

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ КРИСТАЛЛОХИМИЯ И СВОЙСТВА ФАЗ СЕМЕЙСТВА $LnBSiO_5$ ($Ln = La, Ce, Nd$) ТИПА СТИЛЛУЭЛЛИТА

Копылова Ю.О.^{1,2}, Кржижановская М.Г.^{1,2}

¹*Кафедра кристаллографии, институт наук о Земле, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия, yuliia.kopylova@gmail.com*

²*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, Российская академия наук, Санкт-Петербург, Россия, krzhizhanovskaya@mail.ru*

Соединения со структурой типа стиллуэллита $LnBTO_5$ ($T = Si, Ge$) обладают полезными сегнетоэлектрическими и нелинейно-оптическими свойствами, в частности, уникальными лазерными свойствами, подходящими для практического применения в различных областях техники [Stefanovich et al., 1997; Li et al., 2022]. Основу структуры стиллуэллита составляют тетраэдры BO_4 и SiO_4 , соединенные между собой в спиральные цепи, а также многогранники лантаноидов [Voronkov, Pyatenko et al., 1967]. К настоящему времени в соответствии с химическим составом минерала были получены синтетические аналоги с различными редкоземельными катионами (La, Ce, Pr, Nd, Sm) и элементами, замещающими кремний в T позиции (Ge, P, As) [Nekrasov, Nekrasova, 1971; Belokoneva et al., 1996, 1997; Juwhari, White, 2010]. Для ряда синтетических стиллуэллитов описано фазовое превращение при различных температурах [Onodera et al., 1992; Uesu et al., 1993; Belokoneva et al., 1996; Ono et al., 1996; Stefanovich et al., 1997; Strukov et al., 1998], однако его природа изучена не до конца.

В данной работе представлены результаты исследования динамической кристаллохимии фаз семейства $LnBSiO_5$ ($Ln = La, Ce, Nd$), эволюция кристаллической структуры представлена в зависимости от температуры и типа нететраэдрического катиона. На монокристаллах получены спектры комбинационного рассеяния и фотолюминесценции. В данной группе фаз наиболее изученным является лантановый представитель, $LaBSiO_5$, для которого определены кристаллическая структура и ее изменения при увеличении температуры методом монокристаллической дифрактометрии, изучены оптические и сегнетоэлектрические свойства. Соединение $LaBSiO_5$, легированное различными РЗЭ, имеет высокоэффективные люминесцентные характеристики. Кристаллическая структура, ее динамические и электрические свойства для природного соединения – минерала стиллуэллита-Ce – в зависимости от температуры представлены нами в недавней публикации [Krzhizhanovskaya et al., 2023]. Наименее изучен Nd-аналог, для которого определена лишь кристаллическая структура по

порошковым данным [Shi et al., 1997]. В данной работе представлено исследование термического поведения фаз $LnBSiO_5$ ($Ln = La, Ce, Nd$) по данным монокристаллической и порошковой терморентгенографии. Показано, что при высоких температурах все три фазы испытывают обратимый переход типа порядок-беспорядок, при этом температура перехода резко возрастает при уменьшении радиуса лантаноида от 150 °C для $LaBSiO_5$ и 450 °C для природного стиллуэллита-Ce до ~ 900 °C для $NdBSiO_5$. В структуре низкотемпературной модификации положение одного из четырех атомов кислорода в тетраэдре BO_4 расщеплено на две подпозиции с заселенностями по 0.5, в области перехода происходит резкое сближение расщепленных атомов, высокотемпературная фаза полностью упорядочена. Обе синтетические фазы (La и Nd), аналогично природному стиллуэллиту-Ce, испытывают максимальное термическое расширение вдоль [001] во всем температурном интервале; в области фазового перехода отмечается сжатие в перпендикулярном направлении, что наиболее выражено у $LaBSiO_5$; после перехода структура расширяется только положительно за счет увеличения координационного полиэдра РЗЭ.

По данным ряда авторов, $LaBSiO_5$ при 150 °C испытывает обратимое полиморфное превращение из полярной (сегнетоэлектрической) пространственной группы $P3_1$ в неполярную $P3_12$, при этом полярность низкотемпературной фазы $LaBSiO_5$ подтверждена при измерении электрических свойств на ориентированной пластине [Li et al., 2017, 2022]. По данным проведенной нами монокристаллической дифрактометрии при 30 °C, структуры для всех трёх фаз $LnBSiO_5$ ($Ln = La, Ce, Nd$) одинаково хорошо уточняются как в группе $P3_1$, так и в группе $P3_12$. Характер изменения параметров ячейки при нагреве до и после перехода подобен для всех трёх фаз, что может говорить об идентичности характера превращения $P3_1 \leftrightarrow P3_12$. Нам не удалось зафиксировать сегнетоэлектрического поведения при исследовании монокристаллической пластины природного $CeBSiO_5$, что, однако, не исключает наличие полярности для Ce-фазы.

Соединения LnBSiO_5 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}$) стабильны вплоть до температур 900–1000 °C, выше которой происходит твердофазный распад. На термическое поведение стиллуэллита-Ce влияет окисление церия при повышении температуры, при его распаде фиксируются пики Ce^{4+}O_2 , $\text{Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$.

Авторы приносят благодарность Пекову И.В. (МГУ) и Верещагину О.С. (СПбГУ) за предоставленные образцы, а также ресурсным центрам «Рентгенодифракционных методов исследований» и «Геомодель» СПбГУ за возможность осуществления инструментальных исследований. Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (22-27-00430).

ЛИТЕРАТУРА

1. Belokoneva E.L., David W.I.F., Forsyth J.B., Knight K.S. Structural aspects of the phase transition in LaBGeO_5 // J. Phys.-Condens. Mat. 1997. V. 9. P. 3503–3519.
2. Belokoneva E.L., Shuvaeva V.A., Antipin M.Yu., Leonyuk N.I. Crystal structure of a high-temperature modification of LaBSiO_5 , a synthetic analog of stillwellite // Zh. Neorg. Khim. 1996. V. 41. P. 1097–1101.
3. Juwhari H.K., White W.B. Luminescence of rare earth borosilicates with the stillwellite and related structures // Mater. Lett. 2010. V. 64(15). P. 1751–1754.
4. Krzhizhanovskaya M.G., Kopylova Yu.O., Obzova E.D., Zalesskii V.G., Lushnikov S.G., Gorelova L.A., Shilovskikh V.V., Ugolkov V.L., Britvin S.N., Pekov I.V. Thermal evolution of stillwellite, CeBSiO_5 , a natural prototype for a family of NLO-active materials // J. Solid State Chem. 2023. V. 318. P. 123786.
5. Li L., Huang F., Shi Y., Luo Z.-Z., Wang G.-Q., Li X.-X., Li B., Zhang L., Yu Y., Feng Ya-N., Yang Ch., Yu Y., Poeppelmeier K.R. Triple-Wavelength Lasing with a Stabilized $\beta\text{-LaBSiO}_5\text{:Nd}^{3+}$ Crystal // J. Am. Chem. Soc. 2022. V. 144. P. 11822–11830.
6. Li L., Lin Y., Zhang L., Cai Q., Yu Y. Flux exploration, growth and optical spectroscopic properties of large size LaBSiO_5 and Eu^{3+} doped LaBSiO_5 crystals // Cryst. Growth Des. 2017. V. 17(12). P. 6541–6549.
7. Nekrasov I.I., Nekrasova R.A. Conditions of formation of synthetic analogs of stillwellite $\text{LnBO}[\text{SiO}_4]$ // Dokl. Akad. Nauk SSSR. 1971. P. 1202.
8. Ono Y., Takayama K., Kajitani T. X-Ray Diffraction Study of LaBSiO_5 // J. Phys. Soc. JPN. 1996. V. 65. P. 3224–3228.
9. Onodera A., Haga H., Strukov B.A., Belov A.A., Taraskin S.A., Yamashita H., Uesu Y. Thermal and Dielectric Properties of a New Ferroelectric LaBGeO_5 // J. Phys. Soc. JPN. 1992. V. 62(12). P. 4311–4315.
10. Shi Y., Liang J.-K., Zhang H., Yang J.-L., Zhuang W.D., Rao G.-H. Crystal structure and vibrational spectra studies of stillwellite NdBSiO_5 // Alloy Compd. 1997. V. 259. P. 163–169.
11. Stefanovich S.Yu., Mill B., Sigaev V.N. Processing and characterisation of ferro/piezoelectrics in the stillwellite family // Ferroelectrics. 1997. V. 201. P. 285–294.
12. Strukov B.A., Ragula E.P., Stefanovich S.Yu., Shnaidshtein I.V., Arkhangel'skaya S.V., Onodera A. Ferroelectric phase transition in LaBSiO_5 crystals from results of thermal and dielectric measurements // Phys. Solid State. 1998. V. 40(7). P. 1193–1195.
13. Uesu Y., Horiuchi N., Osakabe E., Omori S., Strukov B.A. On the Phase Transition of New Ferroelectric LaBGeO_5 // J. Phys. Soc. Japan. 1993. V. 62(7). P. 2522–23.
14. Voronkov A.A., Pyatenko Y.A. X-ray diffraction study of the atomic structure of stillwellite $\text{CeBO}[\text{SiO}_4]$ // Sov. Phys. Crystallogr. 1967. V. 12. P. 214–220.