получения новых активно-нелинейных кристаллов»;
2. грант РФФИ № 20-33-90188 Аспирант «Синтез, структура и оптические свойства двойных боратов семейств  $M_3RB_6O_{12}$ ,  $M_3R_2B_3O_9$ ,  $M_3R_3B_4O_{12}$  ( $M = K, Rb, Cs; R = La-Lu, Y$ ), легированных оптически активными редкоземельными ионами»;

3. Грант РФФИ № 23-23-00451 «Поиск и разработка новых функциональных материалов для фотоники, оптики и ионики твердого тела на примере  $\text{Na}_2\text{O}-\text{R}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$  ( $R = \text{Bi}, \text{Yb}, \text{In}, \text{Sc}$ ) систем».

**Научная новизна работы.** Изучена возможность образования двойных боратов – формульных аналогов:  $M_3RE(\text{BO}_3)_2$ ,  $M_3RE_2(\text{BO}_3)_3$ ,  $M_3RE_3(\text{BO}_3)_4$ ,  $M_3REB_6O_{12}$ , (где  $M = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ ;  $RE = \text{La-Lu}, \text{Y}$ ). Получено 33 новых двойных бората, принадлежащих к шести структурным типам. Разработаны режимы твердофазного синтеза (ТФС) выявленных соединений, определены термические и кристаллографические характеристики большинства из них. Методом «симулированного отжига» определена структура на порошке соединения  $\text{Na}_3\text{Yb}(\text{BO}_3)_2$ . Изучена люминесценция двойных боратов  $\text{K}_3\text{Eu}_3(\text{BO}_3)_4$ ,  $\text{Rb}_3\text{Eu}_3(\text{BO}_3)_4$ , и впервые синтезированных люминофоров  $\text{Rb}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_3:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ ;  $\text{Na}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_2:\text{Sm}^{3+}$ . Впервые изучены ионопроводящие свойства соединений  $\text{Na}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_2$ ,  $\text{K}_3\text{Yb}(\text{BO}_3)_2$ ,  $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{BO}_3)_3$ ,  $\text{Rb}_3\text{Eu}_3(\text{BO}_3)_4$ ,  $\text{Na}_3\text{Sc}(\text{BO}_3)_2$ ,  $\text{K}_3\text{EuB}_6\text{O}_{12}$  и нелинейно-оптические свойства  $\text{K}_3\text{REB}_6\text{O}_{12}$  ( $RE = \text{Pr-Lu}$ ),  $\text{K}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_3$  ( $RE = \text{Yb}, \text{Lu}$ ),  $\text{Na}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_3$  ( $RE = \text{La-Eu}$ ). Впервые определены главные значения тензора термического расширения  $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{BO}_3)_3$  и  $\text{Na}_3\text{Sc}(\text{BO}_3)_2$ .

**Практическая значимость работы.** Рентгенографические данные по 4 новым соединениям включены в базу данных ICDD PDF-2 с высшим знаком качества и найдут применение при исследовании фазовых соотношений в многокомпонентных системах; рентгеноструктурные данные по 4 соединениям включены в базу данных CCDC (The Cambridge Crystallographic Data Centre) и увеличат возможность поиска кристаллохимических закономерностей в ряду борокислородных соединений. Сведения о структуре и свойствах новых соединений могут быть рекомендованы для использования в справочниках, монографиях и курсах лекций по физической, неорганической химии, кристаллохимии и химии бора и др. Оптические свойства некоторых полученных соединений указывают на перспективность их использования в качестве объектов для разработки новых люминесцентных материалов.

**Методология и методы диссертационного исследования.** Методология исследования включала в себя поиск новых двойных боратов и комплексное изучение их кристаллической структуры, термического поведения и физических свойств. Основой поиска стал направленный синтез изоформульных аналогов известных соединений. Новые фазы получали твердофазной реакцией, золь-гель синтезом и раствор-расплавной кристаллизацией. Уточнение кристаллической структуры осуществлялось методом Ритвельда. Термическое поведение изучалось методами ДСК, ТГ и высокотемпературной рентгенографии. В работе широко использовались методы оптической спектроскопии: ИК-спектры, спектры люминесценции

и возбуждения. Нелинейно-оптический отклик изучался методом Курца-Перри. Ионопроводящие свойства были изучены методом импедансной спектроскопии. Поиск путей ионного транспорта осуществляли построением карт суммы валентных усилий (СВУ).

**Достоверность** полученных результатов обеспечивается соответствием расчётных и экспериментальных данных, использованием однотипного оборудования, проверенного и откалиброванного по эталонным образцам, воспроизводимостью результатов твердофазного синтеза, соответствием поставленным задачам используемых взаимодополняемых методов исследования. Полученные различными методами результаты не противоречат друг другу и согласуются с ранее опубликованными теоретическими и экспериментальными данными.

#### **Личный вклад автора.**

Автором диссертации проведен поиск источников, анализ и обобщение литературных данных по двойным боратам, содержащим щелочные и редкоземельные металлы, сформулированы цели и задачи, спланирован и выполнен синтез двойных боратов различными методами, изучены их оптические, термические и ионопроводящие свойства. Автор самостоятельно проводил рентгено-фазовый анализ (РФА) и уточнение кристаллических структур методом Ритвельда, обрабатывал и интерпретировал экспериментальные данные: ИК-спектры, спектры возбуждения и свечения, кривые ДСК и ТГ, данные полученные методами Курца-Перри и импедансной спектроскопии, представлял полученные результаты на конференциях и в виде публикаций в научных журналах.

#### **Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Новые двойные бораты  $Rb_3RE_3(BO_3)_4$  ( $RE = Pr-Dy$ ),  $M_3RE_2(BO_3)_3$  ( $M = K, RE = Yb, Lu$  и  $M = Rb, RE = Ho, Er, Tm$ ),  $Na_3RE(BO_3)_2$  ( $RE = Dy-Tm$ ),  $Na_3RE(BO_3)_2$  ( $RE = Tm, Yb, Lu$ ) кристаллизуются в пространственных группах  $P2_1/c$ ,  $Pna2_1$ ,  $P2_1/c$  и  $P\bar{1}$  соответственно. Анионный каркас структур формируется изолированными  $[BO_3]^{3-}$  треугольниками. Соединения  $Rb_3RE_3(BO_3)_4$  ( $RE = Pr-Dy$ ) стабильны при температуре ниже  $\sim 800$  °С, при которой начинается их твердофазное разложение с образованием ортоборатов РЗЭ и выделением летучих компонент,  $Rb_3RE_2(BO_3)_3$  ( $RE = Ho, Er, Tm, Y$ ) плавятся конгруэнтно в узком температурном диапазоне.
2. Новые двойные бораты  $M_3REB_6O_{12}$  ( $M = K, RE = Pr, Sm, Dy-Yb$  и  $M = Rb, RE = La, Pr, Gd-Er$ ), кристаллизуются в структурном типе  $K_3YB_6O_{12}$  с NCS пр.гр.  $R32$ , и проявляют низкую интенсивность сигналов ГВГ, которая изменяется немонотонно в зависимости от природы РЗЭ и составляет от 0.6 до 2 единиц кварцевого эталона. Анионный каркас структуры сформирован  $[B_5O_{10}]^{5-}$  группировками. Соединения состава  $Rb_3REB_6O_{12}$  ( $RE = La, Pr, Gd-Ho$ ) плавятся инконгруэнтно.

3. Расположение в кристаллографическом направлении *c* легко деформирующихся  $\text{NaO}_8$  и  $\text{NaO}_6$  полиэдров, обуславливает резкую анизотропию теплового расширения  $\text{Na}_3\text{Sc}(\text{BO}_3)_2$ . Ограничения симметрии, накладываемые на положения атомов в элементарной ячейке  $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{BO}_3)_3$ , способствуют расширению полиэдра  $\text{NaO}_8$  в плоскости *ab* и сжатию в кристаллографическом направлении *c* за счет укорачивания связи Na-O(1).
4. В спектрах люминесценции и возбуждения  $\text{K}_3\text{Eu}_3(\text{BO}_3)_4$ ,  $\text{Rb}_3\text{Eu}_3(\text{BO}_3)_4$ ,  $\text{Na}_3\text{Y}_{0.99}\text{Sm}_{0.01}(\text{BO}_3)_2$  преобладают полосы, характерные для переходов  $4f-4f$  соответствующих РЗЭ, находящихся в поле лигандов без центра симметрии.
5. Для соединений  $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{BO}_3)_3$ ,  $\text{Na}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_2$ ,  $\text{K}_3\text{Yb}(\text{BO}_3)_2$ ,  $\text{Rb}_3\text{Eu}_3(\text{BO}_3)_4$ ,  $\text{Na}_3\text{Sc}(\text{BO}_3)_2$ ,  $\text{K}_3\text{ErB}_6\text{O}_{12}$  характерен ионный тип проводимости, в  $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{BO}_3)_3$  и  $\text{Na}_3\text{Sc}(\text{BO}_3)_2$  возможна трехмерная диффузия ионов  $\text{Na}^+$  при повышенной температуре.

**Апробация работы и публикации.** Материалы диссертации доложены и обсуждены на XVIII, XIX, XXI, XXII, XXIII Международной научно-практической конференции «КУЛАГИНСКИЕ ЧТЕНИЯ: техника и технологии производственных процессов» (Чита, 2018, 2019, 2021, 2022, 2023 г.), Ежегодной научно-практической конференции преподавателей, сотрудников и аспирантов Бурятского государственного университета (г. Улан-Удэ, 2019 г.), Национальной конференции с международным участием ВСГУТУ «Образование и наука» (Улан-Удэ, 2019 г.), XXI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Санкт-Петербург, 2019 г.), IX школе-семинаре молодых ученых России «Проблемы устойчивого развития региона», посвященной 70-летию академика РАН А. К. Тулохонова (г. Улан-Удэ, 2019 г.), IV Всероссийской молодежной научной конференции с международным участием «Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы» (г. Улан-Удэ, 2020 г.), Международной научно-практической конференции «Байкал – Ворота в Азию» (Улан-Удэ, 2021 г.), XXXI российской молодежной научной конференции с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», посвященная 90-летию со дня рождения профессора В. М. Жуковского (Екатеринбург, 2021 г.), IV Байкальском материаловедческом форуме (г. Улан-Удэ, побережье Байкала, 2022 г.), XVIII Российском совещании по экспериментальной минералогии (г. Иркутск, 2022 г.), Национальной научно-практической конференции ВСГУТУ «Образование и наука» посвященная 100-летию Республики Бурятия (Улан-Удэ, 2023 г.).

Основное содержание работы изложено в 16 публикациях, в том числе 8 статей из которых – в журналах, рекомендованных ВАК (из них 5 – в журналах, входящих в систему цитирования Web of Science, 3 в журналах, входящих в систему цитирования Scopus).

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, обзора литературы (гл. 1), описания экспериментальных методик (гл. 2), изложения основных результатов исследования (гл. 3–6), заключения и списка цитируемой литературы (108 наименований).

Работа изложена на 103 страницах печатного текста, включая 68 рисунка и 33 таблицы.

### ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** кратко обоснована актуальность работы, сформулированы ее цель и задачи, а также положения, выносимые на защиту. Показаны научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В **первой главе** содержатся систематизированные и обобщенные данные об известных представителях семейств двойных боратов:  $M_2RE_2O(BO_3)_2$ ,  $M_3RE(BO_3)_2$ ,  $M_3RE_2(BO_3)_3$ ,  $M_3RE_3(BO_3)_4$ ,  $M_3REB_6O_{12}$  ( $M = Na, K, Rb$ ;  $RE = La-Lu, Y$ ), их строению и свойствам. На основании проведенного анализа литературных источников сформулированы цель и задачи настоящего исследования.

Во **второй главе** описаны методы синтеза двойных боратов, а также приводятся описания экспериментальных установок и приборов, которые применялись для исследования физических свойств полученных соединений.

Дифференциальные сканирующие калориметрические (ДСК) измерения проводились на термоанализаторе STA 449 F1 Jupiter (NETZSCH) в диапазоне температур 30–1200°C в потоке аргона. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на порошковом автоматическом дифрактометре D8 ADVANCE фирмы Bruker AXS ( $CuK_{\alpha}$ , шаг сканирования 0.01–0.02°). Тепловое расширение было изучено методом порошковой рентгеновской дифракции с использованием высокотемпературной камеры Anton Paar НТК 16 в диапазоне 30–800°C с шагом 50°C. Уточнение кристаллических структур осуществляли методом Ритвельда в ПО Toras 4.2. Визуализация и расчет тензора параметров теплового расширения выполнялись с использованием программного пакета ТТТ. Предварительные спектры свечения и возбуждения исследуемых порошков были получены на оптическом спектрофотометре LS55 (Perkin Elmer).

Для определения координационного окружения атомов бора в новых соединениях были получены инфракрасные (ИК) спектры в диапазоне от 500 до 2000  $cm^{-1}$ , снятые с разрешением 1  $cm^{-1}$  при комнатной температуре (инфракрасный альфа-спектрофотометр Bruker Alpha с таблетками KBr в качестве стандартов). Электропроводность измеряли двухконтактным методом импедансной спектроскопии при нагревании и охлаждении со скоростью 2 град/мин в диапазоне частот 1–10<sup>6</sup> Гц (импедансметр «Z-1500J»).

Все описанные выше работы по синтезу и характеристике двойных боратов выполнены автором на оборудовании лаборатории оксидных систем и Центра коллективного пользования БИП СО РАН (г. Улан-Удэ).

Спектры свечения и возбуждения высокого разрешения были получены в лаборатории физики монокристаллов (Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск).

Измерения генерации второй гармоники лазерного излучения (ГВГ) проводились автором в лаборатории технологии функциональных материалов (Кафедра химической технологии и новых материалов Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова).

В **третьей главе** описаны условия твердофазного синтеза конкретных представителей различных семейств двойных боратов. Для 31 двойного бората методом Ритвельда рассчитаны параметры элементарных ячеек, для 11 из них также координаты атомов, изотропные параметры атомного смещения, расчетная и экспериментальная рентгенограммы с разностной кривой. Показано, что впервые синтезированные представители семейства  $M_3REB_6O_{12}$ , где  $M = K$ ,  $RE = Pr, Sm, Dy, Ho, Er, Tm, Yb$  и  $M = Rb, RE = La, Pr, Gd, Tb, Dy, Ho, Er$  кристаллизуются в тригональной сингонии с нецентросимметричной пространственной группой (далее пр. гр.)  $R\bar{3}2$ . Рассматривается выбор начальной структурной модели для уточнения. Показано, что обе модели  $K_3Yb_6O_{12}$  и  $K_3Tb_6O_{12}$  дают приемлемые R-факторы, и удовлетворительно описывают экспериментальную дифракционную картину синтезированных соединений. Тем не менее в случае модели со структурной неупорядоченностью  $K_3Tb_6O_{12}$  остаются неописанными рефлексы в области  $16^\circ 2\theta$  (рис. 1). Таким образом, для уточнения структуры соединений  $M_3REB_6O_{12}$  ( $M = K, RE = Pr, Sm, Dy-Yb$  и  $M = Rb, RE = La, Pr, Gd-Er$ ) в качестве начальной модели использовались данные  $K_3Yb_6O_{12}$ .

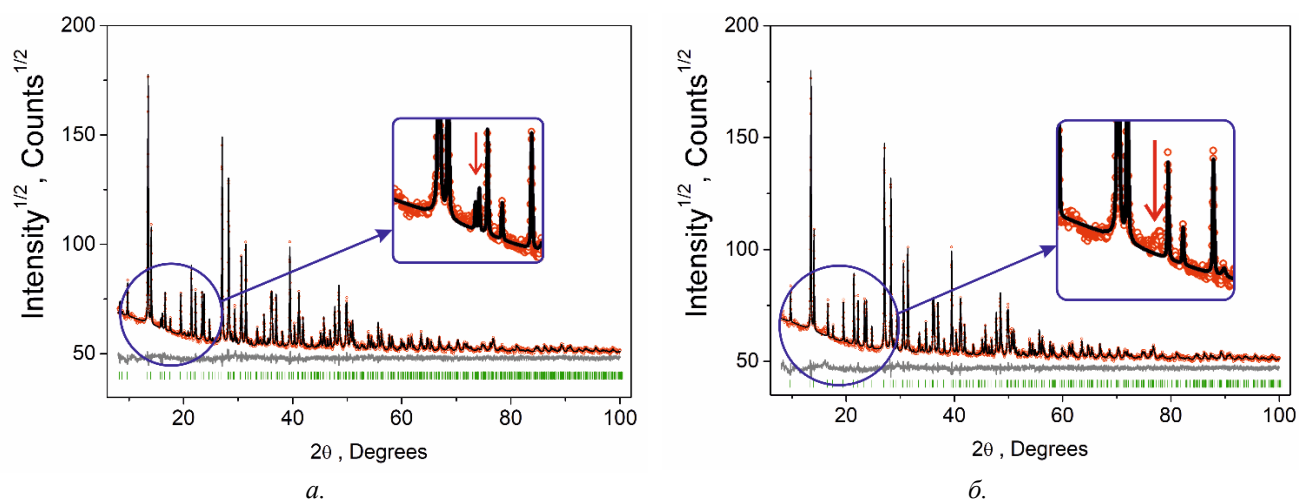


Рисунок 1 - Уточнение структуры  $K_3DyB_6O_{12}$  методом Ритвельда с использованием стартовых структурных параметров а.) соединения  $K_3Yb_6O_{12}$  и б.)  $K_3Tb_6O_{12}$  (модель со структурной неупорядоченностью)

Соединения состава  $Rb_3RE_3(BO_3)_4$  ( $RE = Pr-Dy$ ) кристаллизуются в моноклинной сингонии с пр. гр.  $P2_1/c$  и изоструктурны  $K_3Er_3(BO_3)_4$ . Новые представители семейства

$M_3RE_2(BO_3)_3$  ( $M = K, RE = Yb, Lu$  и  $M = Rb, RE = Ho, Er, Tm$ ) кристаллизуются в ромбической сингонии с пр. гр.  $Pna2_1$  и изоструктурны  $Rb_3Y_2(BO_3)_2$ . Для всех полученных представителей семейств сохраняется тенденция на увеличение объема элементарной ячейки с ростом радиуса РЗЭ и при переходе от калия к рубидию.

Для впервые полученных 5 представителей двойных боратов состава  $Na_3RE(BO_3)_2$  ( $RE = Ho-Lu$ ) показано, что с более крупными катионами Ho, Er, Tm соединения кристаллизуются в моноклинной сингонии с пр.гр.  $P2_1/c$ , и изоструктурны ранее известному  $Na_3Y(BO_3)_2$ . Для  $Na_3Yb(BO_3)_2$  и  $Na_3Lu(BO_3)_2$  структурных аналогов не обнаружено.

Методом «симулированного отжига» с использованием в качестве стартовой модели структурных данных соединения  $Na_3Y(BO_3)_2$  была решена структура на порошке для  $Na_3Yb(BO_3)_2$ . Полученная структурная модель уточнена методом Ритвельда.  $Na_3Yb(BO_3)_2$  кристаллизуется в триклинной сингонии с пр.гр.  $P\bar{1}$  и параметрами элементарной ячейки:  $a = 5.1664(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 6.6260(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 8.5994(2) \text{ \AA}$ ,

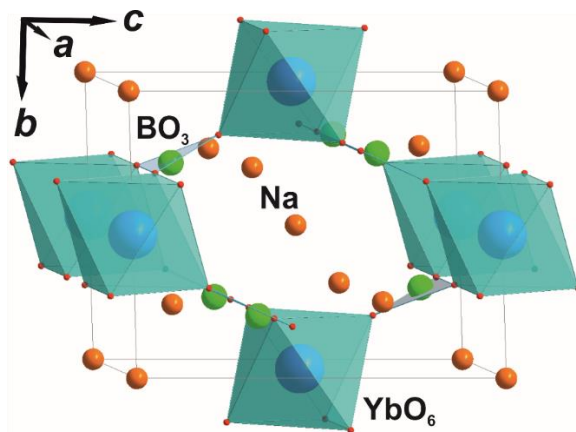


Рисунок 2 - Кристаллическая структура  $Na_3Yb(BO_3)_2$

$\alpha = 92.086(2)^\circ$ ,  $\beta = 93.285(2)^\circ$ ,  $\gamma = 88.011(2)^\circ$ ,  $V = 293.55(1) \text{ \AA}^3$ . Структура  $Na_3Yb(BO_3)_2$  представляет собой менее симметричную, искаженную триклинную версию ячейки структуры  $K_3Yb(BO_3)_2$  (ромбическая сингония, пр.гр.  $Pnmm$ ), ионы Yb также имеют КЧ = 6 и образуют октаэдры  $REO_6$ , которые соединяются между собой треугольниками  $BO_3$  за счет общих кислородных вершин, тем самым формируя трехмерный каркас, в котором ионы натрия с КЧ = 6 занимают пустоты (рис. 2), атомы кислорода, окружающие атомы  $Na(1,2)$ , расположены практически в одной плоскости. Такая же координация наблюдалась у одного из атомов калия в структуре  $K_3Y(BO_3)_2$ .

В четвертой главе содержится информация о термическом поведении, изученном методами ТГ, ДСК и высокотемпературной рентгенографии. Определены температуры плавления представителей семейства  $Rb_3REB_6O_{12}$  ( $RE = La, Pr, Gd-Ho$ ) (рис. 3).

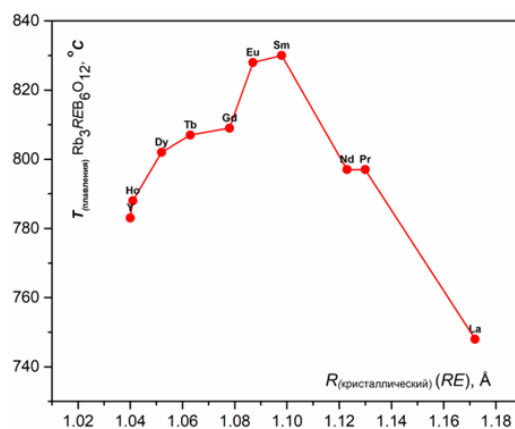


Рисунок 3 - Изменение температуры плавления в зависимости от ионного радиуса РЗЭ для соединений состава  $Rb_3REB_6O_{12}$ , с учетом литературных данных

Установлено, что двойные бораты состава  $Rb_3REB_6O_{12}$  ( $RE = La, Pr, Gd-Ho$ ) плавятся инконгруэнтно. Визуальный осмотр охлажденных ДСК-образцов  $Rb_3RE_3(BO_3)_4$  ( $RE = Pr-Dy$ ) показал, что до  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  процессы плавления не наблюдаются. Таким образом, соединения  $Rb_3RE_3(BO_3)_4$  ( $RE = Pr-Dy$ ) стабильны при температуре ниже  $\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ , при которой начинается их твердофазное разложение с образованием ортоборатов РЗЭ и выделением летучих компонент.

Определены температуры плавления  $Rb_3Ho_2(BO_3)_3$  ( $T_{пл.} = 908^\circ\text{C}$ ),  $Rb_3Er_2(BO_3)_3$  ( $T_{пл.} = 896^\circ\text{C}$ ),  $Rb_3Tm_2(BO_3)_3$  ( $T_{пл.} = 886^\circ\text{C}$ ). На рис. 4 приведены ДСК- и ТГ-кривые типичные для этого семейства соединений, на примере  $Rb_3Tm_2(BO_3)_3$ . РФА анализ образцов отожжённых при температурах ниже и выше соответствующих значениям пиков на кривой ДСК, указывает на конгруэнтный характер

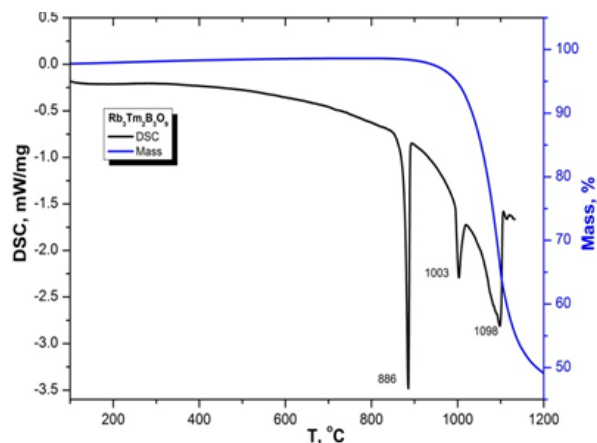


Рисунок 4 - Кривые ДСК и ТГ  $Rb_3Tm_2(BO_3)_3$

плавления  $Rb_3RE_2(BO_3)_3$  ( $RE = Ho, Er, Tm, Y$ ) в узком температурном диапазоне, соответствующем ширине первого пика на кривой ДСК. С ростом температуры, возможно, увеличивается давление паров бората рубидия и начинается процесс его испарения (этот процесс может соответствовать второму пику на кривой ДСК), сопровождающийся уменьшением массы исследуемого образца, что фиксируется на кривой ТГ. Анализ рентгенограммы, снятой при температуре выше  $1003^\circ\text{C}$ , показывает усложнение фазового состава. Кроме рефлексов  $Rb_3Tm_2(BO_3)_3$  присутствуют линии  $Tm_2O_3$ . С увеличением атомного номера редкоземельного элемента  $Rb_3RE_2(BO_3)_3$  ( $RE = Ho, Er, Tm, Y$ ) температуры конгруэнтного плавления и испарения уменьшаются. Определены температуры плавления соединений:  $Na_3Ho(BO_3)_2$  ( $T_{пл.} = 1104^\circ\text{C}$ ),  $Na_3Er(BO_3)_2$  ( $T_{пл.} = 1101^\circ\text{C}$ ),  $Na_3Tm(BO_3)_2$  ( $T_{пл.} = 1068^\circ\text{C}$ ),  $Na_3Y(BO_3)_2$  ( $T_{пл.} = 1130^\circ\text{C}$ ),  $Na_3Yb(BO_3)_2$  ( $T_{пл.} = 1105^\circ\text{C}$ ),  $Na_3Sc(BO_3)_2$  ( $T_{пл.} = 1057^\circ\text{C}$ ),  $K_3Yb(BO_3)_2$  ( $T_{пл.} = 924^\circ\text{C}$ ).

На ДСК кривых изоструктурных соединений  $Na_3Ho(BO_3)_2$ ,  $Na_3Er(BO_3)_2$ ,  $Na_3Tm(BO_3)_2$  и  $Na_3Y(BO_3)_2$  помимо процесса плавления фиксируются дополнительные тепловые эффекты. У  $Na_3Ho(BO_3)_2$  и  $Na_3Y(BO_3)_2$  наблюдаются три дополнительных эффекта, у соединений с тулнием и эрбием два дополнительных эффекта, что свидетельствует о существовании обратимых фазовых переходов первого рода.

Рассмотрено тепловое расширение двойных боратов натрия и скандия. Температурные зависимости параметров элементарной ячейки  $Na_3Sc_2(BO_3)_3$  (тригональная сингония, пр.гр  $R\bar{3}c$ ), полученные методом высокотемпературной рентгенографии (HT-PXRD), приведены на рис. 5.

Во всем температурном диапазоне значения параметра  $a$  и объема возрастают, в то время как параметра  $c$  уменьшаются. На основе полученных данных определены главные значения тензора теплового расширения (табл. 1) и построены сечения фигуры коэффициентов теплового расширения (рис. 6).

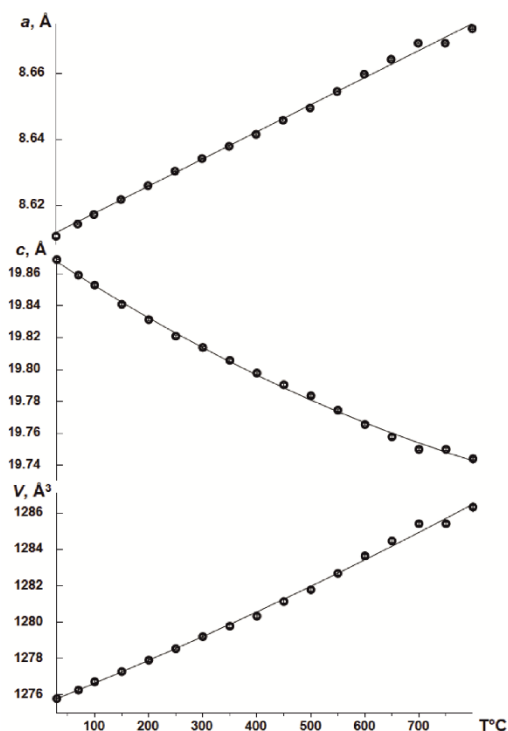


Рисунок 5 - Температурные зависимости параметров  $a$ ,  $c$  и объема элементарной ячейки  $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{BO}_3)_3$

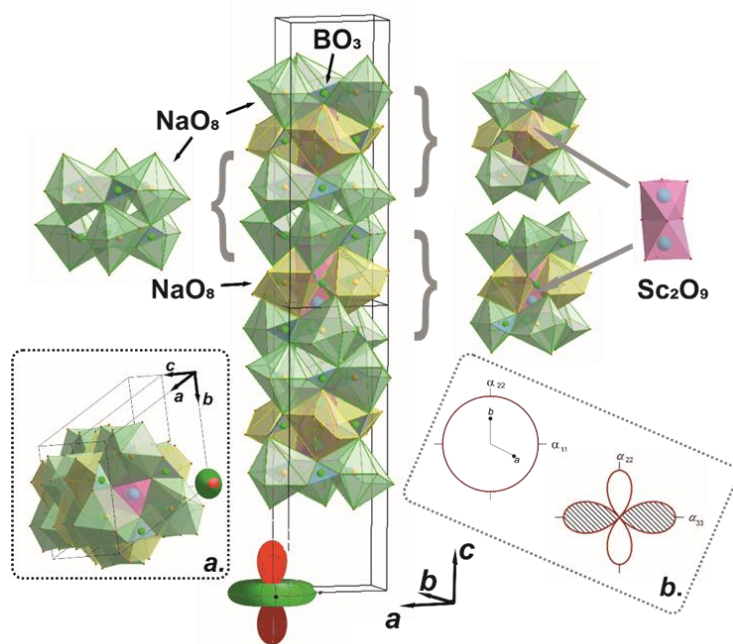


Рисунок 6 - Колонка вдоль оси  $c$  в структуре  $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{BO}_3)_3$  с объемной фигурой термического расширения. а.) Колонка вдоль оси  $c$  в проекции на плоскость  $ab$  б.) проекции фигуры термического расширения на соответствующие плоскости

Значение  $\alpha_a$  во всем исследуемом диапазоне практически не меняется и составляет  $9.5 \times 10^{-6} \text{C}^{-1}$ , значение  $\alpha_c$  изменяется от  $-11$  до  $-6 \times 10^{-6} \text{C}^{-1}$  (табл. 1).

Таблица 1 - Коэффициенты тензора термического расширения  $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{BO}_3)_3$  ( $\times 10^{-6} \text{C}^{-1}$ )

T/°C	$\alpha_{11} = \alpha_a$	$\alpha_{33} = \alpha_c$	$\alpha_v$
0	9.53(14)	-11.27(43)	7.78(43)
100	9.52(14)	-10.53(33)	8.50(32)
200	9.51(14)	-9.79(24)	9.23(21)
300	9.50(14)	-9.05(16)	9.95(13)
400	9.49(14)	-8.30(10)	10.68(12)
500	9.48(14)	-7.55(12)	11.41(20)
600	9.47(14)	-6.80(20)	12.14(30)
700	9.46(14)	-6.05(29)	12.88(41)
800	9.46(14)	-5.30(38)	13.61(52)

Характер термического расширения  $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{BO}_3)_3$  можно объяснить с позиции ограничений, накладываемых симметрией на положение атомов в элементарной ячейке. Атомы Sc, Na, B, O(2) находятся на элементах симметрии в специальных позициях, и обладают только одной степенью свободы, а именно, могут смещаться вдоль осей  $c$ ,  $a$ ,  $b$

и  $b$  соответственно. Только атом кислорода O(1) находится в общей позиции и может менять свое пространственное положение во всех трех кристаллографических направлениях.

Наблюдаемое термическое расширение элементарной ячейки в плоскости  $ab$  может быть объяснено удлинением связи Na–O(2), при этом связь B–O(2) должна оставаться постоянной, так как  $\text{BO}_3$  является «жестким треугольником». Атом кислорода O(2) и атом бора должны

смещаться вдоль направления оси  $b$  одновременно. При этом длина связи В–О(1) также должна сохраняться (ВО<sub>3</sub> «жесткий полиэдр»). Такое возможно только при уменьшении длины связи Na–О(1), таким образом при расширении полиэдров NaO<sub>8</sub> в плоскости  $ab$ , происходит сжатие полиэдра в направлении  $c$  за счет укорачивания связи Na–О(1). Температурные зависимости параметров элементарной ячейки Na<sub>3</sub>Sc(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, полученные в ходе эксперимента НТ-РХРД имеют сложный характер (рис. 7).

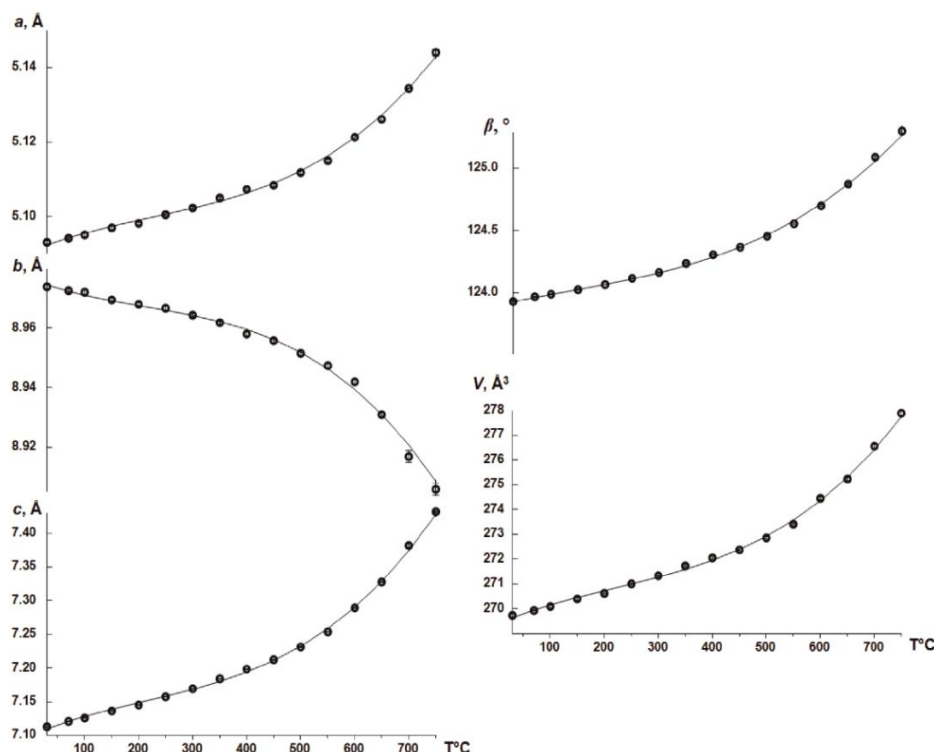


Рисунок 7 - Температурные зависимости параметров и объема элементарной ячейки Na<sub>3</sub>Sc(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Примерно до 500°C параметры  $a$ ,  $c$ ,  $\beta$  и объем линейно возрастают, в то время как значение параметра  $b$  уменьшается. Эта тенденция сохраняется до 800°C но зависимость уже описывается параболическим законом (скорость изменения параметров возрастает). На основе полученных данных вычислены главные значения тензора теплового расширения (табл. 2) и построены сечения фигуры коэффициентов теплового расширения.

Во всем изученном температурном диапазоне коэффициенты  $\alpha_{11}$  и  $\alpha_{22}$  имеют отрицательные значения (табл. 2).

Таблица 2 - Коэффициенты тензора термического расширения Na<sub>3</sub>Sc(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ( $\times 10^{-6} \text{C}^{-1}$ )

T°C	$\alpha_{11}$	$\alpha_{22}$	$\alpha_{33}$	$\mu_{1a}$	$\mu_{3c}$	$\alpha_a$	$\alpha_b$	$\alpha_c$	$\alpha_\beta$	$\alpha_V$
0	-4.4(1)	-4.7(1)	33.3(8)	34.1	0.3	7.5(2)	-4.7(2)	33(1)	8.2(4)	24.2(6)
100	-4.4(1)	-4.7(1)	33.2(8)	34.2	0.3	7.5(2)	-4.7(2)	33(1)	8.2(4)	24.1(6)
200	-4.5(1)	-4.7(1)	33.1(8)	34.3	0.3	7.5(2)	-4.7(2)	33(1)	8.2(4)	23.9(6)
300	-4.5(1)	-4.7(1)	33.0(8)	34.5	0.3	7.5(2)	-4.7(2)	33(1)	8.2(4)	23.7(6)
400	-4.6(1)	-4.7(1)	32.8(8)	34.6	0.3	7.5(2)	-4.7(2)	33(1)	8.1(4)	23.6(6)
500	-11.1(8)	-9.1(7)	60(4)	34.8	0.4	12(1)	-9(2)	60(4)	15.7(7)	40(3)
600	-15.3(3)	-18.7(3)	101(2)	34.8	0.1	23.7(5)	-18.7(6)	101(1)	25.2(3)	67(1)
700	-20.0(6)	-28.3(9)	141(4)	35.0	0.0	33(1)	-28(2)	141(4)	34.6(7)	93(3)
800	-26(1)	-38(2)	179(8)	35.5	0.1	43(2)	-38(3)	179(7)	44(1)	115(5)

До 500°C значения компонент практически не меняются, а с 500°C до 800°C значения  $\alpha_{11}$  и  $\alpha_{22}$  резко уменьшаются, ячейка испытывает в этих направлениях сжатие, в то время как в направлении  $\alpha_{33}$  происходит значительное термическое расширение.

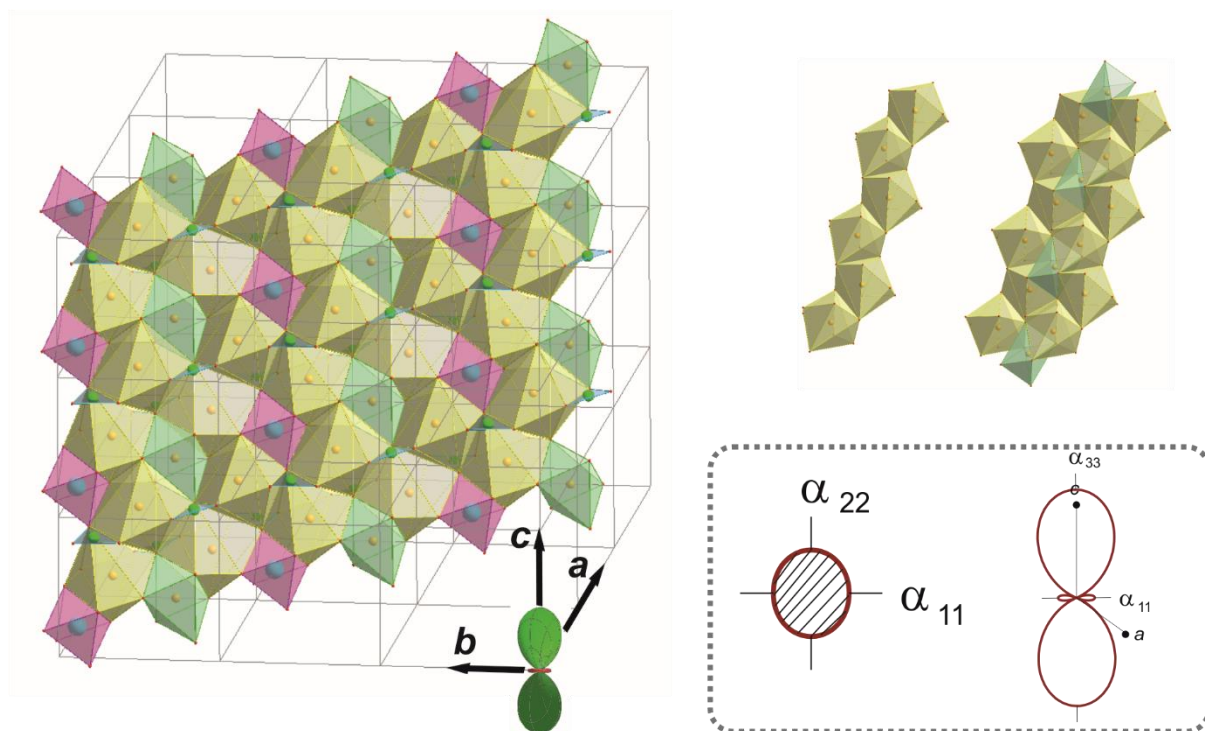


Рисунок 8 - Бесконечный трехмерный слой  $[\text{Na}_4\text{Sc}_2\text{B}_2\text{O}_9]_\infty$ , ленты и цепи, состоящие из полиэдров  $\text{NaO}_8$  и  $\text{NaO}_6$ -октаэдров, в структуре  $\text{Na}_3\text{Sc}(\text{BO}_3)_2$

Надо отметить явно анизотропный характер термических деформаций. Интересной особенностью структуры  $\text{Na}_3\text{Sc}(\text{BO}_3)_2$  являются слои, состоящие из лент, простирающиеся в направлении  $c$  и образованные из бесконечных цепочек соединяющихся между собой полиэдров  $\text{NaO}_8$ , через общие ребра (рис. 8). Друг с другом цепочки скрепляются посредством  $\text{NaO}_6$ -октаэдров. Сами ленты соединяются внутри слоя также за счет октаэдров, но уже с центральным атомом скандия внутри. Именно эта структурная особенность может объяснить столь сильную анизотропию в направлении  $c$ , и сжатие структуры в плоскости  $ab$ . Сложенные из легко деформирующихся полиэдров  $\text{NaO}_8$  и  $\text{NaO}_6$ -октаэдров ленты ведут себя подобно резиновому канату, одновременно растягивающемуся вдоль своей оси и сжимающемуся в поперечном сечении. Сжатие в поперечном сечении обусловлено «жесткими»  $\text{BO}_3$  треугольниками, которые меняют свое пространственное положение, чтобы сохранить неизменными длины связей В–О, подтягивая верхние и нижние «ленты» друг к другу.

Таким образом, структуру  $\text{Na}_3\text{Sc}(\text{BO}_3)_2$  можно представить в виде уложенных друг на друга бесконечных «резиноподобных» лент из  $\text{NaO}_8$ - и  $\text{NaO}_6$ -полиэдров, соединяющихся между собой вдоль слоя посредством  $\text{ScO}_6$ -октаэдров, а между слоями удерживающихся как за счет общих кислородных вершин, так и  $\text{BO}_3$ -треугольников.

Пятая глава содержит информацию об оптических свойствах двойных боратов. Приводится анализ ИК-спектров поглощения 7 соединений  $M_3RE_2(BO_3)_3$  ( $M = Rb, RE = Ho, Tm; M = Na, RE = Sc$ ),  $Rb_3RE_3(BO_3)_4$  ( $RE = Nd, Eu$ ),  $Na_3Sc(BO_3)_2$ ,  $Rb_3HoB_6O_{12}$ . На рис. 9 приводятся ИК-спектры изоструктурных соединений  $Rb_3Eu_3(BO_3)_4$  и  $K_3Eu_3(BO_3)_4$ . Видно, что замещение калия рубидием не привело к сколько-нибудь заметному изменению спектра, полосы практически повторяют друг друга. На всех спектрах наблюдаются характерные полосы, которые могут быть отнесены к колебаниям связей В–О в треугольниках  $BO_3$ . Для соединений  $Rb_3REB_6O_{12}$  ( $RE = Nd, Eu, Ho$ ) также наблюдаются характерные полосы колебаний связей В–О в тетраэдрах  $BO_4$ . Таким образом, подтверждается координационное окружения атомов бора в изучаемых соединениях.

Показано, что центрами свечения в фазах  $K_3Eu_3(BO_3)_4$ ,  $Rb_3Eu_3(BO_3)_4$  являются ионы  $Eu^{3+}$ , обладающие интенсивной красной люминесценцией. Во всех спектрах выделяются пять полос, характерных для переходов в 4f-конфигурации иона  $Eu^{3+}$  с возбужденного метастабильного состояния  $^5D_0$  на компоненты мультиплетов  $^7F_J$  ( $J = 0, 1, 2, 3, 4$ ). В качестве примера на рис. 10 представлен спектр свечения  $Rb_3Eu_3(BO_3)_4$ .

Твердофазной реакцией синтезирован ап-конверсионный люминофор  $Rb_3Y_{1.94}Er_{0.01}Yb_{0.05}(BO_3)_3$ . Спектр люминесценции в видимой области, полученный при возбуждении лазером с длиной волны 980 нм и мощностью 70 мВт при комнатной температуре, представлен на рис. 11. Облучение инфракрасным лазером приводит к появлению желтого свечения образца. В данном процессе ионы  $Er^{3+}$  могут возбуждаться как непосредственно из основного

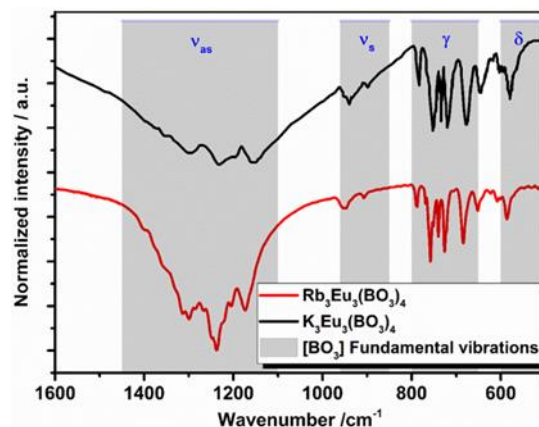


Рисунок 9 - ИК-спектры  $Rb(K)_3Eu_3(BO_3)_4$

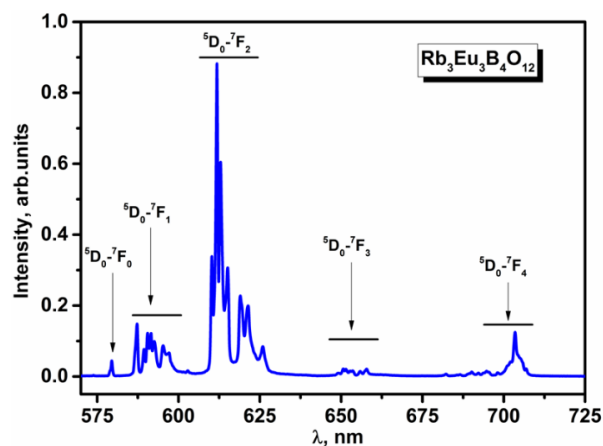


Рисунок 10 - Спектр люминесценции  $Rb_3Eu_3(BO_3)_4$ , длина волны возбуждения 395 нм

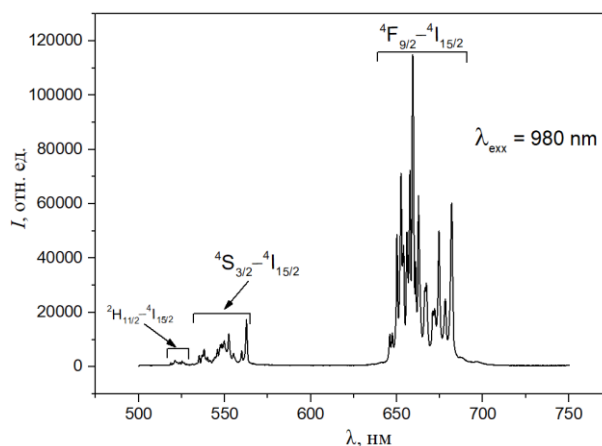


Рисунок 11 - Спектр свечения  $Rb_3Y_{1.94}Er_{0.01}Yb_{0.05}(BO_3)_3$ , при возбуждении лазером на длине волны 980 нм

состояния (переход  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ ), так и через перенос энергии от возбужденных ионов  $Yb^{3+}$ . В спектре свечения наблюдается набор полос, относящихся к переходам  ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ,  ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ,  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ .

Методом ТФС получен люминофор  $Na_3Y_{0.99}Sm_{0.01}(BO_3)_2$ . Показано, что соединение  $Na_3Y(BO_3)_2$  может использоваться в качестве матрицы для разработки оранжево-красного люминофора. Представленный на рис. 12 спектр излучения фотолюминесценции при возбуждении 406 нм состоит из четырех полос в диапазоне 500–750 нм, соответствующих переходу 4f–4f иона  $Sm^{3+}$ :  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$ ,  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ ,  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$  и  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$ .

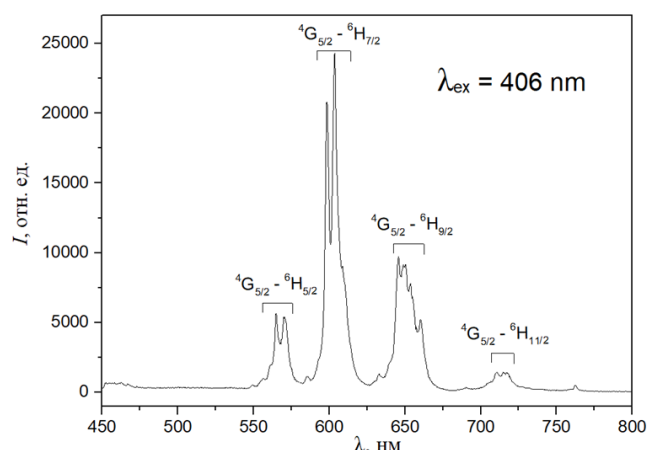


Рисунок 12 - Спектр свечения  $Na_3Y_{0.99}Sm_{0.01}(BO_3)_2$ , при возбуждении на длине волны 406 нм

Представлены результаты исследования нелинейно-оптических свойств двойных боратов.

Таблица 3 - НЛО отклик  $K_3REB_6O_{12}$

Соединение	$I_{2\omega}/I_{2\omega}(SiO_2)$	$d_{11}$ , pm/V
$K_3PrB_6O_{12}$	1.8	1.2
$K_3SmB_6O_{12}$	0.7	0.7
$K_3EuB_6O_{12}$	0.8	0.8
$K_3GdB_6O_{12}$	0.6	0.7
$K_3TbB_6O_{12}$	2	1.3
$K_3DyB_6O_{12}$	1.2	1.0
$K_3HoB_6O_{12}$	0.7	0.7
$K_3YbB_6O_{12}$	1	0.9
$K_3ErB_6O_{12}$	2	1.3
$K_3TmB_6O_{12}$	1.3	1.0
$K_3YbB_6O_{12}$	1.7	1.2
$K_3LuB_6O_{12}$	1	0.9

В табл. 3 приведены значения относительной интенсивности ГВГ и нелинейно-оптического коэффициента  $d_{11}$  для  $K_3REB_6O_{12}$  ( $RE = Pr, Sm-Lu, Y$ ). Значения интенсивности ГВГ в порошках боратов по отношению к  $\alpha$ -кварцу пересчитывались в абсолютные значения нелинейно-оптического коэффициента  $d_{11}$ . Исследованные двойные бораты проявляют низкую интенсивность сигналов ГВГ, которая изменяется немонотонно в зависимости от

природы РЗЭ и составляет от 0.6 до 2 единиц кварцевого эталона (табл. 3).

Для соединений  $K_3Yb_2(BO_3)_3$  и  $K_3Lu_2(BO_3)_3$  методом Курца-Перри получены значения интенсивностей ГВГ в порошках боратов по отношению к  $\alpha$ -кварцу  $I_{2\omega}/I_{2\omega}(SiO_2) = 0.7$  и 1.0 соответственно.

Твердофазной реакцией синтезированы представители семейства  $Na_3RE_2(BO_3)_3$  ( $RE = La-Eu$ ). Соединение с европием получено впервые. Проведена сравнительная оценка оптической нелинейности представителей данного семейства с помощью порошковой методики Курца-Перри, результаты представлены в табл. 4.

Таблица 4 - НЛО отклик  $Na_3RE_2(BO_3)_3$

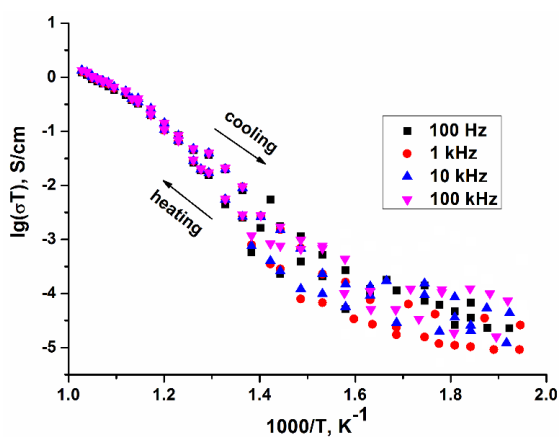
Соединение	$I_{2\omega}/I_{2\omega}(SiO_2)$
$Na_3La_2(BO_3)_3$	10
$Na_3Pr_2(BO_3)_3$	2.5
$Na_3Nd_2(BO_3)_3$	8.5
$Na_3Sm_2(BO_3)_3$	7
$Na_3Eu_2(BO_3)_3$	7

В заключительной **шестой главе** рассмотрены ионопроводящие свойства двойных боратов  $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{BO}_3)_3$ ,  $\text{Na}_3\text{Sc}(\text{BO}_3)_2$ ,  $\text{Rb}_3\text{Eu}_3(\text{BO}_3)_4$ ,  $\text{K}_3\text{Yb}(\text{BO}_3)_2$ ,  $\text{Na}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_2$ ,  $\text{K}_3\text{ErB}_6\text{O}_{12}$ . Полученные характеристики представлены в таблице 5. На рисунке 13 для некоторых из них приведены температурные зависимости проводимости в координатах  $\lg(\sigma T) - (10^3/T)$ . При высоких температурах

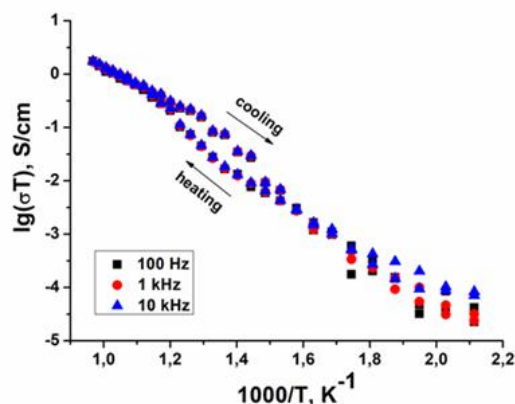
Таблица 5 - Электрофизические характеристики двойных боратов

Соединение	Проводимость (См/см), при температуре		Энергия активации $E_a$ , эВ
	400°С	700°С	
$\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{BO}_3)_3$	$4.7 \cdot 10^{-7}$	$1.3 \cdot 10^{-3}$	0.6
$\text{Na}_3\text{Sc}(\text{BO}_3)_2$	$7.2 \cdot 10^{-6}$	$1.1 \cdot 10^{-3}$	0.7
$\text{Na}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_2$	$1.8 \cdot 10^{-6}$	$0.3 \cdot 10^{-3}$	1.2
$\text{K}_3\text{Yb}(\text{BO}_3)_2$	$0.5 \cdot 10^{-6}$	$0.7 \cdot 10^{-3}$	0.9
$\text{K}_3\text{ErB}_6\text{O}_{12}$	$5.3 \cdot 10^{-7}$	$1.9 \cdot 10^{-4}$	1.0
$\text{Rb}_3\text{Eu}_3(\text{BO}_3)_4$	$1.1 \cdot 10^{-6}$	$0.5 \cdot 10^{-3}$	0.9

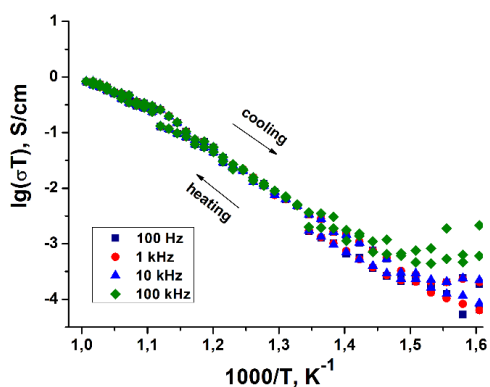
кривые электропроводности мало зависят от частоты, а температурный режим подчиняется закону Аррениуса. Это характерно для твердых электролитов и может рассматриваться как показатель ионного транспорта.



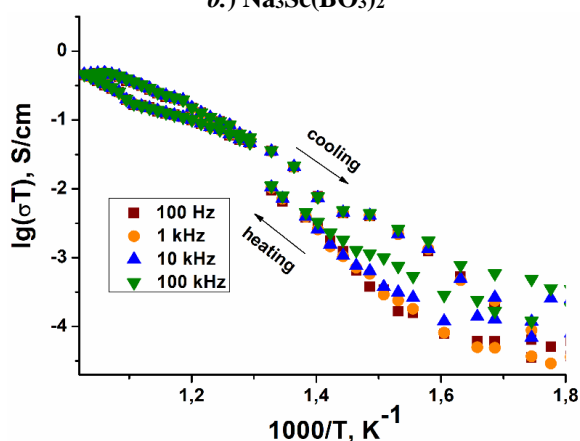
а.)  $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{BO}_3)_3$



б.)  $\text{Na}_3\text{Sc}(\text{BO}_3)_2$



в.)  $\text{K}_3\text{Yb}(\text{BO}_3)_2$



г.)  $\text{Rb}_3\text{Eu}_3(\text{BO}_3)_4$

Рисунок 13 - Температурные зависимости электропроводности двойных боратов

По картам сумм валентных усилий (СВУ) оценены величины потенциальных барьеров, пути катионного транспорта для  $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{BO}_3)_3$  и  $\text{Na}_3\text{Sc}(\text{BO}_3)_2$  (рис.14) и показана преимущественно трехмерная проводимость ионов  $\text{Na}^+$ .

Трехмерный перколяционный путь в структуре  $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{BO}_3)_3$  с миграционным барьером 0.439 эВ включает Na и возможные позиции i2, ионы натрия мигрируют вдоль оси  $c$  между димерами  $\text{Sc}_2\text{O}_9$  (рис. 15 а). В структуре  $\text{Na}_3\text{Sc}(\text{BO}_3)_2$  такой путь включает Na1 и Na2 с барьером 0.630 эВ, энергетический профиль вдоль маршрута натриевого транспорта представлен на рис. 14, рассчитанные изоповерхности энергий активации транспорта ионов натрия на рис. 15 б. Схема миграции натрия в структурах показана на рис. 15 в, г.

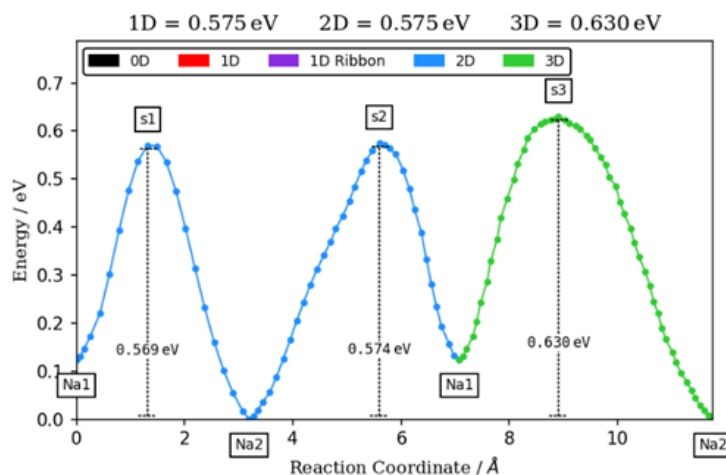


Рисунок 14 - Энергетический профиль вдоль маршрута натриевого транспорта в структуре  $\text{Na}_3\text{Sc}(\text{BO}_3)_2$

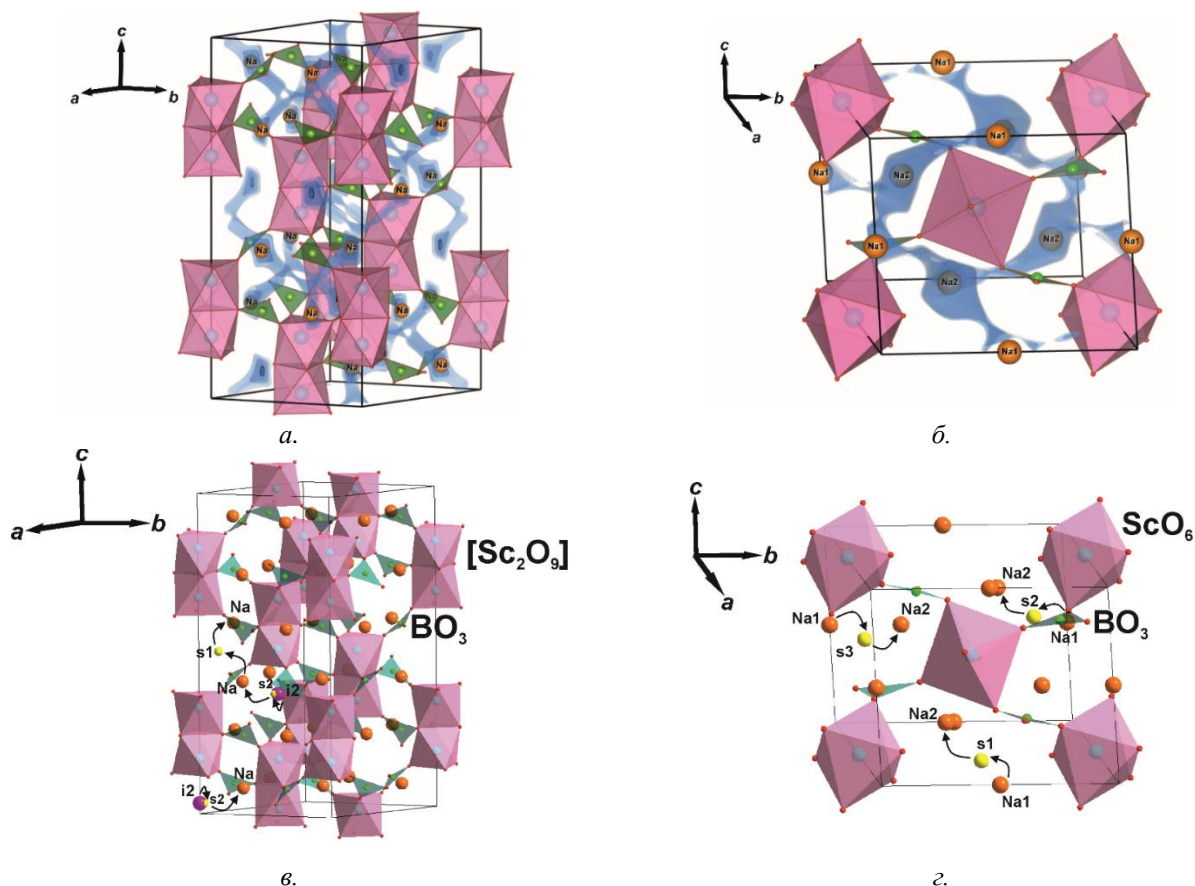


Рисунок 15 - Рассчитанные изоповерхности энергий активации транспорта ионов натрия на уровне  $E_a = 0.439$  эВ в структуре  $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{BO}_3)_3$  (а) и  $E_a = 0.630$  эВ в структуре  $\text{Na}_3\text{Sc}(\text{BO}_3)_2$  (б)  
Схема миграции ионов натрия в структурах  $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{BO}_3)_3$  (в) и  $\text{Na}_3\text{Sc}(\text{BO}_3)_2$  (г)

Теоретические расчеты подтверждены измерениями ионной проводимости. На рис. 13 *a*, *б* представлены температурные зависимости и значения проводимости для обоих скандиевых боратов (в качестве примера, на рис. 16 приводятся графики импеданса для  $\text{Na}_3\text{Sc}(\text{BO}_3)_2$  при различных температурах). При температуре 573 К кривые  $Z''(Z')$  имеют график в виде полного

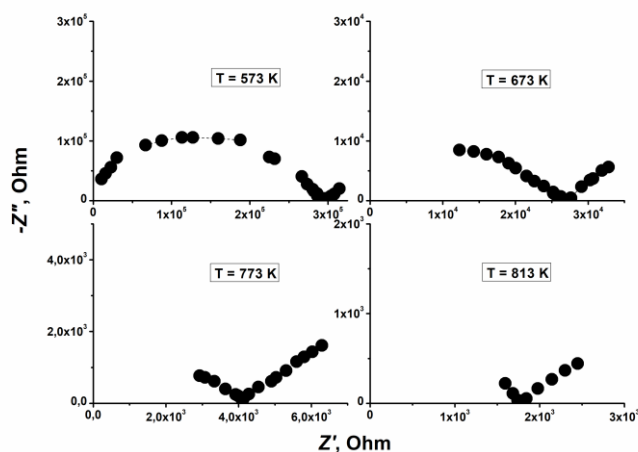


Рисунок 16 - Графики импеданса  $\text{Na}_3\text{Sc}(\text{BO}_3)_2$  для различных температур

низкочастотной части, что отвечает наличию на образце блокирующих ионный транспорт электродов из платины.

деформированного полукруга, выше этой температуры имеют вид части полукруга (рис. 16). Как видно полученные взаимозависимости активной и реактивной составляющих электрического импеданса являются типичными для ионных проводников с блокирующими электродами. Кроме того, на ионный характер проводимости указывает восходящая ветвь годографа в его наиболее

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Впервые получено 33 новых двойных бората составов  $M_3REB_6O_{12}$  ( $M = K, RE = Pr, Sm, Dy-Yb$  и  $M = Rb, RE = La, Pr, Gd-Er$ ),  $M_3RE_3(BO_3)_4$  ( $M = K, RE = Eu$  и  $M = Rb, RE = Pr-Dy$ ),  $M_3RE_2(BO_3)_3$  ( $M = K, RE = Yb, Lu$  и  $M = Rb, RE = Ho, Er, Tm$ ),  $M_3RE(BO_3)_2$  ( $M = K, RE = Yb$  и  $M = Na, RE = Ho-Lu$ ), принадлежащих к 6 структурным типам. Определены кристаллографические и структурных характеристики.
2. Показано, что в соединениях  $Rb_3RE_2(BO_3)_3$ ,  $Rb_3RE_3(BO_3)_4$ ,  $Na_3Sc(BO_3)_2$ ,  $Na_3Sc_2(BO_3)_3$  атом бора окружен тремя атомами кислорода и занимает в структурах позицию без центра симметрии. Соединения  $M_3REB_6O_{12}$  проявляют невысокую интенсивность сигналов ГВГ, которая изменяется немонотонно в зависимости от природы РЗЭ и составляет от 0.6 до 2 единиц кварцевого эталона. Анионный каркас структуры сформирован  $[B_5O_{10}]^{5-}$ -группировками.
3. Установлены температуры и характер плавления для большинства впервые полученных двойных боратов. Показано, что соединения  $Rb_3RE_3(BO_3)_4$  ( $RE = Pr-Dy$ ) стабильны при температуре ниже  $\sim 800$  °С, при которой начинается их твердофазное разложение с образованием ортоборатов РЗЭ и выделением летучих компонент, соединения  $Rb_3RE_2(BO_3)_3$  ( $RE = Ho, Er, Tm, Y$ ) плавятся конгруэнтно в узком температурном диапазоне. У соединений  $Na_3Ho(BO_3)_2$ ,  $Na_3Er(BO_3)_2$ ,  $Na_3Tm(BO_3)_2$  и  $Na_3Y(BO_3)_2$  обнаружены обратимые фазовые переходы первого рода.
4. Центрами свечения в  $K_3Eu_3(BO_3)_4$  и  $Rb_3Eu_3(BO_3)_4$  являются ионы  $Eu^{3+}$ , которые занимают кристаллографические позиции без центра симметрии. Ионы  $Sm^{3+}$ , внедряясь в структуру матрицы  $Na_3Y(BO_3)_2$ , занимают позицию атомов иттрия в искаженных полиэдрах (без центра симметрии).
5. Для соединений  $Na_3Sc_2(BO_3)_3$ ,  $Na_3Y(BO_3)_2$ ,  $K_3Yb(BO_3)_2$ ,  $Rb_3Eu_3(BO_3)_4$ ,  $Na_3Sc(BO_3)_2$ ,  $K_3ErB_6O_{12}$  характерен ионный тип проводимости, в случае  $Na_3Sc_2(BO_3)_3$  и  $Na_3Sc(BO_3)_2$  возможна трехмерная диффузия ионов  $Na^+$  при повышенной температуре.
6. Сильная анизотропия теплового расширения  $Na_3Sc(BO_3)_2$  обусловлена расположением в направлении  $c$  легко деформирующихся  $NaO_8$  и  $NaO_6$  полиэдров.
7. Ограничения симметрии, накладываемые на положения атомов в элементарной ячейке  $Na_3Sc_2(BO_3)_3$  ограничивают расширение полиэдра  $NaO_8$  плоскостью  $ab$  и способствуют его сжатию в направлении  $c$  за счет укорачивания связи  $Na-O(1)$ .

## СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Phase-matched harmonic generation in lithium triborate (LBO) / S. P. Velsko, M. Webb, L. Davis and C. Huang // IEEE Journal of Quantum Electronics. – 1991. – Vol. 27, № 9. – P. 2182-2192. <https://doi.org/10.1109/3.135177>
2. The development of new NLO crystals in the borate series / Chen C, Wu Y, Li R. // J Cryst Growth. – 1990. – Vol. 99, № 1–4 (2). – P. 790–798. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(08\)80028-0](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(08)80028-0)
3. Recent developments on phosphors for fluorescent lamps and cathode-ray tubes / T. Welker // Journal of Luminescence. – 1991. – Vol. 48–49 (1). – P. 49–56. [https://doi.org/10.1016/0022-2313\(91\)90075-7](https://doi.org/10.1016/0022-2313(91)90075-7)
4. A ScBO<sub>3</sub>:Cr Laser / S. T. Lai, B. H. T. Chai, M. Long et al. // Tunable Solid-State Lasers II. – 1986. – Vol 52. – P. 145–150 [https://doi.org/10.1007/978-3-540-47433-3\\_18](https://doi.org/10.1007/978-3-540-47433-3_18)
5. The new strontium scandium borate Sr<sub>3</sub>Sc(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> / Paul D. Thompson and Douglas A. Keszler // Chem. Mater. – 1989. – Vol 1, № 3. – P. 292–294. <https://doi.org/10.1021/cm00003a004>
6. Effects of pump heating on laser and spectroscopic properties of the Nd:[YAl<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] self-frequency-doubling laser / D. Jaque, J. Capmany, J. Rams, J. García Solé // J. Appl. Phys. – 2000. – Vol. 87. – P. 1042–1048. <https://doi.org/10.1063/1.371977>
7. Crystal growth and optical properties of new neutron detectors Ce<sup>3+</sup>:Li<sub>6</sub>R(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (R=Gd, Y) / J.P. Chaminade, O. Viraphong, F. Guillen et al. // IEEE Trans Nucl Sci. – 2001. – Vol. 48, № 4. – P. 1158–1161. <https://doi.org/10.1109/23.958742>
8. Crystal growth and optical properties of YAl<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> for UV applications / Jinqiu Yu, Lijuan Liu, Naixia Zhai et al. // J Cryst Growth. – 2012. – Vol. 341, № 1. – P. 61–65. <https://doi.org/10.1016/J.JCRYSGRO.2011.12.063>
9. Ca<sub>4</sub>REO(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> crystals for green and blue microchip laser generation: from crystal growth to laser and nonlinear optical properties / Aka G., E. Reino, P. Loiseau et al. // Opt Mater (Amst). – 2004. – Vol. 26, № 4. – P. 431–436. <https://doi.org/10.1016/J.OPTMAT.2004.02.009>
10. Na<sub>3</sub>La<sub>9</sub>O<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>8</sub>, a new oxyborate in the ternary system Na<sub>2</sub>O-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: preparation and crystal structure / Gravereau P., Jean-Pierre Chaminade, Stanislav Pechev et al. // Solid State Sci. – 2002. – Vol. 4, № 7. – P. 993–998. [https://doi.org/10.1016/S1293-2558\(02\)01344-4](https://doi.org/10.1016/S1293-2558(02)01344-4)

## СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

### *Публикации в журналах, рекомендованных ВАК РФ*

1. New double holmium borates:  $\text{Rb}_3\text{HoB}_6\text{O}_{12}$  and  $\text{Rb}_3\text{Ho}_2\text{B}_3\text{O}_9$  / A. K. Subanakov, E. V. Kovtunets, B. G. Bazarov et al. // Solid State Sci. – 2020. – Vol. 105. – P. 106231. – <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2020.106231>
2. Exploration of structural, thermal and vibrational properties of new noncentrosymmetric double borate  $\text{Rb}_3\text{Tm}_2\text{B}_3\text{O}_9$  / A. K. Subanakov, E. V. Kovtunets, B. G. Bazarov et al. // Solid State Sci. – 2021. – Vol. 120. – P. 106719. – <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2021.106719>
3. Crystal structure, conductivity, vibrational, spectroscopic and thermal properties of  $\text{Rb}_3\text{Eu}_3(\text{BO}_3)_4$  / Evgeniy Kovtunets, Alexey Subanakov, Dmitry Sofich et al. // Solid State Sciences. – 2023. – Vol. 146. – P. 107364. – <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2023.107364>
4. Thermal expansion and ionic conductivity of  $\text{Na}_3\text{Sc}(\text{BO}_3)_2$  and  $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{BO}_3)_3$  / Evgeniy Kovtunets, Alexey Subanakov, Tatyana Spiridonova, et al. // Solid State Sciences. – 2024. – Vol. 147. – P. 107399. – <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2023.107399>
5. Двойные бораты калия (рубидия) и редкоземельных элементов / А. К. Субанаков, Е. В. Ковтунец, Б. Г. Базаров, Ж. Г. Базарова. // Журнал структурной химии. – 2022. – Т. 63, № 7. – С. 98063. – [https://doi.org/10.26902/JSC\\_id98063](https://doi.org/10.26902/JSC_id98063)
6. Синтез и характеристика нового двойного бората рубидия-гольмия  $\text{Rb}_3\text{HoB}_6\text{O}_{12}$  / А. К. Субанаков, Е. В. Ковтунец, С. Ж. Чойдонов и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2019. – Т. 21, № 2. – С. 278-286. – <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/765>
7. Synthesis, structure, and luminescent properties of the new double borate  $\text{K}_3\text{Eu}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$  / Kovtunets E.V., Subanakov A.K., Bazarov B.G. // Condensed Matter and Interphases. – 2020. – Vol. 22. – № 2. – P. 219–224. – <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2823>
8. Synthesis, crystal structure, and thermal stability of double borate  $\text{Na}_3\text{ErB}_2\text{O}_6$  / A. K. Subanakov, E. V. Kovtunets, B. G. Bazarov, J. G. Bazarova. // Chimica Techno Acta. – 2021. – Vol. 8. – № 4. – <https://doi.org/10.15826/chimtech.2021.8.4.02>

### *Другие публикации и тезисы докладов конференций*

9. Фазообразование в системе  $\text{RbVO}_2\text{--Ho}_2\text{O}_3\text{--V}_2\text{O}_3$  / А. К. Субанаков, С. Г. Доржиева, Е. В. Ковтунец и др. // Кулагинские чтения: техника и технологии производственных процессов : XVIII Международная научно-практическая конференция: сб. ст. в 3 ч. Часть 1. – Чита: ЗабГУ, 2018. – С. 150-153. – <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=36787043>
10. Фазообразование в системе  $\text{RbVO}_2 - \text{Sm}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_3$  / А. К. Субанаков, Е. В. Ковтунец, Б. Г. Базаров. // Кулагинские чтения: техника и технологии производственных процессов : XIX Международная научно-практическая конференция: сб. ст. в 3 ч. Часть 2. – Чита: ЗабГУ, 2019. – С. 229-231. – <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=41670102>
11. А. К. Субанаков. Новые двойные бораты  $\text{Rb}_3\text{LnB}_6\text{O}_{12}$  / А. К. Субанаков, Е. В. Ковтунец, Б. Г. Базаров и др. // XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. / Том 1. – Санкт-Петербург, 2019. – С. 450. – <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=48683849>
12. А. К. Субанаков. Новые двойные бораты  $\text{Rb}_3\text{LnB}_6\text{O}_{12}$  / А. К. Субанаков, Е. В. Ковтунец, Б. Г. Базаров // Проблемы устойчивого развития региона: IX шк.-семинар молодых ученых

- России: матер. докл. (Улан-Удэ, 03–07 июля 2019 г.) – Улан-Удэ: БНЦ СО РАН, 2019. – С. 256. – <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=44614162>
13. А. К. Субанаков. Спектры люминесценции  $Rb_3Y_{(2-x)}Eu_xB_3O_9$  / А. К. Субанаков, Е. В. Ковтунец, Э. Б. Цыдыпов, Б. Г. Базаров. // Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы : матер. IV Всерос. молод. науч. конф. с межд. участием (Улан-Удэ, 23–26 сентября 2020 г.) – Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2020. – Часть 1. С. 170–171. – <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=44314211>
14. Э. Б. Цыдыпов. Новый двойной борат  $Rb_3Tm_2B_3O_9$  / Э. Б. Цыдыпов, А. К. Субанаков, Е. В. Ковтунец и др. // Тез. докл. XXXI Рос. молод. науч. конф. с межд. уч. «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 20–23 апреля 2021 г.) – Екатеринбург: Изд-во Ур.ГУ, 2021. – С. 179. – <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=46455033>
15. А. К. Субанаков. Новые двойные бораты в системах  $Rb_2O-RE_2O_3-B_2O_3$  (re=Ln, Y): синтез, структура, свойства / А. К. Субанаков, Е. В. Ковтунец, Б. Г. Базаров и др. // Матер. всерос. науч. конф. с межд. участием "IV Байкальский материаловедческий форум" – Улан-Удэ: Из-во БНЦ СО РАН, 2022. – С. 169. – <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=54193012>
16. Е. В. Ковтунец. Синтез, структура и свойства нового двойного бората  $K_3Yb(BO_3)_2$  / Е. В. Ковтунец, Т. С. Спиридонова, А. К. Субанаков. // Матер. всерос. науч. конф. с межд. участием "IV Байкальский материаловедческий форум" – Улан-Удэ: Из-во БНЦ СО РАН, 2022. – С. 299. – <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=54192891&selid=54193012>

Подписано в печать \_\_. \_\_. 2024 г. Формат 60x84 1/16. Бумага  
офсетная. Объем 1.2 печ.л. Тираж 100. Заказ №3

Отпечатано в типографии Из-ва Федерального государственного  
бюджетного учреждения науки БНЦ СО РАН.  
670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6