

УДК 548

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ ОКСОБОРОГЕРМАНАТА
 $\text{Sm}_{14}(\text{GeO}_4)_2(\text{BO}_3)_6\text{O}_8$ © 2024 г. Сукачев Н. В.¹, Шаблинский А. П.², Кржижановская М. Г.^{1,2},
Бубнова Р. С.^{1,*}¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
199034, Россия, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2²Санкт-Петербургский государственный университет, ИНоЗ, каф. Кристаллографии,
199034, Россия, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9

*e-mail: rimta_bubnova@mail.ru

Поступила в редакцию 27.06.24

После доработки 10.09.24

Принята к публикации 13.09.24

Исследовано термическое расширение оксоборогерманата самария $\text{Sm}_{14}(\text{GeO}_4)_2(\text{BO}_3)_6\text{O}_8$ методом терморентгенографии в интервале температур 30–1200 °С. Рассчитаны коэффициенты термического расширения: $\alpha_{11} = 9.59(12)$, $\alpha_c = 7.56(13)$, $\alpha_V = 26.74(30) \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ при 30 °С; $\alpha_a = 14.44(12)$, $\alpha_c = 10.74(13)$, $\alpha_V = 39.61(28) \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ при 1200 °С. Проведена структурная трактовка анизотропии термического расширения. С увеличением температуры степень анизотропии практически не меняется, минимально структура расширяется вдоль оси *c*, а максимально в плоскости *ab*, перпендикулярно предпочтительной ориентировке треугольников BO_3 в кристаллической структуре. Уточнена температура плавления $\text{Sm}_{14}(\text{GeO}_4)_2(\text{BO}_3)_6\text{O}_8$.

Ключевые слова: борогерманат самария, флюоритовые модули, термическое расширение, терморентгенография

DOI: 10.31857/S0132665124060054, **EDN:** DWGPAY

ВВЕДЕНИЕ

Борогерманаты проявляют большое кристаллохимическое разнообразие благодаря тому, что полиэдры В–О и Ge–О могут иметь каждый по три различные координации: “гантельную” BO_2 , треугольную BO_3 , тетраэдрическую BO_4 и тетраэдрическую GeO_4 , тригонально-дипирамидальную GeO_5 и октаэдрическую GeO_6 соответственно. Также данные соединения обладают богатыми магнитными, люминесцентными, нелинейно-оптическими и сегнетоэлектрическими свойствами [1–4]. Кроме того, борогерманаты обладают такими превосходными свойствами, как широкие области прозрачности, высокие пороги оптической устойчивости к повреждениям, а также высокая термическая стабильность. Германаты также являются важным классом цеолитов или пористых материалов, обладающими такими свойствами, как селективный по форме катализ и ионообменные свойства [5–7].

За счет большой встречаемости среди боратов и борогерманатов нецентросимметричных (NCS) кристаллических структур данные соединения привлекают большое внимание ученых благодаря возможному применению некоторых из них в лазерных технологиях [8]. Нецентросимметричные соединения имеют большое

значение в материаловедении и технике благодаря своим полезным физическим свойствам (нелинейно-оптическим, термоэлектрическим и др.). Оксоборогерманат самария $\text{Sm}_{14}(\text{GeO}_4)_2(\text{BO}_3)_6\text{O}_8$ относится к подобного рода структурам.

С этой целью стало необходимым изучить термическое расширение оксоборогерманата самария $\text{Sm}_{14}(\text{GeO}_4)_2(\text{BO}_3)_6\text{O}_8$, поскольку лазерные материалы часто применяются не при комнатной температуре.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез образца $\text{Sm}_{14}(\text{GeO}_4)_2(\text{BO}_3)_6\text{O}_8$ осуществлялся методом твердофазных реакций. В качестве исходных реактивов использовали Sm_2O_3 марки «хч», H_3BO_3 марки «о.с.ч.» и GeO_2 марки «о.с.ч.», которые были смешаны в стехиометрическом соотношении.

После предварительного обжига шихты при 200 °С в течение 72 ч она была растерта в агатовой ступке и были спрессованы таблетки, которые подвергались обжигу в Pt-тиглях в течение 30 ч при температурах 500, 700, 1000 и 1200 °С с промежуточным перетиранием.

Фазовый состав образца на каждой стадии синтеза определяли методом рентгеновской дифракции (дифрактометр Rigaku MiniFlex II, излучение CuK_α). Первичную обработку данных и расчет параметров элементарной ячейки в исследуемых образцах проводили в программном комплексе ThetaToTensor [14].

Фазовый анализ показал, что при 700 °С началось протекание реакции, а после финального обжига при 1200 °С образец оказался гомогенным.

Термическое расширение исследовали методом порошковой терморентгенографии на дифрактометре Rigaku Ultima IV (излучение CoK_α , геометрия на отражение, позиционно-чувствительный детектор D-Tex Ultra) с высокотемпературной камерой Rigaku SHT-1500. Интервал углов дифракции $2\theta = 10\text{--}80^\circ$, интервал температур – 30–1200 °С, шаг по температуре – 30 °С.

Коэффициенты термического расширения рассчитывали с применением программного комплекса RietveldToTensor [15]. При каждой температуре уточняли параметры элементарной ячейки, нулевое положение счетчика, сдвиг плоскости образца от аксиальной оси гониометра, полуширину пиков. Факторы схожимости: $R_{wp} = 0.044$, $R_p = 0.026$, $R_{exp} = 0.017$ при 30 °С и $R_{wp} = 0.049$, $R_p = 0.0298$, $R_{exp} = 0.0174$ при 1200 °С.

Термический анализ проводили методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на установке NETZSCH STA 449C в платиново-родиевом тигле, на воздухе, в температурном интервале 20–1500 °С. Масса навески – 20 мг, скорость нагревания – 20 °С/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Данные термического анализа

На кривой ДСК начало эндотермического эффекта, соответствующего температуре плавления $\text{Sm}_{14}(\text{GeO}_4)_2(\text{BO}_3)_6\text{O}_8$, было определено при температуре при 1305 °С по изменению первой производной кривой ДСК (рис. 1). Никаких других эффектов на кривой ДСК не

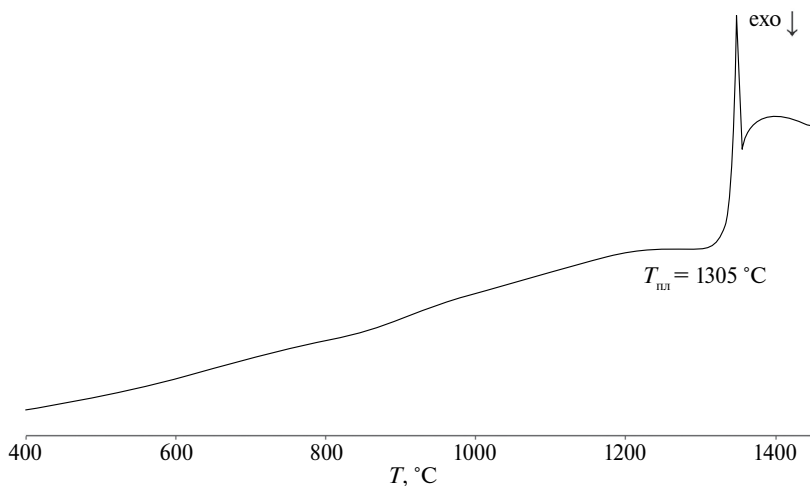


Рис. 1. Кривая ДСК $\text{Sm}_{14}(\text{GeO}_4)_2(\text{BO}_3)_6\text{O}_8$.

наблюдалось. Согласно данным термогравиметрии (ТГ), потеря массы практически не наблюдалась.

Описание кристаллической структуры

Кристаллическая структура $\text{Sm}_{14}(\text{GeO}_4)_2(\text{BO}_3)_6\text{O}_8$ представляет собой каркас, состоящий из изолированных треугольных групп BO_3 и изолированных тетраэдров GeO_4 , соединенных через вершины и грани полиэдрами $\text{Sm}-\text{O}$, пространственная группа P3_1 .

В соответствии с описанием кристаллической структуры, приведенным в [9], атомы Sm и O образуют псевдоплотнейшую шаровую упаковку, в которой можно выделить шесть неэквивалентных слоев.

Атомы бора (шесть независимых позиций) координированы тремя атомами кислорода, формируя треугольные радикалы BO_3 со средними длинами связей: $\text{B}(1) - 1.36-1.41$, $\text{B}(2) - 1.31-1.42$, $\text{B}(3) - 1.34-1.44$, $\text{B}(4) - 1.36-1.40$, $\text{B}(5) - 1.31-1.38$ Å. Треугольный радикал $\text{B}(6)\text{O}_3$ статистически разупорядочен, для него локализовано 5 атомов кислорода с длинами связей $1.16-1.54$ Å. Позиции $\text{O}(25)-\text{O}(28)$ частично заселены на 50%. Атомы Ge имеют две независимые позиции, они координированы четырьмя атомами кислорода, образуя практически правильные тетраэдры, с длинами связей $\text{Ge}(1) 1.70-1.74$ и $\text{Ge}(2) 1.74-1.76$ Å.

Атомы Sm в структуре образуют полиэдры $\text{Sm}-\text{O}$ с координационными числами от 6 до 10, все полиэдры искажены.

Поскольку в кристаллической структуре есть атомы кислорода $\text{O}(29)-\text{O}(36)$, не связанные с бором и германием, то кристаллическую структуру соединения можно описать в терминах оксоцентрированных полиэдров. Оксоцентрированные тетраэдры OSm_4 соединены между собой через общие ребра. Можно выделить слой, состоящий из восьмиценных групп тетраэдров OSm_4 . Данные слои соединяются через общие вершины [10].

Для описания слоев (двумерных каркасов) из оксоцентрированных полиэдров в кристаллической структуре $\text{Sm}_{14}(\text{GeO}_4)_2(\text{BO}_3)_6\text{O}_8$ можно использовать

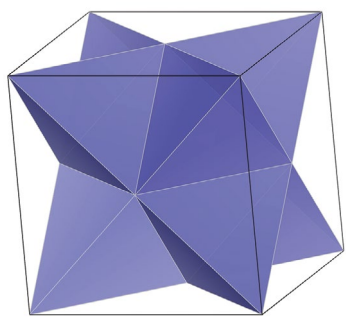


Рис. 2. Флюоритовый модуль из анионоцентрированных тетраэдров, не содержащий вакансий.

расширенную и модифицированную систематику Канга–Эйринга [11–13]. В этой систематике описание каркасных структур из анионоцентрированных тетраэдров производится через флюоритовые модули, представляющие собой флюоритовую ячейку анионоцентрированных тетраэдров с определенным набором вакансий (рис. 2) [11].

В флюоритовом модуле из анионоцентрированных тетраэдров, не содержащем вакансий, каждая вершина является общей для восьми тетраэдров (FCa_4), и каждый из них соединен ребрами с шестью соседними тетраэдрами. Предложенный Кангом и Эйрингом

способ представления [11] был развит С.В. Кривовичевым, в результате чего было выведено 22 различных типа флюоритовых модулей [12, 13]. В слоях (двумерных каркасах), состоящих из оксоцентрированных тетраэдров OSm_4 кристаллической структуры $\text{Sm}_{14}(\text{GeO}_4)_2(\text{BO}_3)_6\text{O}_8$, можно выделить три типа: модуль b , модуль f и модуль i (рис. 3).

Таким образом, слои структуры $\text{Sm}_{14}(\text{GeO}_4)_2(\text{BO}_3)_6\text{O}_8$ состоят из флюоритоподобных модулей, а в пустотах такого двумерного каркаса располагаются треугольники VO_3 и тетраэдры GeO_4 (рис. 4).

Данные порошковой терморентгенографии

С повышением температуры дифракционная картина соединения не претерпевала изменений. Пики закономерно смещались в область малых углов, фазовый состав образца не менялся. Температурные зависимости параметров и объема элементарной ячейки аппроксимировали полиномами второй степени в интервале температур 30–1200 °С (рис. 5, табл. 1).

Таблица 1. Уравнения аппроксимации температурных зависимостей параметров и объема элементарной ячейки

Уравнение $l(t) = l_0 + l_1t + l_2t^2$ в интервале 25–1200 °С		
$a(t)$, Å	$c(t)$, Å	$V(t)$, Å
$9.82030(32) + 0.0000942(12)t + 0.00000002070(97)t^2$	$25.81339(90) + 0.0001952(34)t + 0.0000000355(27)t^2$	$2155.91(17) + 0.05740(64)t + 0.00001303(51)t^2$

Таблица 2. Коэффициенты термического расширения α (* 10^6 °С^{–1})

t , °С	α_a , 10^6 °С ^{–1}	α_c , 10^6 °С ^{–1}	$\alpha_{\text{max}}/\alpha_{\text{min}}$	α_V , 10^6 °С ^{–1}
30	9.59(12)	7.63(13)	1.26	26.74(30)
600	12.039(30)	9.163(32)	1.31	33.241(74)
1200	14.44(12)	10.74(13)	1.35	39.61(28)

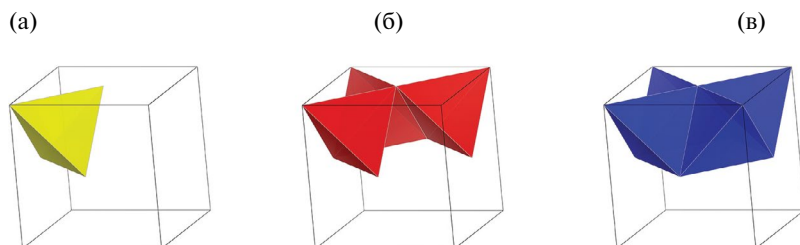


Рис. 3. Флюоритовые модули Карла–Эйринга: a – модуль b , b – модуль f , v – модуль i .

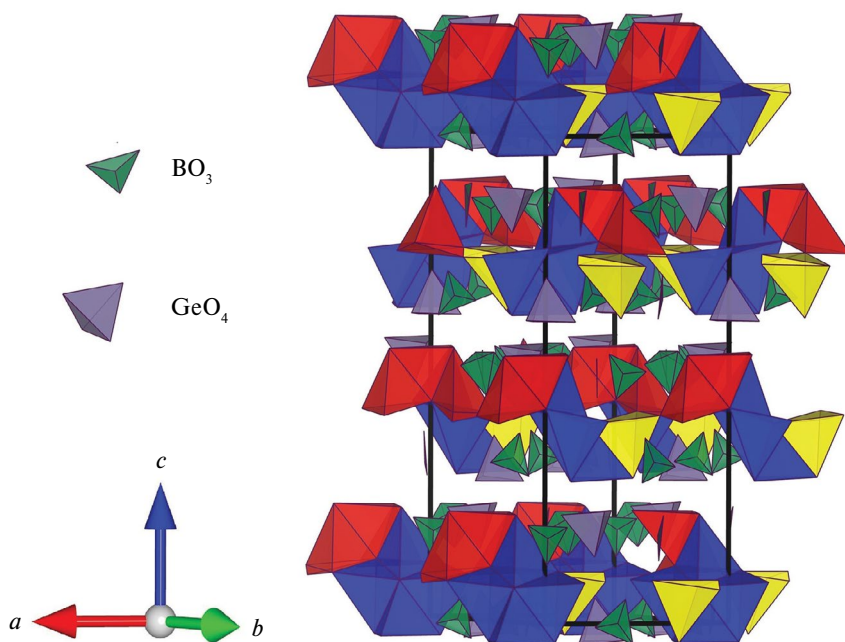


Рис. 4. Флюоритовые модули Карла–Эйринга.

Борогерманат $\text{Sm}_{14}(\text{GeO}_4)_2(\text{BO}_3)_6\text{O}_8$ расширяется слабо анизотропно: $\alpha_a = \alpha_b = 9.59(12)$, $\alpha_c = 7.56(13)$, $\alpha_v = 26.74(30) \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ при $30 \text{ } ^\circ\text{C}$, и $\alpha_a = 14.44(12)$, $\alpha_c = 10.74(13)$, $\alpha_v = 39.61(28) \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ при $1200 \text{ } ^\circ\text{C}$. Степень анизотропии расширения ($\alpha_{\text{max}}/\alpha_{\text{min}}$) практически не изменяется с температурой, но неизменно растет (табл. 2).

Максимальное термическое расширение происходит в плоскости ab , минимальное – вдоль оси c , поскольку в этом направлении расположены плоскости изолированных треугольных радикалов BO_3 (рис. 6). Такой характер термического расширения хорошо согласуется с принципами высокотемпературной кристаллохимии боратов [16, 17].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выявлено, что термическое расширение $\text{Sm}_{14}(\text{GeO}_4)_2(\text{BO}_3)_6\text{O}_8$ слабо анизотропно. С увеличением температуры степень анизотропии практически не

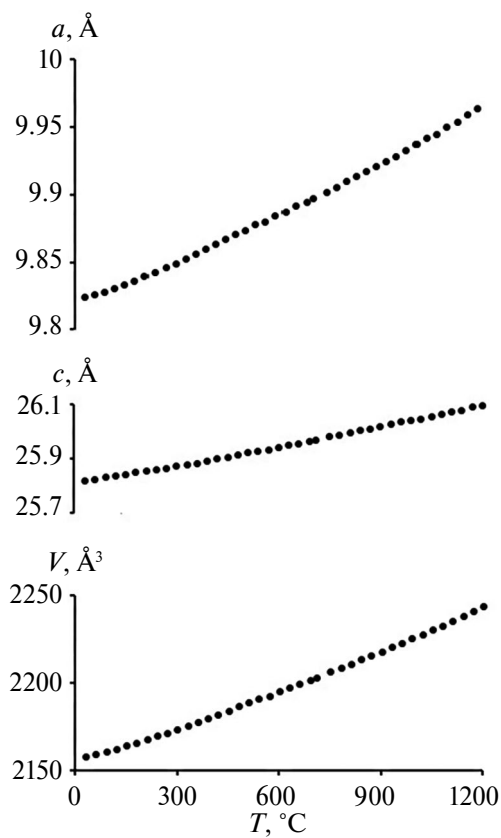


Рис. 5. Температурная зависимость параметров и объема элементарной ячейки борогерманата $\text{Sm}_{14}(\text{GeO}_4)_2(\text{BO}_3)_6\text{O}_8$.

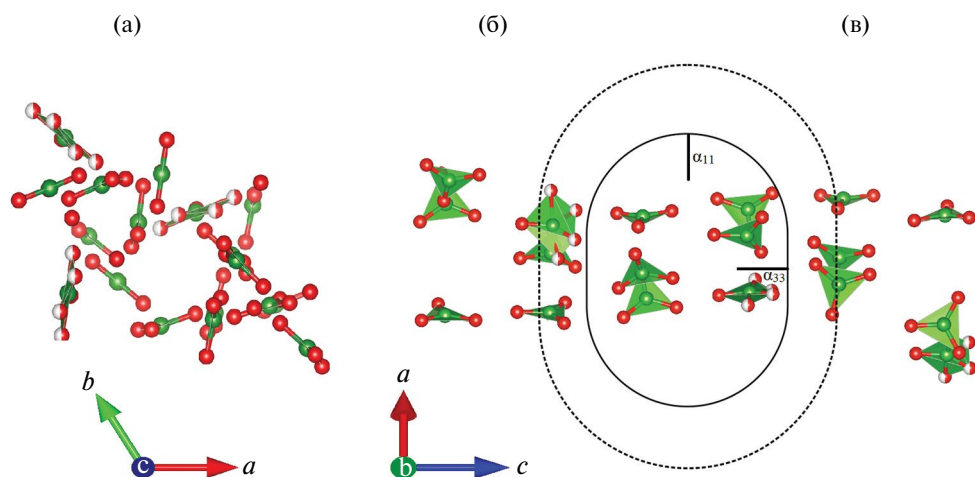


Рис. 6. Ориентация треугольных радикалов BO_3 (а) и представление термического расширения в плоскости ac (б). Сплошная линия — фигура тензора при 25 °С, штриховая — при 1200 °С.

меняется, коэффициенты термического расширения возрастают вследствие возрастания теплового движения атомов. Установлено, что минимально структура расширяется вдоль оси c , максимально – в плоскости ab , перпендикулярно предпочтительной ориентировке треугольников VO_3 в кристаллической структуре. Уточнена температура плавления $\text{Sm}_{14}(\text{GeO}_4)_2(\text{VO}_3)_6\text{O}_8$.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 22-13-00317 (Рентген-дифракционные исследования) и в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (№ 1023033000085-7-1.4.3, ИХС РАН) (синтез образцов). Рентгенографические исследования были проведены в ресурсном центре СПбГУ “Рентгенодифракционные методы исследования”.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность к.т.н. В.Л. Уголкуву за выполнение эксперимента ДСК и ТГ.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Truong L.N., Dussauze M., Fargin E., Santos L., Vigouroux H., Fargues A., Adamietz F., Rodriguez V.* Isotropic octupolar second harmonic generation response in LaBGeO_5 glass-ceramic with spherulitic precipitation // *Appl. Phys. Lett.* 2015. V 106. № 161901.
2. *Sun X.Y., Wang W.F., Yu X.G., Li Y.N., Yang X.X., Chen H.H., Zhang Z.J., Zhao J.T.* Luminescent Properties of Eu^{3+} -activated $(70-x)\text{B}_2\text{O}_3$ - $x\text{GeO}_2$ - Gd_2O_3 Scintillating Glasses // *IEEE T. Nucl. Sci.* 2014. V. 61. P. 380–384.
3. *Takahashi Y., Iwasaki A., Benino Y., Fujiwara T., Komatsu T.* Ferroelectric Properties and Second Harmonic Intensities of Stillwellite-Type $(\text{La}, \text{Ln})\text{BGeO}_5$ Crystallized Glasses // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2002. V. 41. P. 3771–3777.
4. *Zhang J.H., Kong F., Xu X., Mao J.G.* Crystal structures and second-order NLO properties of borogermanates // *Journal of Solid State Chemistry.* 2012. V. 195. P. 63–72.
5. *Bu X.H., Feng P.Y., Stucky G.D.* Isolation of germanate sheets with three-membered rings a possible precursor to three-dimensional zeolite-type germinates // *Chem. Mater.* 1999. V. 11. P. 3423–3424.
6. *Keeffe M.O., Yaghi O.M.* Germanate Zeolites Contrasting the Behavior of Germanate and Silicate Structures Built from Cubic T_8O_{20} Units ($\text{T} = \text{Ge}$ or Si) // *Chem. Eur. J.* 1999. V. 5. P. 2796–2801.
7. *Zhou Y., Zhu H., Chen Z., Chen M., Xu Y., Zhang H., Zhao D.* A Large 24-Membered-ring Germanate Zeolite-type Open-framework Structure with Three-dimensional Intersecting Channels // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001. V. 40. P. 2166–2168.
8. *Mutailipu M., Poeppelmeier K.R., Pan S.* Borates A Rich Source for Optical Materials // *Chemical Reviews.* 2020. V. 121(3). P. 1130–1202.
9. *Илюхин А.Б., Джуринский Б.Ф.* Кристаллические структуры $\text{Ln}_{14}(\text{GeO}_4)_2(\text{VO}_3)_6\text{O}_8$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}$) и $\text{Tb}^{3+}_{54}\text{Tb}^{4+}(\text{GeO}_4)_{12}\text{O}_{59}$ // *Журнал неорганической химии.* 1994. Т. 39. № 9. С. 556–563.

10. *Кривовичев С.В., Филатов С.К.* Кристаллохимии минералов и неорганических соединений с комплексами анионоцентрированных тетраэдров // СПб: Изд-во СПбГУ, 2001. 200 с.
11. *Kang Z.C., Eyring L.* A compositional and structural rationalization of the higher oxides of Ce, Pr and Tb // *J. Alloys Compd.* 1997. V. 249. P. 206–212.
12. *Krivovichev S.V.* Systematic of fluorite-related structures. I. General principles // *Solid State Sci.* 1999. V. 1. P. 211–219.
13. *Krivovichev S.V.* Systematic of fluorite-related structures. II. Structural diversity // *Solid State Sci.* 1999. V. 1. P. 221–231.
14. *Бубнова Р.С., Фирсова В.А., Филатов С.К.* Программа определения тензора термического расширения и графическое представление его характеристической поверхности - ThetaToTensor (ТТТ) // *Физика и химия стекла.* 2013. Т. 39. № 3. С. 505–509.
15. *Бубнова Р.С., Фирсова В.А., Волков С.Н., Филатов С.К.* RietveldToTensor: программа для обработки порошковых рентгенодифракционных данных, полученных в переменных условиях // *Физика и химия стекла.* 2018. Т. 44. № 1. С. 48–60.
16. *Бубнова Р.С., Филатов С.К.* Высокотемпературная кристаллохимия боратов и боросиликатов. СПб.: Наука, 2008. 760 с.
17. *Bubnova R.S., Filatov S.K.* High-temperature borate crystal chemistry // *Z. Kristallogr.* 2013. V. 228. P. 395–428.