

Строение новых германатов, галлатов, боратов и силикатов с лазерными, пьезо-, сегнетоэлектрическими и ионопроводящими свойствами

Е.Л.Белоконева

Московский государственный университет им.М.В.Ломоносова, Геологический факультет
119899 Москва, Воробьевы горы, факс (095) 939–0126

Приведены результаты исследований структур более пятидесяти новых кристаллов германатов, галлатов, борогерманатов, боратов и силикатов, обладающих лазерными, пьезо-, сегнетоэлектрическими и ионопроводящими свойствами. Рассмотрены соотношения структура—свойства.

Библиография — 71 ссылка.

Оглавление

I. Введение	559
II. Краткая характеристика методов получения и исследования новых соединений	560
III. Структурный тип граната	560
IV. Структурный тип $A_3M_xT_{6-x}O_{14}$	561
V. Структурный тип мелилита	564
VI. Структурные типы $Pb_3GeAl_{10}O_{20}$ и $NdAlGe_2O_7$	564
VII. Структурный тип стилвеллита-датолита в ряду $LnBGeO_5$	565
VIII. Бораты редкоземельных элементов со структурой хантита и их политипные производные	566
IX. Структурный тип $KTiOPO_4$	568
X. Структурный тип сфена	572
XI. Германаты-цеолиты и цеолитоподобные	573

I. Введение

Потребности современной техники в новых материалах, перспективных благодаря их необычным физическим свойствам, возрастают с каждым годом. Среди таких материалов важное место принадлежит неорганическим монокристаллам. Интерес к ним инициирован современными развивающимися технологиями.

Так, в работе¹, посвященной рассмотрению результатов исследований по поиску новых нелинейно-оптических материалов в структурном типе $KTiOPO_4$, показаны огромные возможности, раскрывающиеся при реализации новых оптических свойств кристаллов. Большие ширины полос, доступные при оптической передаче данных, позволяют перемещать и хранить образы с плотностью информации выше 10^8 бит/см². Генерация третьей гармоники может быть использована для значительного увеличения плотности

оптических дисков. Волоконная оптика, используемая в телекоммуникациях, позволяет относительно свободно передавать сигналы при минимальном шуме внешнего электромагнитного поля. Это означает также, что модуляции носителей световых волн нетривиальны, и в получении оптической системы (кристалла) с планируемой амплитудой и временем отклика химико-материаловеды должны сыграть важную роль.

В работе², посвященной исследованию взаимосвязи между строением новых кристаллических фаз и их сегнетоэлектрическими свойствами, проблема структура—свойства обозначена как центральная в химии и структурной кристаллографии. Сегнетоэлектрики, т.е. кристаллы, способные к спонтанной поляризации, — это материалы, в которых наглядно проявляются и активно исследуются соотношения структура—свойства. Такие материалы нередко обладают и ионной проводимостью.

Твердые электролиты, или суперионные кристаллы, как показали исследования последних лет, имеют специфическое строение, а именно, содержат крупные каналы-полости, в которых происходит миграция катионов. Это привело к направленному поиску и синтезу таких соединений.

Особую ценность представляют соединения, сочетающие в себе, например, люминесцентные, пьезоэлектрические и нелинейно-оптические свойства с высокой механической и термохимической стойкостью. Рассмотрению особенностей пространственного строения таких соединений, полученных и структурно изученных в последние 10—15 лет, и посвящена данная работа. Например, в случае твердотельных лазеров поиск соединений определялся задачами освоения новых

Е.Л.Белоконева. Кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник кафедры кристаллографии и кристаллохимии геологического факультета МГУ. Телефон 939–3875. Работы в области структурной кристаллографии (минералы, синтетические соединения), исследований электронной плотности и соотношений структура—свойства.

спектральных диапазонов и расширения интервалов частот стимулированного излучения. Для пьезоэлектрических монокристаллов актуальны проблемы повышения эффективности преобразования энергии, улучшения термостабильности.

При проведении указанных исследований весьма важной является задача получения крупных и совершенных монокристаллов для их дальнейшего исследования (в особенности оптических свойств) и использования. Для этого необходимо знание условий кристаллизации соответствующих фаз. Установление полей стабильности структурных типов позволяет реализовать через изоморфные замещения атомов в позициях оптимальные для проявления данных физических свойств составы.

Основное внимание в обзоре уделено вопросу взаимосвязи особенностей строения новых фаз с физическими свойствами. Будут рассмотрены главным образом работы отечественных авторов, внесших немалый вклад в получение, исследование свойств и структуры новых лазерных, пьезо-, сегнетоэлектрических и ионопроводящих кристаллов.

Большинство кристаллов германатов, галлатов и борогерманатов получено на физическом факультете МГУ Б.В.Миллем; германаты-цеолиты — в Институте кристаллографии РАН Л.Н.Демьянец; редкоземельные бораты — на геологическом факультете МГУ Н.И. и Л.И.Леонюками. Измерения оптических, пьезоэлектрических и механических свойств выполнены в Институте кристаллографии РАН А.А.Каминским с сотр., а измерения генерации второй гармоники, электрических и ионопроводящих свойств — в Научно-исследовательском физико-химическом институте С.Ю.Стефановичем.

II. Краткая характеристика методов получения и исследования новых соединений

Большинство соединений, о кристаллах которых пойдет речь ниже, относится к классу германатов, а также родственных им галлатов. Изучена кристаллизация в системах $A_2O(AO) - M_2O_3(MO_2) - GeO_2(Ga_2O_3, SiO_2)$, где А — щелочные, щелочноземельные или редкоземельные элементы, т.е. крупные катионы; М — преимущественно трехвалентные катионы (Ga, Al, In, Fe, Sb, Ta), меньшие по размеру и бóльшие по электроотрицательности. Кристаллы получали твердофазным синтезом,³ т.е. спеканием на воздухе спрессованных смесей оксидов при 1100–1500°C в течение 3–5 ч (температурные условия приготвления однофазных образцов будут приведены ниже, в цитируемой по мере изложения материала литературе). Для ряда соединений, плавящихся конгруэнтно, монокристаллы выращены методом Чохральского. Размеры буль составляли по длине 8–9 см при толщине 3 см. Германаты-цеолиты получены методом гидротермального синтеза⁴ в автоклавах из щелочных растворов в системах $NaAlO_2 - GeO_2 - Na_2CO_3 - NaOH - H_2O$ при 300–500°C. Редкоземельные бораты синтезированы раствор-расплавным методом в системах $Ln_2O_3 - Al_2O_3 - B_2O_3 - K_2Mo_3O_{10}$ при охлаждении от 1500°C за счет спонтанной кристаллизации.⁵

Из полученных методом Чохральского буль для исследований оптических свойств изготавливали кристаллические элементы в виде стержней длиной до 70 и диаметром до 5 мм с плоскопараллельными (5") торцами.⁶ Накачку кристаллов осуществляли импульсным излучением лазеров на основе неодим- ($LaF_3, Y_3Al_5O_{12} - Nd^{3+}$) и празеодимсодержащих ($Y_3Al_5O_{12} - Pr^{3+}$) кристаллов, а также с использованием Хе-ламп. Для синтезированных образцов исследовали спектрально-генерационные характеристики стимулированного излучения, оптические спектры пропускания, поглощения, комбинационного рассеяния, оптическую активность, а также измеряли упругие, диэлектрические и пьезоэлектрические характеристики. Измерения генерации второй гармо-

ники, электрических и ионопроводящих свойств выполнены по специально разработанной методике (см., например, работу⁵).

Для изучения кристаллического строения новых соединений проведены полные рентгенодифракционные исследования их монокристаллов. Корректный учет поглощения рентгеновского излучения весьма существен для исследуемых объектов, содержащих Ge, Ga, Ln, Ba, Sr и другие тяжелые элементы. Образцы монокристаллов в большинстве случаев готовили в виде сфер с радиусами, выбранными с учетом величины коэффициента линейного поглощения (значение $\mu r \leq 4$).

Соединения будут рассмотрены в последовательности их структурных типов, большая часть которых известна. В ходе структурных исследований были также получены и изучены новые неизвестные ранее структурные типы или их модификации.

III. Структурный тип граната

В структурном типе граната кристаллизуется большое количество соединений, обладающих ценными свойствами, например, гранаты-ферриты $M_3Fe_5O_{12}$ с редкоземельными элементами в додекаэдрической М-позиции⁸ или известный лазерный кристалл $Y_3Al_5O_{12} : Nd^{3+}$ (см.⁹). Изоморфные замещения в кристаллах могут привести к получению новых перспективных соединений.

По аналогии с работой Гиббса и Новака¹⁰ по силикатным гранатам, в которой охарактеризованы кристаллохимические особенности и поле стабильности в зависимости от размера иона в додекаэдрической (с) и октаэдрической (а) позициях структуры, в работе¹¹ выполнено исследование соответствующих германатных аналогов. Кристаллы гранатов-германатов выращены методом Чохральского. Рентгеноструктурные характеристики изученных представителей этого ряда приведены в табл. 1. В ходе дифракционных экспериментов сканировались только рефлексы, для которых вклад катионов мал или равен нулю, что дало от 58 до 86 независимых наблюдаемых отражений. По ним проводили уточнение позиционных и тепловых параметров атома О и затем вычисляли межатомные расстояния в полиэдрах катионов, расположенных в частных позициях 24с, 16а и 24d кубической решетки (додекаэдр, октаэдр и тетраэдр) и их искажения. Полученные из структурных данных величины позволили выявить поле стабильности германиевых гранатов (рис. 1), т.е. определить комбинации ионов в соответствии с их ионными радиусами в позициях 24с и 16а пространственной группы $Ia\bar{3}d$ при расположении атомов Ge в 24d позиции. Основой для вывода подобного рода закономерности послужил факт существования общих ребер тетраэдра и октаэдра с додекаэдрами в структуре граната.

Наиболее перспективным в практическом применении (для возбуждения генерации стимулированного излучения) оказался кристалл $Ca_3Ga_2Ge_3O_{12}$, активированный Nd^{3+} в

Таблица 1. Рентгенографические характеристики исследованных фаз в структурном типе граната (пространственная группа $Ia\bar{3}d$)

Соединение	<i>a</i> , Å	μr	<i>N</i> _{отр}	<i>R</i> _{hkl} , %
Mn ₃ Al ₂ Ge ₃ O ₁₂	11.891(3)	2.5	84	7.8
Ca ₃ Al ₂ Ge ₃ O ₁₂	12.116(3)	1.3	86	5.2
Ca ₃ Ga ₂ Ge ₃ O ₁₂	12.247(3)	2.5	79	5.7
Ca ₃ Fe ₂ Ge ₃ O ₁₂	12.338(3)	1.0	72	5.2
Cd ₃ Sc ₂ Ge ₃ O ₁₂	12.449(3)	2.7	73	6.1
Ca ₃ Sc ₂ Ge ₃ O ₁₂	12.506(3)	2.0	73	3.9
Ca ₃ In ₂ Ge ₃ O ₁₂	12.595(3)	1.7	76	6.7
Ca ₃ Lu ₂ Ge ₃ O ₁₂	12.738(3)	2.1	58	9.5
Sr ₃ Sc ₂ Ge ₃ O ₁₂	12.750(4)	4.0	31	11.8

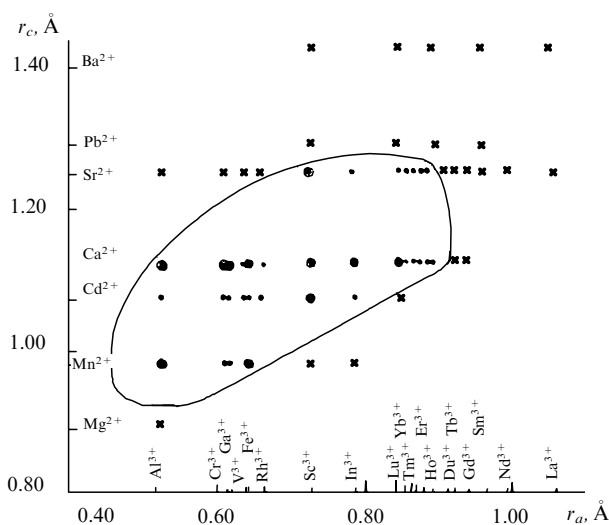
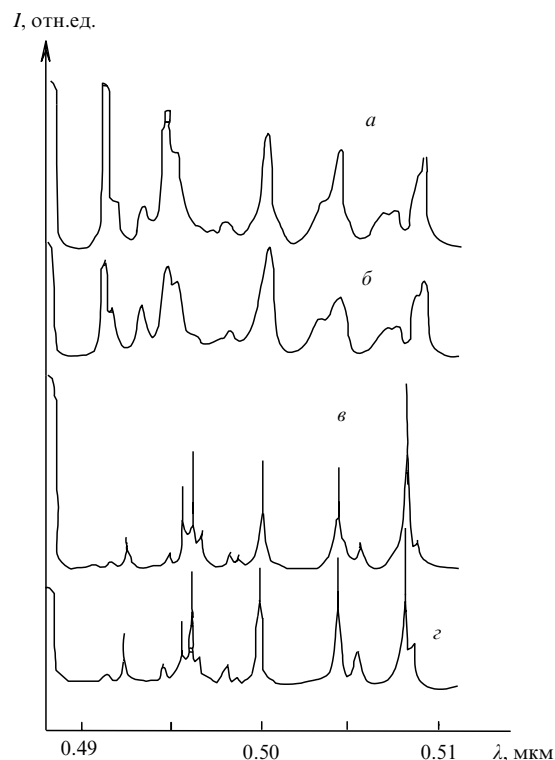


Рис. 1. Поле стабильности германиевых гранатов

количестве от 0.05 до 16 ат.%. Позиция иона-активатора Nd^{3+} однозначно определена как 24с, позиция иона-сенситизатора Cr^{3+} — как 16а. Спектры люминесценции этого образца проанализированы в работе.¹² Там же обсужден вопрос о перспективности использования многокатионных гранатов с гетеровалентным изоморфизмом для создания разупорядоченных лазерных кристаллов гранатов с ионами Nd^{3+} типа $\{\text{Ca}_{1-x}\text{Nd}_x\}[\text{Ga}_2](\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_3\text{O}_{12}$.

В развитие обсуждавшихся ранее в работе¹² возможностей гетеровалентного изоморфизма был синтезирован и структурно исследован¹³ катион-дефицитный гранат $\text{Ca}_{3.02}\text{Nb}_{1.67}\text{Ga}_{3.2}\text{O}_{12}$ (пространственная группа $Ia\bar{3}d$, $a = 12.507$ Å). Исходная нестехиометрия образца по сравнению со стандартной $\text{A}_3\text{B}_2\text{T}_3\text{O}_{12}$, а также необычно сильное уширение линий на спектрах люминесценции свидетельствовали о сложном изоморфизме и дефицитности катионных позиций. Было предположено частичное вхождение Са в октаэдрические позиции, занятые преимущественно Nb и избыточным Ga, а также вхождение небольшой части Nb в тетраэдрическую позицию Ga. Ионные радиусы элементов допускают изоморфное смешивание такого рода. Кроме того, оказалось, что все катионные позиции в структуре вакантны. Последовательное уточнение различных структурных моделей кристалла для различных составов (с заданием смешанных кривых атомного рассеяния) и заселенностей атомных позиций позволили получить удовлетворительные тепловые поправки атомов и оптимальный фактор расхождения ($R = 0.020$) для структурной формулы $\{\square_{0.05}\text{Ca}_{2.95}\}[\square_{0.025}\text{Ca}_{0.07}\text{Nb}_{1.62}\text{Ga}_{0.275}](\square_{0.025}\text{Nb}_{0.05}\text{Ga}_{2.925})\text{O}_{12}$.

Присутствие катионных вакансий установлено также и для V-гранатов, однако исследованный в работе¹³ $\text{Ca}, \text{Nb}, \text{Ga}$ -гранат является первым разупорядоченным кристаллом со структурой граната, использующимся для возбуждения стимулированного излучения. Статистический характер распределения разновалентных ионов Ca^{2+} , Ga^{3+} и Nb^{5+} по кристаллографическим позициям, полученный в результате рентгеноструктурного исследования, полностью подтвердился результатами изучения спектров комбинационного рассеяния (рис. 2), люминесцентных свойств и стимулированного излучения этого кристалла с ионами Nd^{3+} . Высокое качество экспериментальных рентгendifракционных данных и достоверность результатов для этого кристалла подтверждены исследованием распределения электронной плотности¹⁴ и картами $\delta\rho$, которые оказались сопоставимыми с полученными для других гранатов.

Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния света¹³ гранатов с разупорядоченной структурой $\text{Ca}_{3.02}\text{Nb}_{1.67}\text{Ga}_{3.2}\text{O}_{12}$ (а, б) и упорядоченной $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (в, г)

IV. Структурный тип $\text{A}_3\text{M}_x\text{T}_{6-x}\text{O}_{14}$

При исследовании кристаллизации граната $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ было получено соединение $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$, ставшее родоначальником соединений с новым структурным типом. Небольшая добавка оксидов некоторых 4- и 5-валентных элементов стабилизирует этот новый структурный тип для разных составов.³ В основном соединения были получены твердофазным синтезом, а те из них, которые плавятся конгруэнтно, — методом Чохральского. Всего синтезировано более 50 соединений. Фазовые диаграммы систем $\text{CaO}-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$, $\text{SrO}-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$, $\text{Ln}_2\text{O}_3-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2(\text{GeO}_2)$, где $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$, $\text{La}_2\text{O}_3-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{Nb}_2\text{O}_5$ описаны в работе¹⁵. Структурно изучено семь соединений, данные о которых представлены в табл. 2. В ацентричной тригональной федоровской группе $P\bar{3}21$, характерной для этих фаз, катионы размещены по четырем правильным системам точек a , d , e и f с различной симметрией и координацией по атомам кислорода: a — октаэдр симметрии 32 , e — томоновский куб симметрии 2 , d и f — тетраэдры симметрии 3 и 2 соответственно (табл. 2, рис. 3). Истинная дифракционная симметрия $\text{A}_3\text{M}_x\text{T}_{6-x}\text{O}_{14}$ — тригональная $P\bar{3}1m$, а дифракционная псевдосимметрия — гексагональная $P6/mmm$. В кристаллической структуре Ge-тетраэдры на тройных и двойных осях образуют слои (рис. 3, 4), перпендикулярные оси c . Между ними располагаются Ge-октаэдры, скрепляющие тетраэдры в смешанный каркас. Неподделенная («висячая») вершина d -тетраэдра, смотрящая вверх или вниз по оси 3 (рис. 3) заставляет отнести подобный каркас к псевдокаркасам; формула каркаса — $[\text{M}_1\text{T}_5\text{O}_{14}]$. В боковой проекции (рис. 4) хорошо видно «двухэтажное» строение каркаса. В крупных полостях между тетраэдрическими слоями располагаются крупные А-катионы, координационными полиэдрами которых являются так называемые том-

Таблица 2. Рентгенографические характеристики исследованных фаз в структурном типе $A_3M_xT_{6-x}O_{14}$

Соединение	$a, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	Позиции катионов ^a				μr	$N_{\text{отр}}$	$R_{hkl}, \%$
			e -томсонов- ский куб	a -октаэдр	d -тетраэдр	f -тетраэдр			
$Ca_3Ga_2Ge_4O_{14}$	8.076(3)	4.974(1)	Ca (2.549)	Ge (1.919)	Ge (1.752)	Ge + Ga = 1 : 2 (1.826)	1.8	1516	6.3
$(Na_2Ca)Ge_6O_{14}$	8.183(3)	4.836(1)	Na + Ca = 2 : 1 (2.579)	Ge (1.893)	Ge (1.747)	Ge (1.766)	2.2	1075	5.5
$Sr_3Ga_2Ge_4O_{14}$	8.270(3)	5.040(1)	Sr (2.654)	Ge + Ga = 3 : 2 (1.924)	Ge (1.735)	Ge + Ga = 7 : 8 (1.812)	3.7	1308	6.5
$Ba_3Fe_2Ge_4O_{14}$	8.541(5)	5.214(1)	Ba (2.783)	Fe (2.015)	Ge (1.763)	Fe + Ge = 1 : 2 (1.812)	1.5	967	6.8
$La_3Ga_5SiO_{14}$	8.168(3)	5.095(1)	La (2.586)	Ga (1.997)	Ge + Si = 1 : 1 (1.741)	Ga (1.861)	2.5	1979	4.5
$La_3Ga_5GeO_{14}$	8.204(4)	5.109(1)	La (2.592)	Ga (1.993)	Ga + Ge = 1 : 1 (1.803)	Ga (1.852)	3.2	1693	4.0
$La_3Ga_{5.5}Nb_{0.5}O_{14}$	8.235(5)	5.129(2)	La (2.598)	Ga + Nb = 1 : 1 (1.997)	Ga (1.829)	Ga (1.835)	2.4	1985	5.3

^aВ скобках приведено среднее межатомное расстояние (в $\text{\AA}$) катион — кислород в полиэдре

соновские кубы, у которых два квадратных основания развернуты друг относительно друга примерно под углом 45° (рис. 3). Наиболее характерной деталью псевдокаркаса рассматриваемого структурного типа является группировка симметрии 32 из a -октаэдра и трех связанных с ним по вершинам f -тетраэдров.

Подобные структурные блоки являются основными для смешанных каркасов и псевдокаркасов большой группы соединений с атомами Ge в октаэдрической и тетраэдрической координации, таких как $Li_2Ge_4O_9$, $LiNaGe_4O_9$, $Li_2Ge_7O_{16}$, $Li_4Ge_9O_{20}$, $Cd_2Ge_7O_{16}$, $BaGe_4O_9$, $K_2Ba(Ge_4O_9)_2$, $Ba_3Ge_9O_{20}(OH)_2$ (см.¹⁶). Симметрия микроблока может быть различной: 32, $3m$, $3m$, 3 , т.е. он может обладать центром симметрии или не обладать.

Сходное строение — с существованием слоевых тетраэдрических элементов и различным сочетанием тетраэдров и октаэдров — характерно для большой группы германатов, которые, тем не менее, отличаются по симметрии структур (тетрагональный Cd-германат, тригональные Ca, Ga- и K, Ge-германаты, ромбические $Li_2Ge_4O_9$ и $Li_2Ge_7O_{15}$, моно-

клинный $Li_4Ge_9O_{20}$) и топологии тетраэдрического слоя. Размерность осей, перпендикулярных слоевым элементам, во всех этих структурах совпадает по величине с осью $c = 4.7 \text{\AA}$ исследуемого структурного типа или кратна ей (рис. 5).

Во всех этих фазах присутствуют межслоевые крупные пустоты, которые могут быть заполнены катионами. Такие пустоты являются удобными позициями для ионов-активаторов. Это может привести к появлению у кристалла лазерных свойств. Можно предположить также, что такие фазы, как $Cd_2Ge_7O_{16}$ (пр.гр. $P4b2$), $BaGe_4O_9$ (пр.гр. $P31m$), $Li_4Ge_9O_{20}$ (пр.гр. $C2_1$) являются перспективными в плане возможных сегнетоэлектрических (для полярных кристаллов) свойств. Так, соединение $Li_2Ge_7O_{15}$ из этой группы, как установлено в работе,¹⁷ при 283.5 К испытывает фазовый переход ($Pbcn \rightarrow Pbc2_1$) в полярную сегнетоэлектрическую модификацию, сопровождающийся возникновением спонтанной поляризации вдоль оси c структуры.

Синтез и рентгеноструктурные исследования позволили установить, что в кристаллах структурного типа

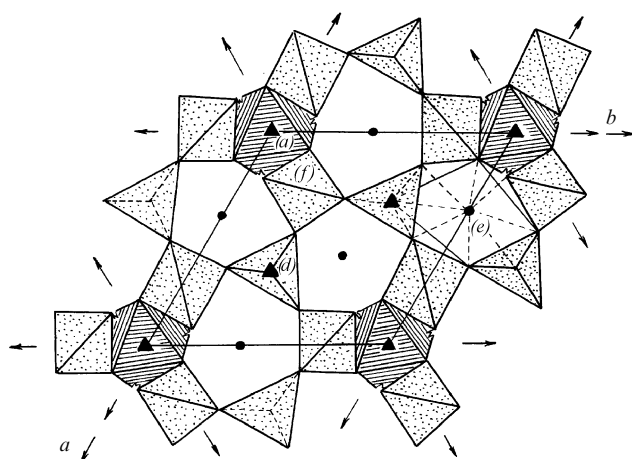


Рис. 3. Проекция на плоскость ab кристаллической структуры типа $A_3M_xT_{6-x}O_{14}$. Указаны правильные системы точек для позиций катионов и элементы симметрии

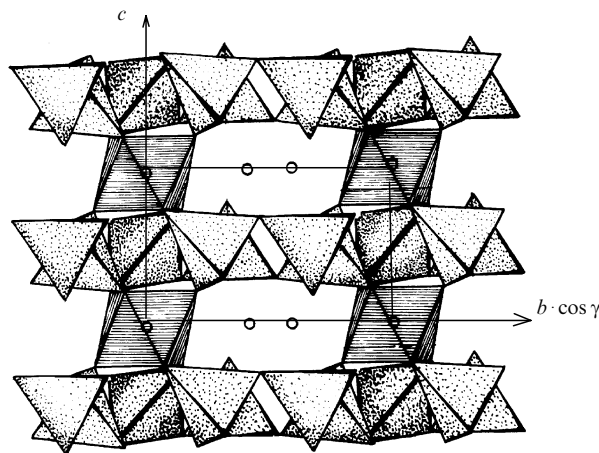


Рис. 4. Проекция на плоскость bc кристаллической структуры типа $A_3M_xT_{6-x}O_{14}$

$A_3M_xT_{6-x}O_{14}$ возможен широкий изо- и гетеровалентный изоморфизм, который при наличии у этих кристаллов лазерных и пьезоэлектрических свойств, позволил бы усилить их.

В соответствии с кристаллохимическими результатами в работе¹⁶ построено поле стабильности соединений в координатах радиусов ионов с к.ч.8 и средних радиусов ионов каркаса (рис. 6). Как видно из табл. 2, изоморфные замещения происходят по всем катионным позициям структуры: для e — (Na + Ca), Ca, Sr, Ba, La; для a — Ge, (Ge + Ga), Fe, (Ga + Nb); для d — Ge, (Ga + Si), Ga, для f — Ge, (Ge + Ga), (Fe + Ge), Ga. Заряд каркаса при изоморфизме меняется от 4– до 9–: $[Ge_6O_{14}]^{4-}$, $[Ga_2Ge_4O_{14}]^{6-}$ и $[Fe_2Ge_4O_{14}]^{6-}$, $[Ga_5SiO_{14}]^{9-}$. Из двух независимых тетраэдров f -тетраэдр на двойной оси, образующий микроблок с октаэдром, более крупный, чем d -тетраэдр на тройной оси. В f -тетраэдре среднее межатомное расстояние варьирует от 1.766 (Ge) до 1.861 Å (Ga) с возможным вхождением в эту позицию до 30% атомов Fe ($Ba_3Fe_2Ge_4O_{14}$). (В близких по структуре тетрагональных геленитах, которые будут рассмотрены ниже, также существует разница в размерах двух независимых тетраэдров.) Тетраэдр на тройной оси представляет собой ячейку для самых мелких катионов в данном структурном типе, в частности Si^{4+} в $La_3Ga_5SiO_{14}$.

Октаэдры смешанного каркаса также отличаются «гибкостью» в отношении размера (среднее расстояние катион — кислород варьирует от 1.893 (Ga) до 2.015 Å (Fe)) и, как отмечалось, могут быть заняты катионами Ge, Ga, Nb (на 50%) и Fe. Достаточно рыхлый и податливый к изоморфизму каркас легко искажается, что может обуславливать возникновение полярности в структуре и вектора спонтанной

поляризации P_s . Введение иона-активатора Nd^{3+} в позиции с редкоземельными элементами позволяет получить хорошие характеристики генерации стимулированного излучения.¹⁸ Соединение $La_3Ga_5SiO_{14}$ оказалось наилучшим из всех изученных по спектроскопическим характеристикам и пьезоэлектрическим свойствам.^{3,15} Монокристаллы $La_3Ga_5SiO_{14}$ выращиваются в настоящее время рядом западных и российских фирм. В согласии со структурными результатами, эти кристаллы отнесены к материалам с разупорядоченной структурой с одним квазицентром активации. На основе $La_3Ga_5SiO_{14}$ получено полностью замещенное ($La^{3+}—Nd^{3+}$) соединение $Nd_3Ga_5SiO_{14}$, т.е. соединение с рекордной концентрацией Nd^{3+} (см. 6). Кристаллы галлата лантана с Nb (см. табл. 2), входящим в a -октаэдр, перспективны в плане проявления нелинейно-оптических свойств.

Все кристаллы этой группы характеризуются пьезоактивностью в 3–8 раз большей, чем у кварца.¹⁵ Более высокой оказывается и акустическая добротность кристаллов. Хотя пространственные группы симметрии новых фаз ($P321$) и кварца ($P3_121$) различаются, обе они ацентричны и принадлежат к одной точечной группе 32.

Уникальное сочетание физических свойств (люминесцентных, лазерных, нелинейно-оптических, пьезоэлектрических, упругих) в данном структурном типе германатов позволяет рассматривать их в качестве многофункциональных элементов для техники.

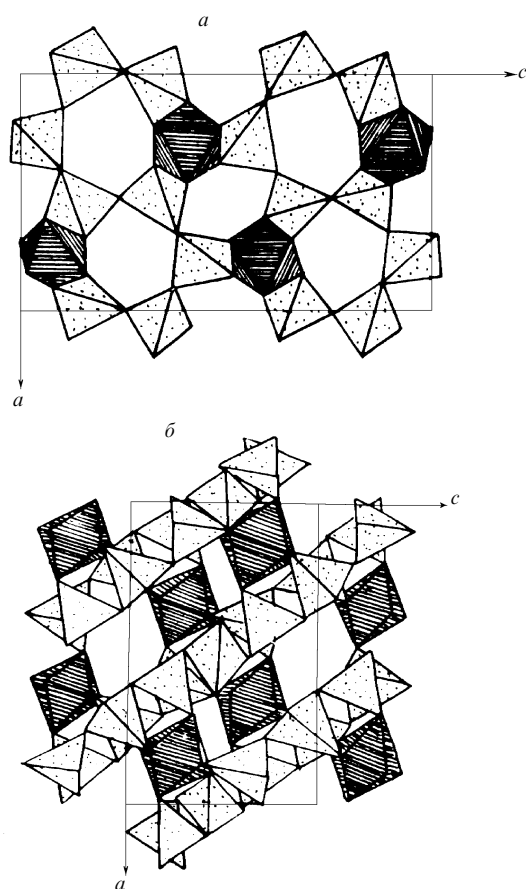


Рис. 5. Кристаллические структуры $Li_2Ge_4O_9$ (а) и $Li_4Ge_9O_{20}$ (б). Изображен анионный каркас

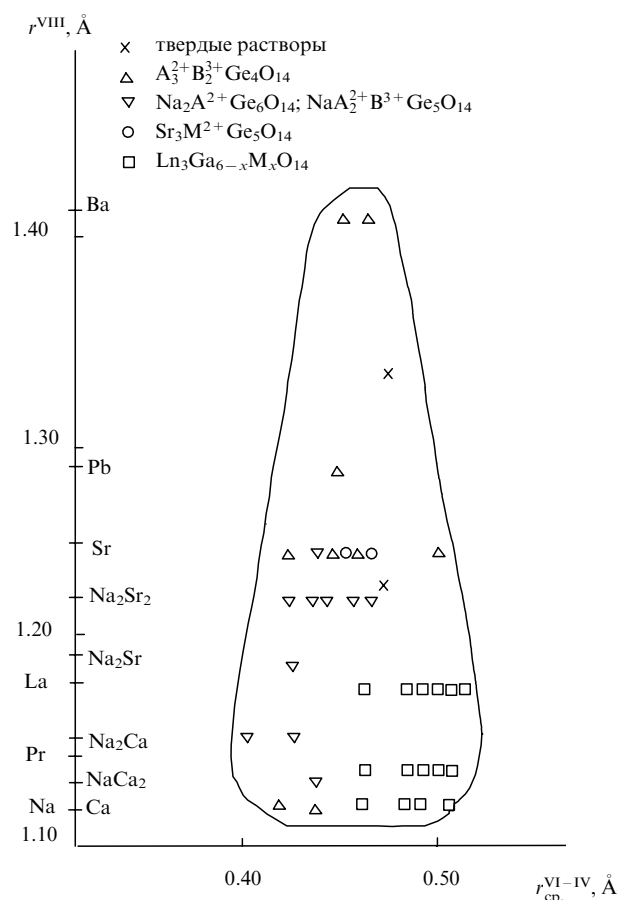


Рис. 6. Поле стабильности соединений $A_3M_xT_{6-x}O_{14}$

V. Структурный тип мелилита

При исследовании тройной системы $\text{CaO—Ga}_2\text{O}_3\text{—GeO}_2$ были получены кристаллы $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$, относящегося к структурному типу мелилита. Интерес к соединениям со структурой мелилита был обусловлен тем, что для Ba_2Zn - и Ba_2Mn -германатов со структурой мелилита возбуждено стимулированное излучение с ионами Nd^{3+} . Структурное исследование $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{GeO}_7$ подтвердило¹⁹ его принадлежность к структурному типу мелилита с пространственной группой $P4_2/m$. Кроме этого соединения из данного структурного типа синтезированы и структурно изучены еще два — $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{SiO}_7$ и $\text{CaNdGa}_3\text{O}_7$ (табл. 3)²⁰ (невысокая точность структурных данных, полученных ранее²¹ для $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{SiO}_7$, не позволила провести полную интерпретацию физических свойств). В синтезированных соединениях катионы Ca или $(\text{Ca} + \text{Nd})$ располагаются в томсоновских кубах с симметрией m . Более крупные a -тетраэдры на инверсионных осях, заполненные в данных структурах атомами Ga, в мелилитах заняты атомами Mg, а в акерманитах — атомами Fe. Меньшие по размеру e -тетраэдры симметрии m заняты Ga, Ga + Ge и Ga + Si. Катионные полиэдры геленитов и $\text{A}_3\text{M}_x\text{T}_{6-x}\text{O}_{14}$ идентичны друг другу (табл. 2, 3). Два структурных типа Са-галлогерманатов, несмотря на существенное различие в симметрии — тригональная и тетрагональная — имеют общие черты в отношении координационных полиэдров, изоморфных соотношений (табл. 2 и 3) и чередования вдоль осей c слоев тетраэдров и А-полиэдров в крупных межслоевых пустотах.

Повышенное содержание Ge в тригональной фазе вызывает, как это отмечалось ранее многими авторами, его амфотерность, катионный характер и проявление октаэдрического окружения наряду с тетраэдрическим. Тетраэдрические слои обоих галлогерманатов также имеют сходное строение. Тетраэдрический мелилитовый слой можно описать как построенный из трансляционно-идентичных лент, вытянутых вдоль оси $a(b)$ (рис. 7,а). В каждой ленте выделяются пятичленные тетраэдрические кольца. Тетраэдрический слой в тригональной фазе построен из подобных лент, последовательно повернутых вокруг осей 2 (рис. 7,б). Из-за наличия в этой структуре в октаэдрах атомов Ge тетраэдрические пятичленные кольца разрываются и лента превращается в цепочку. Один из тетраэдров мелилита разворачивается и занимает положение на оси 2 (рис. 7,б). Размерные соотношения как для осей $a(b)$, так и для осей c обеих структур находятся в полном соответствии друг другу.

Таким образом, сходное кристаллическое строение с наличием слоевых элементов и крупных пустот между ними — позиций А-катионов и примесных ионов-активаторов Nd^{3+} — позволило использовать кристаллы обоих структурных типов в лазерах. Стимулированное излучение исследовано в работе²⁰. В согласии с рентгеноструктурными данными, кристаллы $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ и $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{GeO}_7$ относятся

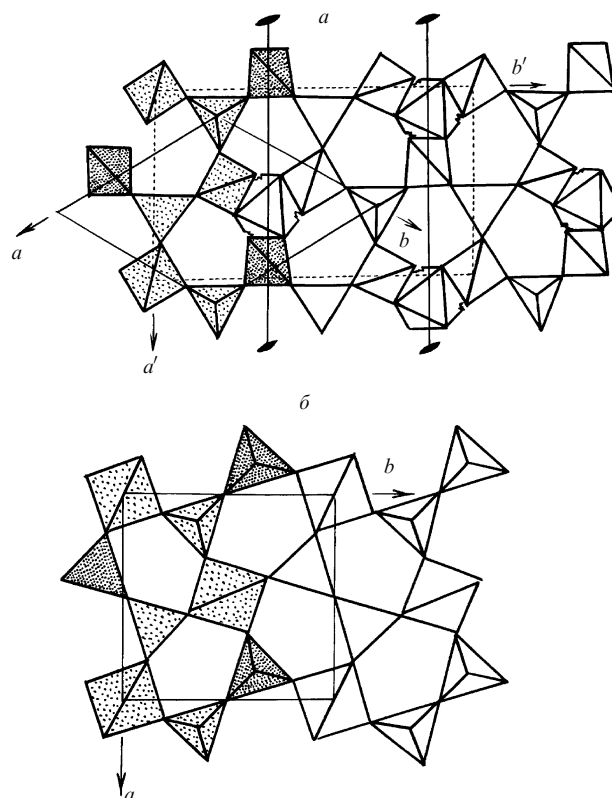


Рис. 7. Сопоставление структур $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ (а) и $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{GeO}_7$ (б)

к разупорядоченным соединениям с одним квазицентром активации.

VI. Структурные типы $\text{Pb}_3\text{GeAl}_{10}\text{O}_{20}$ и $\text{NdAlGe}_2\text{O}_7$

Соединение $\text{LaSr}_2\text{Ga}_{11}\text{O}_{20}$ кристаллизуется в системе $\text{SrO—La}_2\text{O}_3\text{—Ga}_2\text{O}_3$ и близко по своей структуре к $\text{Pb}_3\text{GeAl}_{10}\text{O}_{20}$ (табл. 4).²² Результаты рентгеноструктурного исследования показывают, что атомы Ga, как и атомы Ge и Al в структуре фазы-прототипа, образуют смешанный каркас. Он составлен из Ga-октаэдров, сочлененных в ленты, и Ga-тетраэдров, образующих сильно гофрированный объемный двухэтажный слой с крупными полостями (рис. 8). В тетраэдрическом слое можно выделить виноградовые ленты, связанные попарно зеркальными плоскостями m (рис. 8). В пустотах смешанного каркаса, имеющего немало общих черт с виноградовым, есть две позиции для

Таблица 3. Рентгенографические характеристики исследованных фаз в структурном типе геленита

Соединение	$a, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	Позиции катионов ^a			μr	$N_{\text{отр}}$	$R_{hkl}, \%$
			e -томсоновский куб	a -тетраэдр	e -тетраэдр			
$\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{GeO}_7$	7.896(4)	5.207(2)	Ca (2.58)	Ga (1.85)	Ga + Ge = 1 : 1 (1.80)	0.9	392	5.5
$\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{SiO}_7$	7.793(3)	5.132(2)	Ca (2.580)	Ga (1.815)	Ga + Si = 1 : 1 (1.723)	0.8	722	4.2
$\text{CaNdGa}_3\text{O}_7$	7.903(3)	5.231(2)	Ca + Nd = 1 : 1 (2.591)	Ga (1.816)	Ga (1.824)	2.35	842	5.2

^aВ скобках приведено среднее межатомное расстояние катион — кислород в полиэдре (в $\text{\AA}$)

Таблица 4. Рентгенографические характеристики исследованных фаз в структурных типах $\text{Pb}_3\text{GaAl}_{10}\text{O}_{20}$ и $\text{NdAlGe}_2\text{O}_7$

Соединение	$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	β	Пр.гр.	μr	$N_{\text{отр}}$	$R_{\text{hkl}}, \%$
$\text{LaSr}_2\text{Ga}_{11}\text{O}_{20}$	14.576(5)	11.637(3)	5.070(1)	91.27	$I2/m$	2.4	2319	4.3
$\text{LaGaGe}_2\text{O}_7$	7.307(2)	6.635(1)	12.962(4)	117.41	$P2_1/c$	2.9	3419	7.3
$\text{GdGaGe}_2\text{O}_7$	7.160(3)	6.571(2)	12.763(4)	117.5	$P2_1/c$	2.0	3212	3.8

крупных катионов La и Sr: позиция a (симметрия $2/m$), в которой находятся атомы Sr, и позиция i (симметрия m), которая занимает атомами La и Sr изоморфно в отношении 1:1. Расчет средних межатомных расстояний показывает, что для более крупной a -пустоты (искаженный октаэдр) характерно расстояние Sr—O, равное 2.691 Å, в то время как в семивершиннике i -позиции среднее расстояние (La, Sr)—O составляет 2.628 Å. Ион-активатор Nd^{3+} входит, как это следует из рентгеноструктурных данных, в $4i$ -позицию. Разупорядоченность La—Sr проявляется и в спектральных данных.²² Анализ параметров анизотропных тепловых колебаний показывает, что атомы Sr более свободно колеблются в плоскости bc в межатомном слое, в то время как атомы (Sr, La) колеблются в направлении оси c в ажурных полостях, сообщающихся между собой (рис. 8). Перспективный в плане использования в лазерах La, Sr-галлат имеет сходные с $\text{A}_3\text{M}_x\text{T}_{6-x}\text{O}_{14}$ черты строения — смешанный каркас из октаэдров и тетраэдров с крупными полостями для одинаковых крупных катионов.

При исследовании условий кристаллизации $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{GeO}_{14}$ в системе La_2O_3 — Ga_2O_3 — GeO_2 , были получены кристаллы $\text{LaGaGe}_2\text{O}_7$. Рентгенофазовый анализ²³ показал их принадлежность к структурному типу $\text{NdAlGe}_2\text{O}_7$. Рентгеноструктурное исследование монокристаллов (табл. 4) подтвердило эту аналогию. Кроме La-галлогерманата, был получен и структурно изучен Gd-галлогерманат (табл. 4). В кристаллической структуре обеих фаз Ge-тетраэдры, объединенные в диортогруппы, и Ga-пятивершинники (искаженные тригональные бипирамиды) образуют, как и в исследованных ранее фазах, смешанный каркас. В нем можно выделить шестерные окна-кольца, составленные двумя Ga-пирамидами и двумя диортогруппами $[\text{Ge}_2\text{O}_7]$, а также четверные окна-кольца из двух тетраэдров и двух Ga-пирамид (рис. 9). В крупных пустотах размещаются редкоземельные катионы (La, Gd), к.ч.9, координированные атомами O. Межатомные расстояния La—O равны 2.558, Gd—O — 2.481 Å. При активации кристаллов ионами Nd^{3+} , входящими в позиции редкоземельного элемента, получено стимулированное излучение.^{23, 24}

$m \quad m \quad m$

Рис. 8. Кристаллическая структура La, Sr-галлата

VII. Структурный тип стилвеллита-датолита в ряду LnBGeO_5

Соединения LnBGeO_5 в структурном отношении делятся на две группы: соединения с $\text{Ln} = \text{La}—\text{Pr}$ (при низких температурах также с Nd, Eu) кристаллизуются в структурном типе минерала стилвеллита CeBSiO_5 ; соединения с $\text{Ln} = \text{Nd}—\text{Er}$ и Y (с Nd—Eu, высокотемпературная форма) имеют моноклинную структуру, которая до проведения структурного исследования, предполагалась близкой к стилвеллитовой.

Исследованы кристаллические структуры LaBGeO_5 и NdBGeO_5 (см.²⁵). Для LaBGeO_5 подтвержден структурный тип стилвеллита с полярной пр.гр. $P3_1$ (табл. 5). Ранее²⁶ при исследовании структуры стилвеллита было отмечено, что она обладает псевдосимметрией, отвечающей пр.гр. $P3_121$, однако фотографический экспериментальный материал и весьма ограниченный дифрактометрический оставляли сомнения в правильности выбора пространственной группы $P3_1$ и не позволяли установить величины отклонений от псевдосимметрии. Определение кристаллической структуры LaBGeO_5 позволило это сделать.

Позиции тяжелых атомов La и Ge очень близки к частным — на двойных осях в пространственной группе $P3_121$ (см.²⁴), в которой атомы O(1,2) и O(3,4) оказываются попарно связанными осями 2. Наиболее удалены от предполагаемых частных позиций на двойных осях пр.гр. $P3_121$ остающиеся независимыми атомы B и O(5) (рис.10). Согласно данным^{27–29}, обнаруженный фазовый переход при $T_c = 530^\circ\text{C}$ может отвечать фазовому переходу из пространственной группы $P3_1$ в пространственную группу $P3_121$ с потерей кристаллами полярности, однако с сохранением ацентричности. Отметим, что для всех атомов структуры LaBGeO_5 при комнатной температуре отклонения от псевдосимметрии значимы и заметно превышают погрешности.²⁵

Фазовый переход $P3_1—P3_121$ относится к переходам II рода, происходящим по типу смещения. Структура LaBGeO_5 может быть описана как построенная из колонок La-девятивершинников и Ge-тетраэдров (рис. 10), вытянутых вдоль

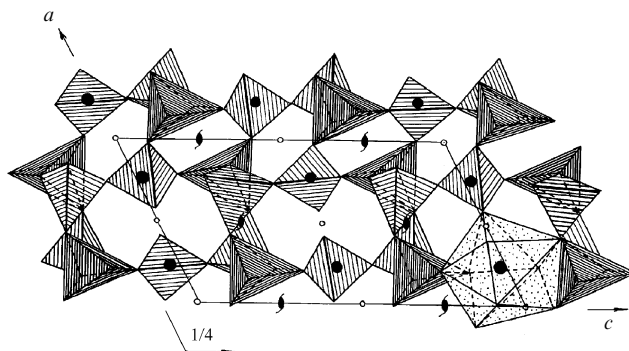
Рис. 9. Проекция на плоскость ac кристаллической структуры $\text{LaGaGe}_2\text{O}_7$

Таблица 5. Рентгенографические характеристики исследованных фаз LaBGeO_5 в структурных типах стилвеллита и датолита

Соединение	$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	β	Пр.гр.	μ	$N_{\text{отр}}$	$R_{\text{hkl}}, \%$
LaBGeO_5	7.020(5)	—	6.879(4)	—	$P3_1$	0.95	1407	2.9
NdBGeO_5	10.048(20)	7.610(10)	4.964(7)	92.0	$P2_1/a$	3.00	2367	3.0

оси c . Между колонками в том же направлении по оси c тянутся цепочки из $[\text{BO}_4]$ -тетраэдров, образующих с Ge-тетраэдрами цепочечный радикал $[\text{BGeO}_5]$.²⁶ В независимо выполненном точном исследовании кристаллической структуры стилвеллита³⁰ отмечены трудности уточнения позиционных и тепловых параметров атома O(5) и обнаружено наличие дополнительного пика электронной плотности вблизи этого атома. Авторами³⁰ сделан вывод, что исследуемый кристалл представляет собой двойник, получающийся вращением вокруг оси, идущей по направлению $[110]$. Полярные индивиды соединены в противоположных направлениях по оси c , а их объемы составили 0.605 и 0.395 соответственно.

Многочисленные исследования физических свойств кристалла LaBGeO_5 , в частности лазерных, нелинейно-оптических,³¹ сегнетоэлектрических^{28,29} показывают, что этот материал обладает всеми тремя. Так, например, интенсивность генерации второй гармоники в этом кристалле в 50 раз превышает интенсивность в $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$ (см. выше). Возможность получения из расплава крупных качественных монокристаллов выгодно отличает LaBGeO_5 от, например, других кандидатов в материалы для создания эффективных лазеров с самоумножением частоты генерации, таких как LiNbO_3 и $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ с Nd^{3+} . Структурные данные позволяют объяснить возникновение спонтанной поляризации P_s в данном кристалле и его сегнетоэлектрические свойства.

Кристаллическая структура NdBGeO_5 отличается от стилвеллитовой,²⁵ но близка к структуре другого природного боросиликата — датолита $\text{CaBSiO}_4(\text{OH})$ с заменой Ca на Nd, Si на Ge и OH^- на O^{2-} . Ее можно описать как слоистую (рис. 11), в которой вдоль оси c крупнокатионные слои чередуются с тетраэдрическими. Тетраэдрические слои, близкие по строению к датолитовым, присутствуют и в мелилите, структурный тип которого описан выше. Там же было отмечено сходство мелилитовых и $\text{A}_3\text{M}_x\text{T}_{6-x}\text{O}_{14}$ -слоев (см.рис. 7). Координационные полиэдры Nd и Ca одинаковы — все те же томсоновские кубы. Что касается проявления физических свойств, то для членов лантанидного ряда от Nd

и далее наличие centrosимметричной пространственной группы исключает нелинейно-оптические и сегнетоэлектрические свойства, но сохраняет возможность проявления лазерных свойств.

Две полиморфные модификации LnBGeO_5 — цепочечная (стилвеллит) и слоистая (датолит) — существенно различаются по структуре. Полиморфизм LaBGeO_5 связан с изменением размера ионов Ln^{3+} (лантанидное сжатие). Структура стилвеллита характерна для соединений с крупными ионами, размещающимися в координационных полиэдрах — девятивершинниках, в то время как для членов ряда с меньшими ионами стабильность стилвеллитовой структуры падает, и в структуре датолита координационными полиэдрами уже являются восьмивершинники — томсоновские кубы. Обе структуры реализуются для средних по размеру катионов $\text{Nd}^{3+} \text{—} \text{Eu}^{3+}$.

Резкое различие структур двух полиморфных модификаций LnBGeO_5 проявляется в абсорбционно-люминесцентных спектрах.²⁵ В обеих структурах ионы Nd^{3+} образуют один тип активаторных центров. Структура же этих центров сильно различается координационными числами, координационными полиэдрами и симметрией позиций. В соответствии со структурными результатами спектральные данные показывают, что обе эти фазы относятся к простым кристаллам с упорядоченной структурой.

VIII. Бораты редкоземельных элементов со структурой хантита и их политипные производные

Соединение $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4 \cdot \text{Nd}^{3+}$ со структурой хантита $\text{CaMg}_3(\text{BO}_3)_4$ привлекает внимание исследователей уже давно — с начала 60-х годов. Кристаллы Y-хантита сочетают лазерные и нелинейно-оптические свойства.

Исследования раствор-расплавной кристаллизации Y,Al-бората позволили получить удовлетворительные по качеству кристаллы этого соединения; структурные исследо-

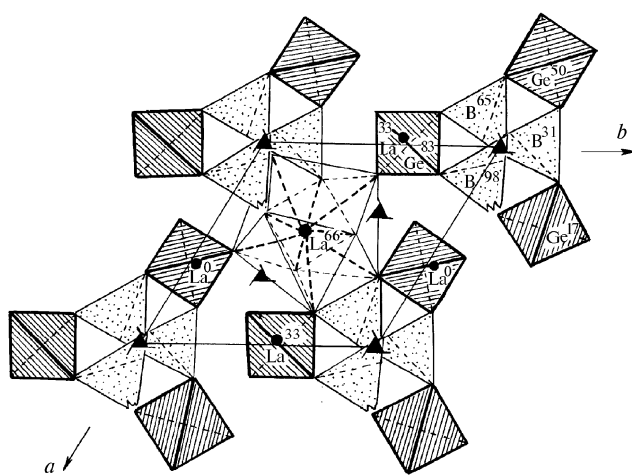
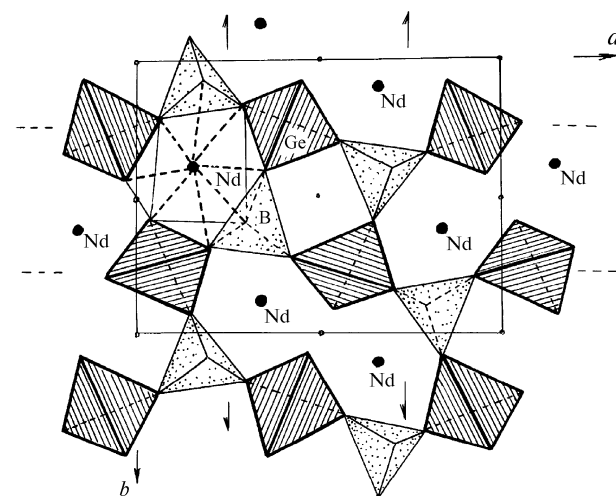
**Рис. 10.** Проекция на плоскость ac кристаллической структуры LaBGeO_5 -стилвеллита**Рис. 11.** Проекция на плоскость ab кристаллической структуры NdBGeO_5 -датолита

Таблица 6. Рентгенографические характеристики исследованных фаз $\text{LnAl}_3(\text{BO}_3)_4$

Соединение	$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	β	Пр.гр.	μr	$N_{\text{отр}}$	$R_{hkl}, \%$
$\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$	9.295(3)	—	7.243(2)		$R32$	0.8	450	3.7
$\text{NdGa}_3(\text{BO}_3)_4$	9.500(1)	—	7.502(2)		$R32$	2.0	464	3.0
$(\text{Nd}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$	9.587(3)	—	7.608(2)		$R32$	2.4	654	3.9
$\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$	7.262(3)	9.365(3)	11.138(7)	103.41	$C2/c$	1.4	3641	5.0
$\text{GdAl}_3(\text{BO}_3)_4$	7.262(3)	9.315(3)	16.184(4)	90.37	$C2$	1.5	5063	5.2

вания выполнены для соединений $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (см.³²), $\text{GdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (см.³³) и непосредственно для $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (см.³⁴), а также для $\text{NdGa}_3(\text{BO}_3)_4$ (см.³⁵) и $(\text{Nd,Bi})\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ (см.³⁶). Было обнаружено, что кроме хантитовой модификации^{34–36} для $\text{LnAl}_3(\text{BO}_3)_4$ характерны еще две моноклинные^{32,33} высокотемпературные, которые были исследованы на примере $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{GdAl}_3(\text{BO}_3)_4$. Области кристаллизации высокотемпературных модификаций у неодимового и гадолиниевого боратов значительно различаются. Высокотемпературная моноклинная модификация Nd,Al -бората устойчива в широком интервале температур от 870 до 1150°C. У Gd,Al -бората высокотемпературная моноклинная модификация отмечена при кристаллизации сильно пересыщенных растворов-расплавов при температуре выше 1060°C. Было показано,⁵ что две моноклинные модификации Nd,Al - и Gd,Al -боратов относятся к разным политипным модификациям, имеющим одинаковые параметры a и b , но различающиеся параметры c , структуры и пространственные группы (табл. 6).

В ромбоэдрической ячейке хантита можно выбрать по известным правилам моноклинную C -ячейку. При этом одна из осей $a(b)$ тригональной ячейки становится осью моноклинности, одна из R -трансляций— C -трансляцией, а оси a и c с соответствующим углом β могут быть выбраны по узлам R -решетки в плоскости, перпендикулярной b . В обоих моноклинных боратах можно выбрать ячейки с одинаковым углом моноклинности β , у которых параметры c'_2 и c'_3 будут соответственно в 2 и 3 раза больше параметра c'_1 хантитовой модификации ($c'_1 = 5.9 \text{\AA}$), рассмотренной в моноклинном аспекте.

Дорнбергер-Шифф³⁷ была создана теория ОД-структур, симметричный аппарат которой широко и наглядно применен для описания закономерностей политипных структур с выделением одного или более типов слоев и рассмотрения вариантов соседства. Так, в моноклинных ячейках трех модификаций Ln -боратов (хантита, Nd,Al - и Gd,Al -боратов) можно выделить слои двух типов L_{2n} и L_{2n+1} (рис. 12). Слой первого типа L_{2n} образованы парами реберно связанных Al -октаэдров, объединенных V -треугольниками в слой.

Формула слоя — $[\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_{10}]$, а его симметрия выше, чем симметрия каждой структуры, и может быть описана группой симметрии $C2/m$. Слой второго типа L_{2n+1} составлены из Ln -тригональных призм и Al -октаэдров, соединенных по вершинам в колонки, вытянутые вдоль оси a ; колонки также связаны V -треугольниками. Формула слоя — $[\text{LnAlB}_2\text{O}_{10}]$, а его симметрия — $C2$. При объединении в структуре двух слоев, 16 атомов кислорода обобществляются и получается соединение с формулой $\text{LnAl}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$. Последующие нечетные слои L_{2n+1} получаются из исходного размножением симметрическими операциями четных слоев L_{2n} : осями 2 — в случае хантита, центрами симметрии $\bar{1}$ — в случае Nd,Al -бората и осями 2 и центрами симметрии $\bar{1}$ одновременно с чередованием $\bar{1}, \bar{1}, 2, \bar{1}, \bar{1}, \dots$ — в случае Gd,Al -бората. Таким образом, нечетные слои структур с симметрией $C2$ размножаются, подгруппами $C2$ и $C1$, принадлежащими группе $C2/m$ четного слоя.

L_{2n}	L_{2n+1}
$[\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_{10}]$	$[\text{LnAlB}_2\text{O}_{10}]$
$C 1 2/m (1)$	$C 1 2 (1)$
$[P 1 2 (1)]$	$[C 1 2/\bar{1} (1)]$

Полученный результат выражает действие известной теоремы Дорнбергер-Шифф, согласно которой число комбинаций двух слоев Z равно отношению кратности группы симметрии исходного слоя N и кратности группы симметрии пары слоев F , т.е. $Z = N/F$. В данном случае $Z_{2(1)} = 4/2 = 2$. Последовательность $222\dots$ отвечает структуре с периодом c в одну пару слоев (рис. 12, фигурные скобки) — это хантитовая структура, которая может быть описана в ромбоэдрической установке. Последовательность $\bar{1}\bar{1}\bar{1}\dots$ — структуре с периодом c в две пары слоев — это высокотемпературная модификация $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$. Третьей структуре $\text{GdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ отвечает последовательность $\bar{1}\bar{1}2\bar{1}2\dots$, и она имеет период в три пары слоев.

Различные последовательности операций дают гипотетические структуры с различными периодами и симметрией. Возможные варианты для 10-слойных политипов с символическим описанием даны в работе³⁸.

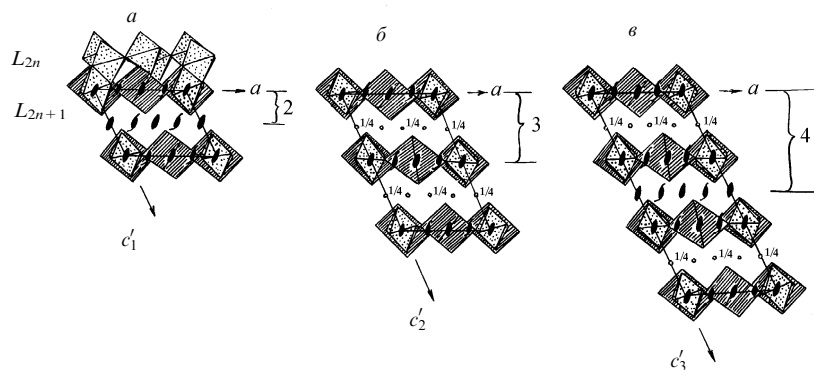


Рис. 12. Политипное разнообразие в семействе Ln,Al -боратов: a — хантит ($222\dots$); $б$ — Nd,Al -модификация ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}\dots$); $в$ — Gd,Al -модификация ($\bar{1}\bar{1}2\bar{1}2\dots$)

Таблица 7. Рентгенографические характеристики исследованных фаз в структурном типе KTiOPO_4 (КТР)

Соединение	$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	Пр.гр.	μr	$N_{\text{отр}}$	$R_{\text{hkl}}, \%$
KSbOGeO_4	13.224(2)	6.597(1)	10.759(2)	$Pna2_1$	1.35	3044	2.6
KTaOGeO_4	13.386(3)	6.658(3)	10.997(2)	$Pna2_1$	3.10	2110	3.3
RbNbOGeO_4	13.382(3)	6.708(2)	10.746(2)	$Pna2_1$	1.70	1747	3.9
NaSbOGeO_4	13.008(5)	6.433(2)	10.736(3)	$Pna2_1$	0.73	2328	2.6
TiSbOGeO_4 при T, K							
293	13.369(2)	6.668(1)	10.758(1)	$Pnan$	3.9	764	3.7
280	13.331(2)	6.659(1)	10.740(3)	$Pnan$	3.9	1705	7.7
253	13.368(3)	6.669(2)	10.767(3)	$Pna2_1$	3.9	1331	4.5
123	13.358(2)	6.664(1)	10.762(1)	$Pna2_1$	3.9	1429	4.3
AgSbOSiO_4 при T, K							
293	12.832(9)	6.331(4)	10.727(6)	$Pna2_1$	0.66	1300	4.3
973 + медленное охлаждение	12.786(6)	6.305(5)	10.717(7)	$Pna2_1$	0.72	1133	5.1
673 + закалка	12.781(4)	6.307(2)	10.754(3)	$Pnan$	0.55	1148	4.8

На лауэграммах Nd-хантита, полученного в отличие от остальных Ln-боратов быстрой закалкой, наряду с точечными, наблюдались хорошо выраженные диффузные рефлексы. В тригональной ячейке из трех равноправных осей a была выбрана одна, которая и по диффузным рефлексам обладала плоскостью симметрии. Вдоль этой оси были сняты развертки $h0l$, $h1l$, отвечающие моноклинной установке тригональной фазы. На вейсенбергограммах наблюдались хорошо выраженные диффузные линии, вдоль которых индекс l изменяется непрерывно. На их фоне выделялись точечные рефлексы, отвечающие целочисленным значениям l при значении c для структуры хантита. Подобная картина свидетельствует о нарушении строгого порядка чередования слоев и разупорядоченности, наложенной на упорядоченную структуру.

Из сказанного видно, что решающими факторами образования разупорядоченных структур политипов боратов и возникновения в них нарушений упорядоченности являются температурные условия кристаллизации и скорость охлаждения расплава. Чем выше температура кристаллизации, тем сложнее политип. Среди них могут оказаться устойчивыми еще более сложные, чем до сих пор установленные. При медленном охлаждении образуются строго упорядоченные политипы, а при большой скорости охлаждения на фоне простейшей упорядоченной структуры, как у тригонального хантита, возникает и неупорядоченная структура.

Определенную роль в политипии играет и природа Ln-элемента. Как отмечалось в работе³⁹, статистика морфотропных переходов в тетраэдрических соединениях (силикаты, германаты, фосфаты) с Ln-элементами позволяет выделить одну общую область вокруг Nd (в случае германатов сюда добавляется и Gd). Ряды LnBGeO_5 и $\text{LnAl(BO}_3)_4$ хорошо иллюстрируют подмеченную эмпирическую закономерность. Причина ее — в размерах ионных радиусов Ln-элементов.

Рассмотренные фазовые переходы между политипными модификациями, реализующимися при разных температурах и, иногда, сосуществующими одновременно (например, в случае $\text{Pr}_2\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ⁴⁰), относятся к фазовым переходам II рода типа «порядок-беспорядок», сопровождающимися очень незначительными изменениями структуры.

Структурные исследования позволили объяснить отсутствие нелинейно-оптических свойств у $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ по сравнению с $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$, а также ухудшение их лазерных свойств.[†] Первое связано с наличием у кристаллов Nd,Al-бората моноклинной центросимметричной пространственной группы $C2/c$, а второе — с политипной природой

фаз, что влечет за собой, особенно с повышением температуры кристаллизации, тенденцию к разупорядочению и неоднородности кристалла.

IX. Структурный тип KTiOPO_4

Калий-титанилфосфат — KTiOPO_4 (КТР) — на сегодняшний день один из самых эффективных нелинейно-оптических кристаллов.¹ В последнее время получены и структурно изучены германатные и силикатные аналоги КТР с общей формулой AMOXO_4 ($A = \text{Na, K, Rb, Tl, Ag}$; $M = \text{Sb, Ta}$; $X = \text{Ge, Si}$).^{41,42} По результатам измерений температурной зависимости интенсивности сигнала генерации второй гармоники лазерного излучения⁷ (рис. 13), а также диэлектрическим и микрокалориметрическим исследованиям,⁴³ фазовые переходы отнесены к переходам II рода. Для TiSbOGeO_4 и AgSbOSiO_4 рассматривается также возможность слабого фазового перехода I рода.^{44,45} Определенные разными методами точки Кюри T_c удовлетворительно согласуются, а вся группа соединений в целом обладает существенно более низкими T_c , чем известные до этого фосфаты и арсенаты.

Исследование фазовых переходов в структурном типе КТР на новых объектах позволяет выявить структурные особен-

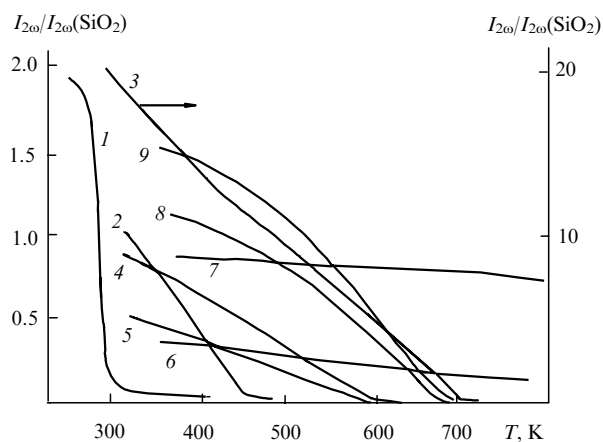


Рис. 13. Температурная зависимость интенсивности сигнала генерации второй гармоники^{7,44} для порошков TiSbGeO_5 (1), RbSbGeO_5 (2), KTaGeO_5 (3), KSbGeO_5 (4), KSbSiO_5 (5), NaSbSiO_5 (6), NaSbGeO_5 (7), AgSbSiO_5 (8), AgSbGeO_5 (9)

[†]Во всех кристаллах позиции ионов-активаторов отвечают позициям Ln или Y.

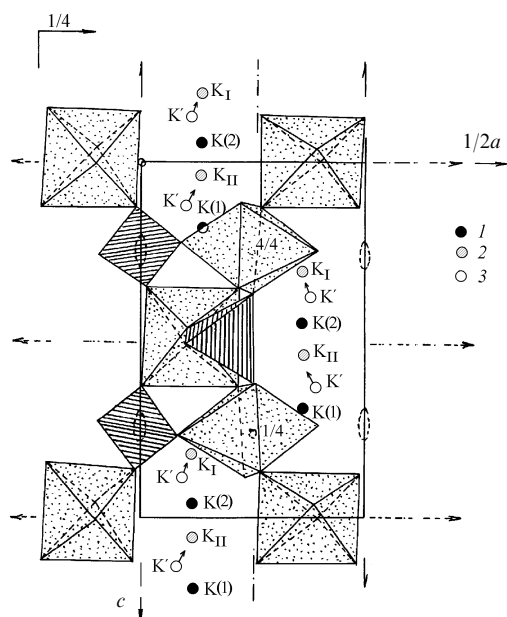


Рис. 14. Псевдосимметрия каркаса в КТР-подобных фазах. Сплошными линиями показаны истинные элементы симметрии пр.гр. $Pna2_1$, пунктиром — псевдоэлементы симметрии пр.гр. $Pnan$. 1 — основные позиции атомов К, 2 — дополнительные позиции, 3 — псевдосимметричные незанятые позиции

ности, ответственные за сегнетоэлектрические и нелинейно-оптические свойства. В согласии с данными по измерениям генерации второй гармоники (ГВГ) кристаллические структуры К, Sb-, Rb, Sb-, К, Та-германатов, а также $NaSbOGeO_4$, полученного путем ионного обмена из $KSbOGeO_4$ в расплаве

$NaNO_3$ (при твердофазном синтезе получается структура сфена), оказались полярными (табл. 7), как и КТР.^{41, 45–47} По результатам французских исследователей^{48, 49} Na, Sb- и К, Sb-силикаты при комнатной температуре также являются полярными с пространственной группой $Pna2_1$.

При исследовании кристаллических структур $KFePO_4$ и $KSbOPO_4$ было показано, что смешанный каркас из Fe(Sn)-октаэдров и Р-тетраэдров обладает псевдосимметрией, отвечающей пространственной группе $Pnan$ (рис. 14).^{50, 51} Из этого следует, что возможно существование высокосимметричной фазы-прототипа. Измерения ГВГ показали,⁷ что Тl, Sb-германат при комнатной температуре должен обладать структурой centrosymmetric модификации, так как для него $T_c = 272$ К.

Структура $TlSbOGeO_4$ при комнатной температуре была исследована сначала в работе⁵², а затем повторно изучена в работе⁵³. В рамках пространственной группы $Pnan$ позиция атома Тl оказалась расщеплена (расстояние Тl—Тl' составляет 0.6 Å при заселенностях 0.65 и 0.35 соответственно). Расщепление позиций катионов в крупных полостях смешанного каркаса из М-октаэдров и Р-тетраэдров впервые было установлено для $KFePO_4$ и $KTiOPO_4$, где для атомов К(1) и К(2) обнаружены дополнительные расщепленные позиции, но с существенно меньшими заселенностями: 0.1 (в дополнительной) по сравнению с 0.9 (в основной).⁵⁰ Кристаллохимический анализ показал, что расщепление происходит из основных позиций в направлении двух дополнительных псевдосимметричных позиций (рис. 14).⁵²

Для кристаллической структуры $TlSbOGeO_4$ полярная модификация должна существовать и при низкой температуре. Ожидалось, что при этом атомы Тl будут смещаться из своих позиций в структуре и образовывать ацентричную модификацию для Тl, Sb-германата, были проведены низкотемпературные исследования. При 123 К структура оказалась действительно ацентричной,⁵³ а максимальный размер смещений (в большей степени для Тl(2), чем для Тl(1)) составил ~ 0.8 Å.

Представляло интерес проследить за динамикой фазового превращения вблизи точки Кюри (272 К), для чего был

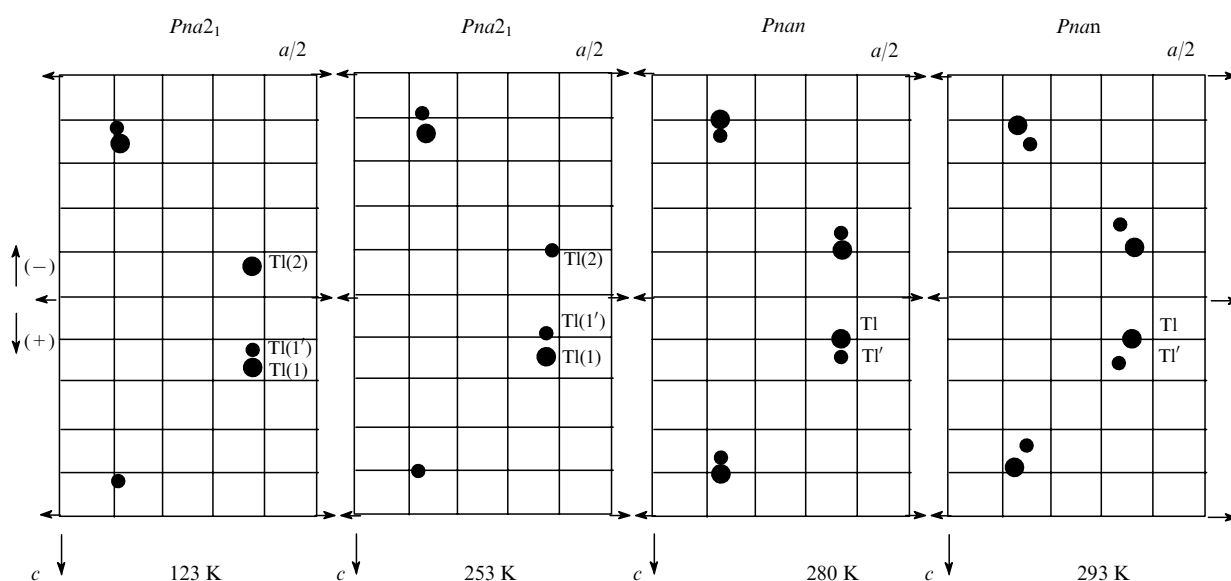


Рис. 15. Расположение атомов Тl при четырех температурах в структуре $TlSbOGeO_4$. На уровне 1/2 по оси c показаны истинные оси в пр.гр. $Pnan$ и псевдооси 2 в пр.гр. $Pna2_1$ (при 123 и 253 К)

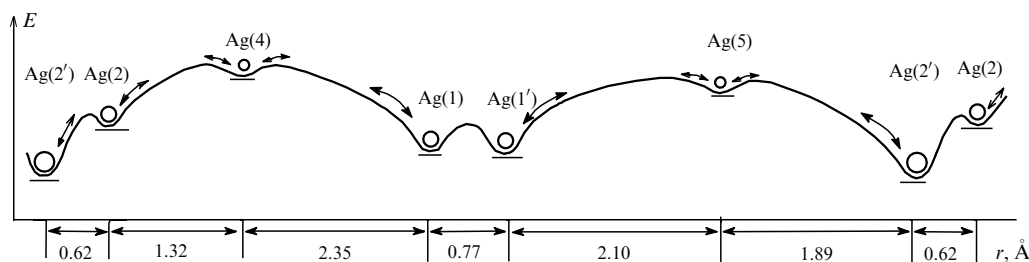


Рис. 17. Схематический профиль потенциального рельефа основного ионообменного канала в структуре AgSbOSiO_4

проявлением сегнетоэлектрических и нелинейно-оптических свойств. Заметим, что для TiSbOGeO_4 характерна высокая ионная проводимость.

Подобное рассмотрение структурных превращений согласуется с подходами, развитыми Абрахамсом² при объяснении связи структура—сегнетоэлектрические свойства. Критерий Абрахамса—Куртца—Джамисона (АКД) связывает квадрат максимального смещения атома вдоль полярного направления от позиции нулевой спонтанной поляризации с величиной T_c (см.²). Согласно этому критерию, группа исследованных германатов со структурным типом КТР, обладая в полярном состоянии более высокой псевдосимметрией, нежели KTiOPO_4 и другие фосфаты и арсенаты, должна отличаться меньшими смещениями атомов при фазовых переходах и иметь соответственно гораздо более низкие T_c , что и наблюдается при измерениях.

Более высокая псевдосимметрия и очень малое искажение октаэдров в исследованных германатах (с которым традиционно связывают нелинейно-оптические свойства) по сравнению с Ti -октаэдрами в KTiOPO_4 определяют существенно меньшую интенсивность сигнала ГВГ в них, нежели в таких «рекордсменах», как KTiOPO_4 и KTiOAsO_4 .

Весьма любопытным примером, подтверждающим ответственность катионов в соединениях данного структурного типа за ход фазовых превращений и ионную проводимость, являются результаты исследования структуры AgSbOSiO_4 (см. табл. 7). Кристаллы AgSbOSiO_4 , как и

NaSbOGeO_4 , были получены путем ионного обмена в расплаве нитратов.⁴⁵ Несмотря на явную ацентричность структуры при комнатной температуре, обе позиции $\text{Ag}(1)$ и $\text{Ag}(2)$ расщепляются с близкими заселенностями, как и в случае TiSbOGeO_4 , т.е. атомы Ag занимают практически все четыре возможные позиции^{50,55} для катионов в полостях. На картах разностной электронной плотности неожиданно проявляются пики в позициях, отвечающих пустотам, соединяющим крупные полости каркаса, т.е. проходам между тетраэдрами и октаэдрами, а также в центре самих крупных полостей между четырьмя занятыми катионами позициями. Это позволило установить реальные ионообменные каналы. Ранее только предполагалось их существование в структурах типа КТР в связи с проявлением ими ионообменных свойств.⁵⁶

На рис. 16 изображены ионообменные каналы в структуре AgSbOSiO_4 . В этой структуре в наибольшей степени заселена позиция $\text{Ag}(5)$ (коэффициент заселенности $f = 0.07$), расположенная в наиболее широких проходах между тетраэдрами. Часть атомов серебра «осела» в центрах полостей в позиции $\text{Ag}(4)$ ($f = 0.04$). Следы серебра обнаружены и в позиции $\text{Ag}(3)$ ($f = 0.01$) в более узких проходах между более объемными (нежели тетраэдры) октаэдрами. В соответствии с этим заселенности трех основных позиций атомов Ag в структуре оказываются дефицитными.

Приведенная на рис. 17 схема профиля потенциального рельефа для основного канала проводимости вдоль оси c (вторым возможным путем является путь вдоль оси a , путь вдоль оси b отсутствует) иллюстрирует перескоки атомов Ag при ионной миграции. Такое состояние является неустойчивым, и можно ожидать, что, например, при термообработке кристаллов позиции $\text{Ag}(3,4,5)$ будут опустошаться.

Отжиг образцов с последующей закалкой и медленным охлаждением дал интересные результаты. Медленное охлаждение от 973 К приводит к той же полярной структуре, но с опустошившимися позициями $\text{Ag}(3,4,5)$ и с некоторым перераспределением атомов серебра относительно исходного ионообменного состояния в основных позициях.

При фиксации закалкой при 673 К была получена высокотемпературная центросимметричная модификация. В отличие от позиций атомов Ti в TiSbOGeO_4 , позиция атомов Ag в AgSbOSiO_4 (пр.гр. $Pnan$) практически не расщеплена ($f = 0.02$) (рис. 18). Сильно уменьшилась заселенность позиции тетраэдрического прохода и опустели позиции в центре полости и между октаэдрами.

Ход фазовых превращений в AgSbOSiO_4 отражен также на рис. 19, где состояние при 293 К и закаленное при 673 К являются крайними возможными, а медленно охлажденное от 973 К состояние — промежуточным. Сохраняются максимально заселенные позиции $\text{Ag}(2')\text{—Ag}(2')\text{—Ag}$, а также $\text{Ag}(1)\text{—Ag}(1)\text{—Ag}$. Позиция $\text{Ag}(1)$ (973 К) начинает расщепляться только при охлаждении, но не возвращается к исходному состоянию $\text{Ag}(1')$ при 293 К. Псевдосимметрия отожденного при 973 К кристалла много выше, чем псевдосимметрия охлажденного до 293 К кристалла. Это видно и из

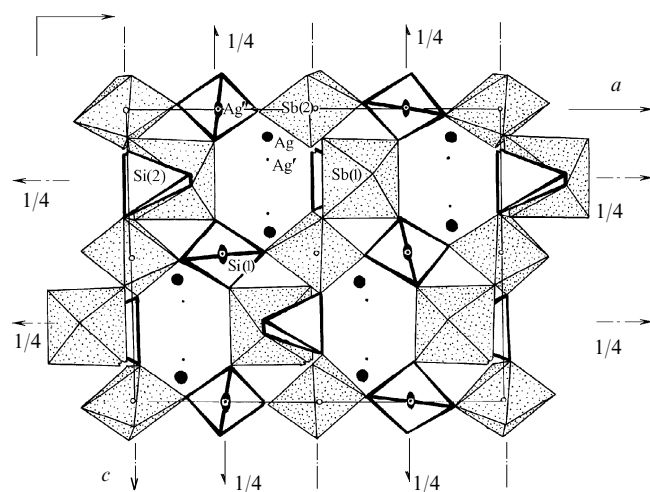


Рис. 18. Проекция на плоскость ac высокотемпературной центросимметричной модификации AgSbOSiO_4 после отжига при 673 К и закалки. Показаны позиции атомов Ag и элементы симметрии пр.гр. $Pnan$

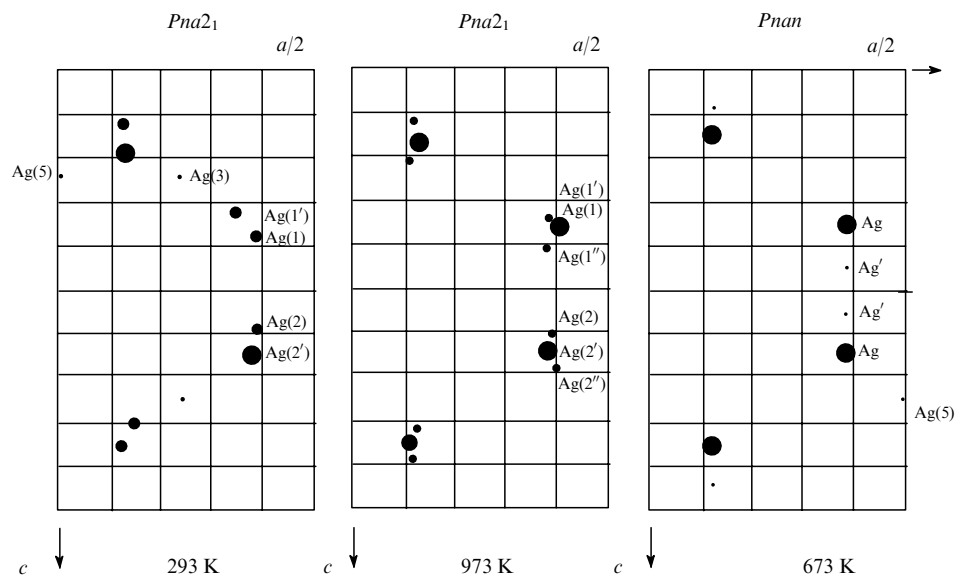


Рис. 19. Расположение атомов Ag в структуре AgSbOSiO₄ при трех температурах

сопоставления координат позиций (+) и (–) атомов Ag, как и атомов Ti в случае TiSbOGeO₄.

Можно подтвердить сделанный ранее для Ti-соединения вывод, что именно расположение катионов в полостях структур типа КТР в первую очередь обуславливает их симметрию и, соответственно, свойства. Рентгеноструктурные исследования⁵⁵ позволили впервые локализовать пути миграции катионов с структурах типа КТР и объяснить преимущественную проводимость вдоль оси *c*, слабую вдоль *a* и отсутствие ее вдоль *b*.

Для KTiOPO₄ также характерна тетрагональная псевдосимметрия, что отмечалось еще в работе⁵⁷. Тетрагональная модификация зафиксирована в работе⁵⁸ для соединения K(Mg_{1/3}Nb_{2/3})PO₅. Полученные результаты позволяют сде-

лать вывод о важной роли изоморфных замещений для проявления нелинейно-оптических свойств, в частности, об их резком ухудшении при вхождении в структуру атомов Mg.

Х. Структурный тип сфена

Как уже отмечалось выше, твердофазный синтез NaSbOGeO₄ приводит к структуре сфена. Это свидетельствует о близости областей существования этих двух структурных типов. Из четырех кристаллических структур сфенов (табл. 9), только одна имеет пространственную группу *P2₁/c*, характерную для низкотемпературной модификации. Отметим, что LiTaGeO₅ обладает к тому же сильной псевдогексагональной симметрией⁵⁹ (КТР-подобные фазы обладают псевдотетрагональ-

Таблица 9. Рентгенографические характеристики исследованных фаз в структурных типах сфена и силлиманита

Соединение	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	β	Пр.гр.	μ _r	<i>N</i> _{отр}	<i>R</i> _{hkl} , %
NaNbGeO ₅	6.798(4)	8.913(3)	7.523(2)	115.42	<i>P2₁/c</i>	0.7	2445	2.6
NaTaGeO ₅	6.843(4)	8.916(4)	7.417(7)	114.77	<i>C2/c</i>	1.3	600	6.3
LiTaGeO ₅	7.589(5)	8.130(4)	7.509(6)	119.55	<i>C2/c</i>	1.35	918	4.9
NaSbGeO ₅	6.722(6)	8.892(7)	7.220(7)	114.76	<i>C2/c</i>	0.9	1517	3.3
LiNbGeO ₅	7.738(1)	7.512(1)	6.706(6)	—	<i>Pnam</i>	1.1	1694	2.0

Таблица 10. Рентгенографические характеристики исследованных цеолитов-германатов и германатов, обладающих цеолитным характером

Соединение	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	Пр.гр.	μ _r	<i>N</i> _{отр}	<i>R</i> _{hkl} , %
Канкринит Na ₈ Al ₆ Ge ₆ O ₂₄ · Ge(OH) ₆ · 2H ₂ O	13.023(5)	—	5.204	<i>P6₃</i>	1.0	792	5.5
Содалиты							
Na ₈ Al ₆ Ge ₆ O ₂₄ (OH) ₂	9.029(5)	—		<i>P̄43n</i>	1.0	455	4.8
Na ₈ Al ₆ Ge ₆ O ₂₄ · (Br _{1.5} OH _{0.5})	9.089(1)	—		<i>P̄43n</i>	1.0	495	5.1
K(H ₃ O) ₃ Ge ₇ O ₁₆	7.707(4)			<i>P̄43n</i>	0.6	220	6.8
Rb ₃ Sb ₃ [Si ₃ O ₉]O ₆	7.296(2)	10.295(2)	20.166(4)	<i>P2₁2₁2₁</i>	1.3	2070	4.1
Cs ₄ Sb ₄ [Ce ₄ O ₁₂]O ₈	7.240(2)		20.022(5)	<i>P4m2</i>	1.8	1328	7.6
K _{3.8} Nb ₅ [Ge ₃ O ₉]O _{11.4}	7.064(2)	12.177(2)	22.113(5)	<i>Pbc2₁</i>	1.0	1637	7.9

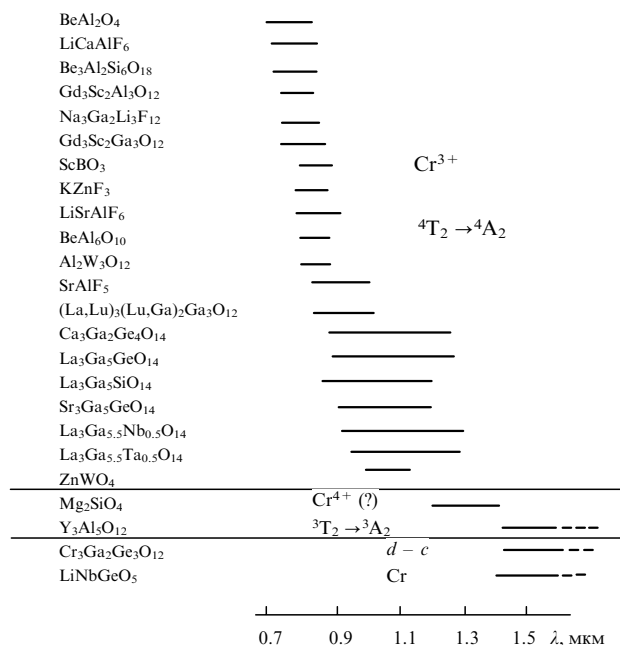


Рис. 20. Области спектров перестройки длины волны генерации хромсодержащих лазерных кристаллов⁶¹

ной симметрией). Для германатов характерно образование высокобарных модификаций при существенно меньших давлениях, чем для силикатов. В структурном типе КТР высокотемпературные модификации германатов образуются при гораздо более низких температурах, чем, например, фосфатов. Сфены-германаты также предпочтительно кристаллизуются в пр.гр. $C2/c$ (высокотемпературная модификация). Причиной тому является кристаллохимическое своеобразие атомов Ge (большой ионный радиус, меньшая электроотрицательность по сравнению с Si), проявляющееся, в частности, в гораздо большей легкости образования соединений с атомами Ge в октаэдрах.

При изучении ниобийсодержащих соединений обнаружено, что соединение LiNbGeO_5 кристаллизуется в достаточно неожиданном структурном типе силлиманита AlSi_2O_5 . Обе структуры близки, если учесть замену Li на Al, Nb на Al, Ge на Si и изменения пространственной группы симметрии. В структуре LiNbGeO_5 , как и в структуре сфена, выделяются цепочки октаэдров Nb, Sb и Ta, эквивалентные Ti-октаэдрам в природном сфене. В соответствии со спектральными данными голландских исследователей⁶⁰ и нашими данными⁶¹ в LiNbGeO_5 может быть возбуждено стимулированное излучение, особенно с примесью Cr^{3+} , следовательно, этот кристалл может быть использован в лазерах. В работе⁶¹ сведены воедино и сопоставлены спектральные характеристики 24 Cr-содержащих соединений (рис. 20) — и хорошо известных лазерных кристаллов (Y, Al-, Gd, Sc-гранаты, фториды, оксиды), и новых фаз, рассмотренных в настоящем обзоре.

XI. Германаты-цеолиты и цеолитоподобные

Абрахамс² при изучении соединений, являющихся потенциальными сегнетоэлектриками, рассмотрел, в том числе и кристаллическую структуру природного канкринита (пр.гр. $P6_3$). Германиевый аналог канкринита был получен методом гидротермального синтеза. Синтетический Ge-канкринит при сохранении размеров элементарной ячейки и пространственной группы (табл. 10) вместо CO_3 -групп имеет октаэ-

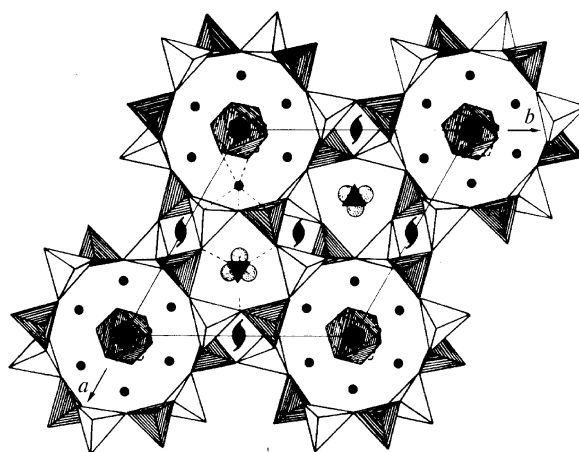


Рис. 21. Проекция на плоскость ab структуры Ge-канкринита

дрическую группировку $\text{Ge}(\text{OH})_6^{2-}$ (рис. 21).⁴ Позиции, занимаемые в каркасе решетки атомами Ge, Al, O(1,2,3,4), включая атомы Na(1,2) заполнены полностью, а позиция Ge^{VI} — наполовину. Изменение координации от плоскостригональной у атома C до октаэдрической у Ge при замене CO_3 на $\text{Ge}(\text{OH})_6^{2-}$ вызывает небольшой сдвиг атома Ge из позиции, занимаемой атомом C на оси c . Определено также положение молекул воды в структуре. Найдено, что крупные полости — каналы вдоль оси c — обеспечивают ионообменные свойства синтетического канкринита. В природном канкрините эти полости блокированы OH-группами, а в синтетическом Ge-канкрините полости занята группировками $[\text{Ge}(\text{OH})_6]^{2-}$, как бы захваченными структурой (октаэдры $\text{Ge}(\text{OH})_6$ ранее были обнаружены в минерале стоттите $\text{Fe}[\text{Ge}(\text{OH})_6]$). Таким образом, синтетический германиевый канкринит обладает ионообменными свойствами и является потенциальным сегнетоэлектриком.

Содалит также имеет Ge-аналог (табл. 10),^{62,63} в которых позиции атомов Al, Na и O(1,2) сохраняются, а атом Si замещен на Ge. В Ge-гидросодалите по сравнению с природным, OH-группы смещаются в позиции $8e(xxx)$ из позиций $2a(000)$ атомов Cl, и при статистическом заселении на одну полость приходится одна OH-группа. Позиции атомов Br идентичны позициям Cl. Изоморфные замещения в анионной части позволяют улучшить катодохромные свойства. Содалиты могут оказаться перспективными в плане использования их в приборах, где требуются кристаллы с электрооптическими и пьезоэлектрическими свойствами.⁶³

Цеолиты состава $\text{M}_3\text{HGe}_7\text{O}_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ описаны еще Новотным⁶⁴ в 1958 г. Отмечено, что взаимное сочетание Ge-октаэдров и тетраэдров оставляет место для крупных каналов в направлении координатных осей, где статистически расположены щелочные катионы. Это объясняет цеолитные свойства этих фаз. Изученный Ge-цеолит (табл. 10) содержит в качестве металла атомы K, причем недостаток атомов K компенсируется избыточным количеством атомов H (или групп H_3O^+).⁶⁵ По своему структурному типу Ge-цеолит относится к группе лейкофосфита — фармакосидерита. Так, кристаллическую структуру $\text{Cs}_3\text{Mo}_4\text{P}_3\text{O}_{16}$ из этого семейства⁶⁶ можно сопоставить со структурой $\text{K}_3\text{HGe}_7\text{O}_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, исследованной в работе⁶⁵, где позиции атомов Ge(2) в октаэдре заняты атомами Mo, а позиции Ge(1) в тетраэдре атомами P, атом Cs центрирует крупные каналы. Диаметры каналов в цеолите $\text{Cs}_3\text{Mo}_4\text{P}_3\text{O}_{16}$ составляют $\sim 5 \text{ \AA}$, в канкрините превышают $6 \text{ \AA}$, в содалитах равны $\sim 4 \text{ \AA}$.

Рассмотрим еще три структуры германатов и силиката общей формулы AMTO_5 со щелочными металлами $A = \text{K}$,

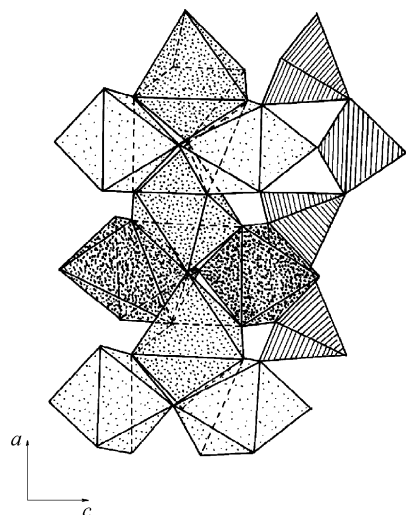


Рис. 22. Лента из Nb-октаэдров в структуре RbNbSiO_5 . Густота крапа отражает высоту Nb-октаэдров по оси b , Si-тетраэдры в цепочке $[\text{Si}_3\text{O}_9]_\infty$ заштрихованы

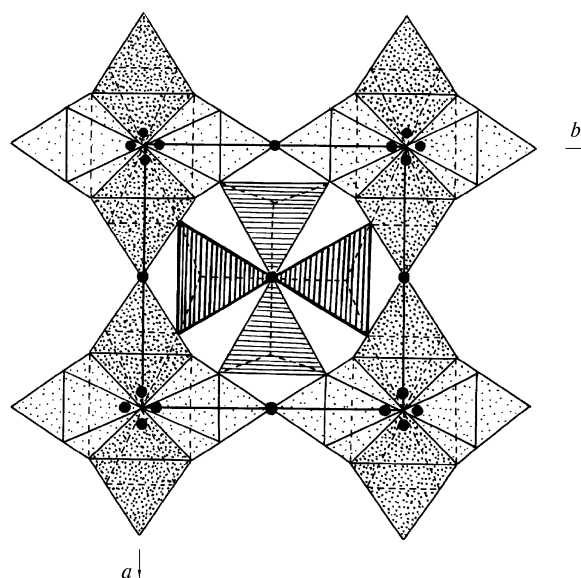


Рис. 23. Проекция на плоскость ab структуры CsSbGeO_5 . Густота крапа отражает высоту Sb-октаэдров по оси c

Rb, Cs; $M = \text{Nb, Sb}$ и $T = \text{Ge, Si}$. Различаясь по симметрии (табл. 10), все три кристалла имеют одну общую черту, а именно, крупные полости, в которых располагаются атомы А. Через каналы эти полости сообщаются друг с другом, что облегчает ионный обмен в этих соединениях.

В ромбическом RbNbSiO_5 (см.⁶⁷) с радикалом-цепочкой $[\text{Si}_3\text{O}_9]_\infty$ смешанный каркас $\{\text{Nb}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]\}^{6-}$ получен объединением объемных лент из Nb-октаэдров с Si-цепочками (рис. 22). В кристалле имеются трубчатые полости, где и размещаются атомы Rb.

В тетрагональном CsSbGeO_5 (см.⁶³) мотив перекрестного сочленения октаэдров (рис. 23) близок к таковому в RbNbSiO_5 . Отличие состоит в том, что в CsSbGeO_5 один ряд вершинно-сочлененных и лежащих ниже основного стержня октаэдров пропущен. Кроме того, в этом соединении октаэдры формируют уже не ленту, а каркас. В каркасе, сочлененном с четырехчленными кольцами $[\text{Ge}_4\text{O}_9]$, имеются большие сообщающиеся между собой полости, в которых размещаются атомы Cs (рис. 24). В каркасе можно выделить фрагменты, близкие к КТП-подобным фазам и сфенам. Кристаллическая структура CsSbGeO_5 была рас-

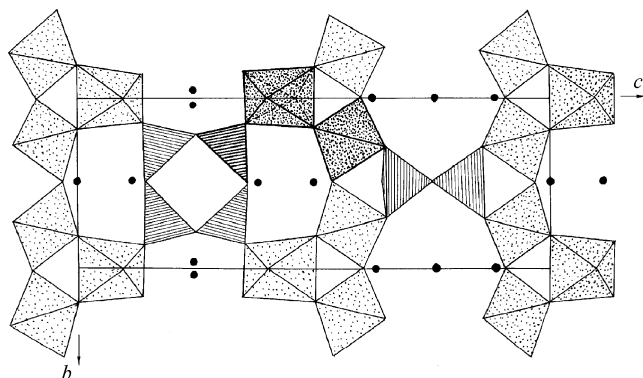


Рис. 24. Проекция на плоскость bc структуры CsSbGeO_5 . Выделен КТП-подобный фрагмент

шифрована также в работе⁶⁹, где тоже отмечается перспективность данного соединения как ионообменника.

Кристаллическая структура ромбического « KNbGeO_5 »⁷⁰ с небольшим дефицитом атомов калия и кислорода (табл. 10) оказалась производной от структуры гексагонального $\text{Cs}_8\text{Nb}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{41}$.⁷¹ В обеих структурах тетраэдрический радикал — трехчленное кольцо $[\text{T}_3\text{O}_9]$ ($T = \text{Si, Ge}$). В структурах можно выделить фрагменты бенитоита и пироклора. Причиной искажения структуры « KNbGeO_5 » и понижения ее симметрии от гексагональной до ромбической является замена атома Si на более крупный атом Ge в тетраэдрической позиции. Для сохранения структуры кольца $[\text{Ge}_3\text{O}_9]$ в « KNbGeO_5 » должно сильно деформироваться по сравнению с $[\text{Si}_3\text{O}_9]$ в $\text{Cs}_8\text{Nb}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{41}$, чтобы вписаться в каркас, «ужавшийся» к тому же из-за замены Cs на K. Как и две описанные выше фазы, K,Nb-силикат должен проявлять ионообменные свойства, т.е. можно выделить каналы для движения катионов вдоль осей b и c кристалла.

* * *

В представленном обзоре рассмотрено более пятидесяти структур германатов, галлатов, боратов и силикатов. Класс германатов (галлатов), который преобладает, дает аналоги известных структурных типов силикатов, таких как гранат, мелилит, сфен, канкринит, содалит. Борогерманаты являются аналогами боросиликатов стилвеллита и датолита. Склонность германия к октаэдрической координации, особенно при его избытке в исходных системах, обуславливает разнообразие германатов и их способность к образованию новых структурных типов, таких как $\text{A}_3\text{M}_x\text{T}_{6-x}\text{O}_{14}$. Важным является то обстоятельство, что для германатов более типично образование высокотемпературных модификаций при более низких температурах, нежели, например, для фосфатов, что позволяет с успехом исследовать фазовые переходы в КТП-подобных фазах.

Исследование строения новых фаз весьма важно для интерпретации физических свойств, понимания их природы, а, следовательно, и для поиска фаз, обладающих этими свойствами, улучшения уже имеющихся физических характеристик, например, через изоморфизм.

Исследованные кристаллы германатов, галлатов, боратов и силикатов обладают широким спектром физических свойств и могут служить многофункциональными элементами в технике.

Литература

- G.D.Stucky, M.L.F.Phillips, T.E.Gier. *Chem. Mater.*, **1**, 492 (1989)
- S.C.Abrahams. *Acta Crystallogr., Sect B*, **46**, 311 (1990)
- Б.В.Милль, А.В.Буташи, Г.Г.Ходжабагян, Е.Л.Белоконова, Н.В.Белов. *Докл.АН СССР*, **264**, 1385 (1982)
- Е.Л.Белоконова, Т.Г.Уварова, Л.Н.Демьянец. *Кристаллография*, **31**, 874 (1986)
- Е.Л.Белоконова, Т.И.Тимченко. *Кристаллография*, **28**, 1118 (1983)
- А.А.Каминский, Б.В.Милль, Г.Г.Ходжабагян, А.Ф.Константинова, А.А.Окорочков, И.М.Силвестрова. *Phys. Status Solidi A*, **80**, 387 (1983)
- Б.В.Милль, С.Ю.Стефанович, А.В.Буташи. *Кристаллография*, 1481 (1991)
- F.Bertaut, F.Forrat. *C. R. Acad. Sci.*, **243**, 382 (1956)
- J.E.Geusic, H.M.Marcos, L.G.Van Hirt. *Appl. Phys. Lett.*, **4**, 182 (1964)
- G.A.Novak, G.V.Gibbs. *Am. Mineral.*, **56**, 791 (1971)
- Б.В.Милль, Е.Л.Белоконова, М.А.Симонов, Н.В.Белов. *Проблемы кристаллологии*, Изд-во МГУ, Москва, 1982, С.161
- А.А.Каминский, Б.В.Милль, А.В.Буташи. *Phys. Status Solidi A*, **78**, 723 (1983)
- А.А.Каминский, Е.Л.Белоконова, А.В.Буташи, К.Курбанов, А.А.Маркосян, Б.В.Милль, О.К.Никольская, С.Э.Саркисов. *Изв. АН СССР, Неорг. материалы*, **22**, 1061 (1986)
- Н.Н.Лобанов, В.Г.Цирельсон, Е.Л.Белоконова. *Журн. неорг. химии*, **33**, 3021 (1988)
- В кн. *Физика и спектроскопия кристаллов*. Наука, Москва, 1986. Гл.9. С.197
- В кн. *Кристаллохимическая систематика минералов*. Изд-во МГУ, Москва, 1985. С.140
- S.Haussuhl, F.Wallrafen, K.Recker, J.Eckstein. *Z. Kristallogr.*, **153**, 329 (1980)
- А.А.Каминский, Е.Л.Белоконова, Б.В.Милль, Ю.В.Писаревский, С.Е.Саркисов, И.М.Силвестрова, А.В.Буташи, Г.Г.Ходжабагян. *Phys. Status Solidi A*, **86**, 345 (1984)
- Е.Л.Белоконова, Н.В.Белов. *Докл. АН СССР*, **260**, 1363 (1981)
- А.А.Каминский, Е.Л.Белоконова, Б.В.Милль, С.Е.Саркисов, К.Курбанов. *Phys. Status Solidi A*, **97**, 279 (1986)
- P.Korzak, F.Raaz. *Osterr. Akad. Wiss. Sitzungen Math. Naturwiss. Klasse*, **13**, 383 (1967)
- А.А.Каминский, Е.Л.Белоконова, С.Е.Саркисов, К.Курбанов, Б.В.Милль. *Изв.АН СССР, Неорг. материалы*, **22**, 1869 (1986)
- А.А.Каминский, Е.Л.Белоконова, Б.В.Милль, К.Курбанов, Е.С.Досмагамбетов, С.А.Тамазян, А.В.Буташи. *Изв. АН СССР, Неорг. материалы*, **22**, 2013 (1986)
- А.А.Каминский, Б.В.Милль, А.В.Буташи, Е.Л.Белоконова, К.Курбанов. *Phys. Status Solidi A*, **103**, 575 (1987)
- Е.Л.Белоконова, Б.В.Милль, А.А.Буташи, А.А.Каминский. *Изв. АН СССР, Неорг. материалы*, **727**, 1700 (1991)
- А.А.Воронков, Ю.А.Пятенко. *Кристаллография*, **12**, 258 (1967)
- С.Ю.Стефанович, Б.В.Милль, А.В.Буташи. *Кристаллография*, **37**, 965 (1992)
- Y.Uesu, N.Horiuchi, E.Osakabe, S.Omori, B.A.Strukov. *J. Phys. Soc. Jpn*, **62**, 2522 (1993)
- A.Onodera, B.A.Strukov, A.A.Belov, S.A.Taraskin. *J. Phys. Soc. Jpn*, **62**, 4311 (1993)
- A.Callegary, G.Ginseppetti, F.Mazzi, C.Tadini. *N. Jb. Mineral., Mh.*, **2**, 49 (1992)
- А.А.Каминский, А.В.Буташи, А.Маслжанзин. *Phys. Status Solidi A*, **125**, 671 (1991)
- Е.Л.Белоконова, М.А.Симонов, А.В.Пашкова, Т.И.Тимченко, Н.В.Белов. *Докл. АН СССР*, **255**, 854 (1980)
- Е.Л.Белоконова, А.В.Пашкова, Т.И.Тимченко, Н.В.Белов. *Докл. АН СССР*, **261**, 361 (1981)
- Е.Л.Белоконова, А.В.Азизов, Н.И.Леонюк, М.А.Симонов. *Журн. структ. химии*, **22**, 196 (1981)
- Е.Л.Белоконова, Л.И.Альшинская, М.А.Симонов, Н.И.Леонюк, Т.И.Тимченко, Н.В.Белов. *Журн. структ. химии*, **19**, 382 (1978)
- Е.Л.Белоконова, Л.И.Альшинская, Н.И.Леонюк, М.А.Симонов, Н.В.Белов. *Журн. структ. химии*, **20**, 542 (1979)
- K.Dornberger-Schiff, *Grundzuge einer Theorie der OD-Strukturen aus Schichten*. Deuth. Acad. der Wissensch., Berlin, 1964
- Б.Б.Звягин, Е.Л.Белоконова. *Кристаллография*, **29**, 291 (1989)
- Е.А.Победимская, Д.Ю.Пушаровский, О.Г.Карпов. *Структурные типы редкоземельных силикатов, германатов и фосфатов*, Изд-во МГУ, Москва, 1984
- Е.Л.Белоконова, Л.И.Леонюк, А.В.Пашкова, Т.И.Тимченко. *Кристаллография*, **33**, 1287 (1988)
- Е.Л.Белоконова, Б.В.Милль, А.В.Буташи. *Изв. АН СССР, Неорг. материалы*, **27**, 1708 (1991)
- C.Pagnoux, D.Guyomard, A.Verbaere, Y.Piffard, M.Tournoux. *C. R. Acad. Sci., Ser. 2*, **312**, 611 (1991)
- A.Simon, J.Ravez, J.F.Favard, A.Verbaere, Y.Piffard. *C. R. Acad. Sci., Ser. 2*, **317**, 179 (1993)
- С.Ю.Стефанович, Б.В.Милль, А.В.Буташи. *Кристаллография*, **38**, 121 (1993)
- Б.В.Милль, А.В.Буташи, С.Ю.Стефанович. *Журн. неорг. химии*, **38**, 947 (1993)
- J.F.Favard, A.Verbaere, Y.Piffard, M.Tournoux. *C. R. Acad. Sci. Ser. 2*, **315**, 305 (1992)
- Е.Л.Белоконова, Б.В.Милль. *Журн. неорг. химии*, **37**, 998 (1992)
- M.P.Crosnier, D.Guyomard, A.Verbaere, Y.Piffard. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **27**, 845 (1990)
- C.Pagnoux, J.F.Favard, A.Verbaere, Y.Piffard, M.Tournoux. *C. R. Acad. Sci., Ser. 2*, **314**, 151 (1992)
- Е.Л.Белоконова, О.В.Якубович, В.Г.Цирельсон, В.С.Урусов. *Изв. АН СССР, Неорг. материалы*, **26**, 595 (1990)
- P.A.Thomas, A.M.Glazer, B.E.Watts. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **46**, 333 (1990)
- Е.Л.Белоконова, Б.В.Милль. *Журн. неорг. химии*, **37**, 252 (1992)
- Е.Л.Белоконова, Ф.М.Долгушин, М.Ю.Антипин, Б.В.Милль, Ю.Т.Стручков. *Журн. неорг. химии*, **38**, 631 (1993)
- Е.Л.Белоконова, Ф.М.Долгушин, М.Ю.Антипин, Б.В.Милль, Ю.Т.Стручков. *Журн. неорг. химии*, **39**, 40 (1994)
- Е.Л.Белоконова, Б.В.Милль. *Журн. неорг. химии*, **39**, 355; 363 (1994)
- S.Furusawa, H.Hayashi, H.Y.Ishibashi, A.Mijamoto, T.Sasaki. *J. Phys. Soc. Jpn*, **62**, 181 (1993)
- P.A.Tordjman, R.Masse, J.C.Guital. *Z. Kristallogr.*, **139**, 103 (1974)
- E.M.McCarron III, J.C.Calabrese, T.E.Gier, L.K.Cheng, C.M.Foris, J.D.Bierlein. *J. Solid State Chem.*, **102**, 354 (1993)
- Б.В.Милль, Е.Л.Белоконова, А.В.Буташи. *Кристаллография*, **35**, 316 (1990)
- G.Blasse, G.J.Dirksen. *J. Solid State Chem.*, **65**, 283 (1986)
- А.А.Каминский, Б.В.Милль, Е.Л.Белоконова, А.В.Буташи. *Изв. АН СССР, Неорг. материалы*, **27**, 1899 (1991)
- Е.Л.Белоконова, Л.Н.Демьянец, Т.Г.Уварова, Н.В.Белов. *Кристаллография*, **27**, 995 (1982)
- Е.Л.Белоконова, Т.Г.Уварова, Л.Н.Демьянец. *Кристаллография*, **30**, 800 (1985)
- Х.Новотный. *Успехи химии*, **27**, 996 (1958)
- Г.Стура, Е.Л.Белоконова, М.А.Симонов, Н.В.Белов. *Докл. АН СССР*, **242**, 1078 (1978)
- R.C.Haushalter. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1566 (1987)
- Е.А.Генкина, Е.Л.Белоконова, Б.В.Милль, А.В.Буташи, Б.А.Максимов. *Кристаллография*, **37**, 606 (1992)
- Е.Л.Белоконова, Б.В.Милль, А.В.Буташи. *Журн. неорг. химии*, **37**, 2435 (1992)
- C.Pagnoux, A.Verbaere, A.Kanno, Y.Piffard, M.Tournoux. *J. Solid State Chem.*, **99**, 173 (1992)
- Е.Л.Белоконова, А.В.Буташи, Б.В.Милль. *Журн. неорг. химии*, **38**, 1455 (1993)
- M.P.Crosnier, C.Pagnoux, D.Guyomard. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **28**, 71 (1991)

THE STRUCTURE OF NEW GERMANATES, GALLATES, BORATES AND SILICATES WITH LASER, PIEZO, FERROELECTRIC AND ION EXCHANGE PROPERTIES

E.L.Belokoneva

Geological Department, M.V.Lomonosov Moscow State University

Vorob'evy Gory, 119899 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)939-0126

The results of structure investigation of more than 50 new germanates, gallates, borogermanates, borates and silicates crystals with laser, piezo, ferroelectric and ion exchange properties are described. The structure-properties relationship is examined.

Bibliography—71 references

Received 28th April 1994