

УДК 548.736

**СОСТАВ И СТРОЕНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМЕ $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2\text{—V}_2^{5+}\text{O}_5$
СО СТРУКТУРОЙ СИЛЛЕНИТА**© 2011 Т.И. Мельникова^{1*}, Г.М. Кузьмичева¹, В.Б. Рыбаков², Н.Б. Болотина³,
А.Б. Дубовский⁴, А. Куссон⁵¹Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова³Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, Москва⁴Всероссийский научно-исследовательский институт синтеза минерального сырья, Александров⁵Laboratoire Leon Brillouin, Cea/Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex, France

Статья поступила 28 июня 2010 г.

В системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2\text{—V}_2^{5+}\text{O}_5$ гидротермальным методом получены монокристаллические твердые растворы общего состава $\text{Bi}_{24}(\text{Bi},\text{Si},\text{V})_2\text{O}_{40}$ семейства силленита, впервые охарактеризованные нейтроноструктурным и рентгеноструктурным анализом. Выявлено присутствие в тетраэдрической позиции ионов ванадия с разными формальными зарядами (V^{4+} и V^{5+}), которые ответственны соответственно за зеленый и оранжевый цвета образцов. Впервые для отдельных силленитов этой системы обнаружена диссимметризация структуры (переход из пр. гр. $I23$ в пр. гр. $P23$), вызванная присутствием в одной кристаллографической позиции нескольких атомов, а также условиями роста кристаллов.

Ключевые слова: силленит, гидротермальный синтез, нейтронография, рентгенография, состав, дефекты, диссимметризация.

ВВЕДЕНИЕ

Уникальный набор физических свойств (пьезоэлектрические, электрооптические, фотопроводимость, низкая скорость распространения ультразвуковых волн, высокая фоточувствительность) обеспечивает силленитам широкое применение в пространственно-временных модуляторах света, в качестве линий задержек, резонаторов, усилителей поверхностных волн. Отдельные свойства силленитов (например, сила пьезоэффекта, оптическая активность) существенным образом зависят от состава, включая заселенность каждой кристаллографической позиции структуры, который в большинстве случаев не соответствует номинальному составу. Это особенно важно для твердых растворов, содержащих в своем составе ионы переходных металлов, в частности, ионы ванадия, которые могут проявлять разные формальные заряды, что, естественно, скажется и на составе фаз.

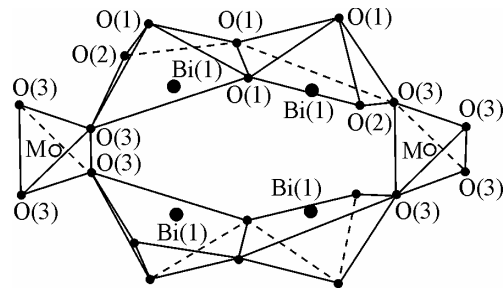
В настоящее время в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2\text{—V}_2\text{O}_5$ известны фазы номинальных составов $\text{Bi}_{24}\text{Bi}_2\text{O}_{40-8}$, $\text{Bi}_{24}\text{Si}_2\text{O}_{40}$ и $\text{Bi}_{24}\text{V}_2\text{O}_{40}$, принадлежащие семейству силленита [1–6], т.е. те, которые кристаллизуются в структурном типе $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ с $Z = 13$ (Z — число формульных единиц) или $\gamma\text{-Bi}(1)_{24}\text{Bi}(2)_2\text{O}_{40-8}$ с $Z = 1$ (пр. гр. $I23$). Структурной особенностью силленитов $\text{Bi}_{24}\text{M}_2\text{O}_{40}$ являются два димера (BiO_5), которые соединяются с помощью правильных тетраэдров (MO_4) с такими же димерами (BiO_5), образуя замкнутую группировку [1] (см. рисунок). Согласно [1],

* E-mail: melti@list.ru

Фрагмент структуры $\text{Bi}_{24}\text{M}_2\text{O}_{40}$

в структуре $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ($\text{Bi}_{24}(\text{Bi}_{1,60}^{3+}\square_{0,40})(\text{O}_{38,40}\square_{1,60})$) катионы Bi^{3+} , не полностью заселяющие позицию М, образуют с окружающими атомами кислорода зонтичные группы (BiO_3E).

Если судить по литературным данным, то заселенность позиции $\text{Bi}(1)$ не вызывает сомнений (позицию занимают ионы Bi^{3+}), но есть расхождения в заселенности позиции $\text{Bi}(2)$ и кислородных позиций. Согласно [2], в позиции $\text{Bi}(2)$ находятся ионы Bi^{3+} и Bi^{5+} и отсутствуют какие-либо вакансии, а по данным [1] в данной позиции расположены ионы Bi^{3+} с вакансиями и найдены вакансии в позиции $\text{O}(3)$. Необходимо отметить, что при комнатной температуре модификация $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ является метастабильной, поэтому выполнение качественного дифракционного исследования и получение достоверных структурных данных представляется крайне затруднительным.



Анализ литературных данных, полученных по результатам структурных исследований фаз $\text{Bi}_{24}\text{M}_2\text{O}_{40}$ ($\text{M} = \text{Si}^{4+}, \text{V}^{5+}$), а также твердых растворов $\text{Bi}_{24}(\text{M}', \text{M}'')_2\text{O}_{40}$ ($\text{M}' = \text{Bi}; \text{M}'' = \text{V}^{5+}$), позволяет выделить следующие составы и модели строения силленитов:

1. По нейтроноструктурным [4] и рентгеноструктурным [5] монокристалльным данным фаза исходного состава $\text{Bi}_{24}\text{Si}_2\text{O}_{40}$ имеет соответственно уточненные составы $\text{Bi}_{24}^{3+}\text{Si}_{1,99(6)}^{4+}\text{O}_{40}$ ($a = 10,104(1) \text{ \AA}$) и $\text{Bi}_{24}^{3+}(\text{Si}_{1,74(6)}^{4+}\square_{0,26})\text{O}_{40-\delta}$ ($a = 10,10433(5) \text{ \AA}$) (\square — вакансия). Для монокристалла номинального состава $\text{Bi}_{24}\text{Si}_2\text{O}_{40}$ с $a = 10,07723(8) \text{ \AA}$ обнаружено наличие большого количества вакансий как в позиции Si, так и в позиции $\text{O}(3)$ — $\text{Bi}_{24}(\text{Si}_{1,48(4)}^{4+}\square_{0,52})(\text{O}_{38,96(3)}\square_{1,04})$ (наши данные).

2. Согласно [1, 6, 7] строение фаз исходного состава $\text{Bi}_{24}\text{V}_2\text{O}_{40}$ может быть описано следующими моделями:

— $\text{Bi}_{24}^{3+}[(\text{V}^{5+}\text{O}_4)(\text{Bi}^{3+}\text{O}_4)]\text{O}_{32}$ ($a = 10,222(4) \text{ \AA}$) [6] — расщепление кислородной позиции $\text{O}(3)$ (позиция $8c$) на две ($\text{O}_1(3)$ с $x = 0,098$ и $\text{O}_2(3)$ с $x = 0,121$) с образованием "мелких" $[\text{V}^{5+}\text{O}_4]^-$ ($d_{\text{V—O}} = 1,735(36) \text{ \AA}$) и "крупных" $[\text{Bi}^{3+}\text{O}_4]^-$ ($d_{\text{Bi—O}} = 2,142(18) \text{ \AA}$) тетраэдров ($d_{\text{M—O}}$ — межатомное расстояние M—O);

— $\text{Bi}_{24}[\text{Bi}_{1,50}^{5+}\text{V}_{0,10}^{5+}\square_{0,40}]\text{O}_{40}$ ($a = 10,255(1) \text{ \AA}$) [7] — присутствие вакансий в тетраэдрической позиции М;

— $\text{Bi}_{24}[\text{V}_{1,78}^{5+}\text{Bi}_{0,06}^{3+}\square_{0,16}]\text{O}_{40}\text{O}_{i(0,54)}$ ($a = 10,247(8) \text{ \AA}$) [1] — образование вакансий в тетраэдрической позиции М и внедренных атомов кислорода с координатами $1/2\ 0\ 0$ (позиция $6b$).

— $(\text{Bi}_{23,4(1)}\square_{0,6})[\text{Bi}_{0,02(1)}^{3+}\text{V}_{0,98}^{5+}]_2\text{O}_{40}$ — вакансии в позиции $\text{Bi}(1)$ $24f$ [8].

Необходимо отметить, что во всех рассмотренных структурах $\text{Bi}_{24}(\text{M}', \text{M}'')_2\text{O}_{40}$ ($\text{M}' = \text{Bi}; \text{M}'' = \text{V}$) авторы работ [1, 6, 7] отмечают нахождение ионов Bi^{3+} в тетраэдрических позициях с окружением атомами кислорода вокруг них по правильному тетраэдру BiO_4 , т.е. неподеленная электронная пара у ионов Bi^{3+} пассивна.

Таким образом, на основании проведенного анализа имеющихся структурных данных можно сделать вывод о возможности образования твердых растворов семейства силленита как с дефектной, так и бездефектной позицией М, без расщепления и с расщеплением позиции атома $\text{O}(3)$ на две позиции с образованием тетраэдров разных размеров, с появлением дополнительных позиций в структуре для внедренных атомов $\text{O}_i(4)$.

Цель данной работы — определение состава и изучение структурных особенностей твердых растворов $\text{Bi}_{24}(\text{Si}, \text{V})_2\text{O}_{40}$ со структурой силленита, которые ранее не изучались.

Т а б л и ц а 1

Состав и некоторые кристаллохимические характеристики исследованных монокристаллов

№ образца	Исходный состав Цвет	Уточненный состав, R, %;	Пр. гр.	Параметр ячейки a, Å
1*	$\text{Bi}_{24}(\text{V}_x\text{Si}_{1-x})_2\text{O}_{40}$ Зеленый	$\text{Bi}_{24}[\text{Bi}_{0,215(3)}^{3+}(\text{V}^{4+}, \text{V}^{5+})_{0,205}\text{Si}_{0,58}^{4+}]_2(\text{O}_{39,97(2)}\square_{0,03})$ $R_I = 7,65, wR_2 = 21,98, D = 5,1$ $\Phi Z_{\text{расч}}/\Phi Z_{\text{экср}} = 5,12/4,57$	P23	10,1429(2)
2**		$\text{Bi}_{24}[\text{Bi}_{0,220(1)}^{3+}(\text{V}^{4+}, \text{V}^{5+})_{0,200}\text{Si}_{0,580}^{4+}]_2(\text{O}_{39,9(1)}\square_{0,1})$ $R_I = 3,63, wR_2 = 7,91, D = 4,99$ $\Phi Z_{\text{расч}}/\Phi Z_{\text{экср}} = 5,19/4,56$	I23	10,14405(5)
3*	$\text{Bi}_{24}(\text{V}_x\text{Si}_{1-x})_2\text{O}_{40}$ Оранжевый	$\text{Bi}_{24}[\text{Bi}_{0,226(3)}^{3+}\text{V}_{0,199}^{5+}\text{Si}_{0,575}^{4+}]_2(\text{O}_{39,93(2)}\square_{0,07})$ $R_I = 7,73, wR_2 = 23,35, D = 5,2$ $\Phi Z_{\text{расч}}/\Phi Z_{\text{экср}} = 5,18/4,55$	P23	10,1504(2)
4**		$\text{Bi}_{24}[\text{Bi}_{0,194(3)}^{3+}\text{V}_{0,173}^{5+}\text{Si}_{0,633}^{4+}]_2(\text{O}_{39,00(4)}\square_{1,00})$ $R_I = 2,73, wR_2 = 6,41, D = 5,2$ $\Phi Z_{\text{расч}}/\Phi Z_{\text{экср}} = 4,9/4,6$	I23	10,12710(4)

* Исследования проведены методом нейтронографии.

** Исследования проведены методом рентгенографии.

Примечание. $\Phi Z_{\text{расч}}/\Phi Z_{\text{экср}}$ — формальный заряд "средневзвешенного катиона" в тетраэдрической позиции, рассчитанный по [14], полученный из уточненного состава позиции.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектами исследования были бесформенные монокристаллы зеленого и оранжевого цвета диаметром до 7 мм исходного состава $\text{Bi}_{24}(\text{V}_x\text{Si}_{1-x})_2\text{O}_{40}$, полученные методом температурного перепада в процессе гидротермального синтеза в виде наростов на затравку из $\text{Bi}_{24}\text{Ge}_2\text{O}_{40}$ (табл. 1). Для синтеза использовали автоклавы емкостью 300 см³, футерованные контактными вкладышами из фторопласта-4 для предотвращения коррозии внутренней полости автоклава и попадания в раствор примесей Fe, Ti, Cr, Cu и других металлов. В качестве шихты использовали тщательно перемешанную смесь NaBiO_3 , SiO_2 , BiVO_4 (химические реактивы марки ОСЧ). Растворителем служил водный раствор NaOH концентрации до 30 мас.%, раствор готовили на основе дистиллированной воды и реактива квалификации ЧДА непосредственно перед опытом.

Нейтронографическое изучение зеленого (образец 1) и оранжевого (3) монокристаллов номинального состава $\text{Bi}_{24}(\text{V}_x\text{Si}_{1-x})_2\text{O}_{40}$ с размерами $\sim 3 \times 3 \times 3$ мм выполнено на четырехкружном монокристалльном дифрактометре, установленном на канале 5C2 горячего источника реактора Orphee (LLB, Франция; $\lambda = 0,828$ Å) (табл. 2).

Съемки бесформенного зеленого кристалла ($\sim 0,2 \times 0,2 \times 0,1$ мм) (2) и обкатанного в виде сферы (диаметр $\sim 0,2$ мм) оранжевого кристалла (4) аналогичного состава выполняли на рентгеновском дифрактометре Xcalibur S фирмы Oxford Diffraction с двумерным CCD-детектором при комнатной температуре (MoK_α -излучение) (см. табл. 2).

Кристаллическая структура всех кристаллов уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении для всех атомов с использованием программ JANA2000 [9] и SHELXL97 [10] (табл. 3), причем использовали возможность программы SHELXL97 для определения содержания более двух атомов в одной позиции.

Критериями правильности уточнения структурных параметров и определения состава служили R-факторы, корректные значения тепловых параметров и межатомные расстояния, соизме-

Т а б л и ц а 2

Кристаллографические характеристики исследованных монокристаллов

Характеристика	Образец			
	1*	2**	3*	4**
$a, \text{Å}$	10,1429(2)	10,14405(5)	10,1504(2)	10,12710(4)
$V, \text{Å}^3$	1043,49(4)	1043,840(9)	1045,80(4)	1038,617(7)
$d_x, \text{г/см}^3$	9,227	9,225	9,211	9,231
Пределы h, k, l	$0 \leq h \leq 16,$ $0 \leq k \leq 11,$ $0 \leq l \leq 10$	$-20 \leq h \leq 18,$ $-18 \leq k \leq 20,$ $-17 \leq l \leq 21$	$-13 \leq h \leq 16,$ $-16 \leq k \leq 13,$ $-6 \leq l \leq 16$	$-21 \leq h \leq 22,$ $-22 \leq k \leq 22,$ $-20 \leq l \leq 23$
$2\theta_{\text{max}}, \text{град.}$	85,40	95,18	85,7	110,12
Учет поглощения		Гауссиан		Гауссиан
Коэффициент поглощения, $\mu, \text{мм}^{-1}$	0,01	101,07	0,01	101,578
Число отражений	407	16116	567	52597
Рефлексы, не удовлетворяющие законам погасания пр. гр. $I23$	5 (~1,2 %)	0	3 (~0,5 %)	0
Кол-во рефл. в МНК/всех рефл.	257/274	1179/1604	469/472	2007/2197
Весовая схема	$1/[\sigma^2(F_0^2) + (0,1629P)^2 + 0,0226P]$ $P = (F_0^2 + 2F_c^2)/3$	$1/[\sigma^2(F_0^2) + (0,0449P)^2]$ $P = (F_0^2 + 2F_c^2)/3$	$1/[\sigma^2(F_0^2) + (0,1458P)^2 + 0,1038P]$ $P = (F_0^2 + 2F_c^2)/3$	$1/[\sigma^2(F_0^2) + (0,0449P)^2]$ $P = (F_0^2 + 2F_c^2)/3$
Уточненный состав	$\text{Bi}_{24}[\text{Bi}_{0,215(3)}^{3+}(\text{V}^{4+}, \text{V}^{4+})_{0,205}\text{Si}_{0,580}^{4+}]_2 \times (\text{O}_{39,97(2)} \square_{0,03})$	$\text{Bi}_{24}[\text{Bi}_{0,220(1)}^{3+}(\text{V}^{4+}, \text{V}^{5+})_{0,200}\text{Si}_{0,580}^{4+}]_2 \times (\text{O}_{39,9} \square_{0,1})$	$\text{Bi}_{24}[\text{Bi}_{0,226(3)}^{3+} \times \text{V}_{0,199}^{5+} \text{Si}_{0,575}^{4+}]_2 \times (\text{O}_{39,93(2)} \square_{0,07})$	$\text{Bi}_{24}[\text{Bi}_{0,194(3)}^{3+} \times \text{V}_{0,173}^{5+} \text{Si}_{0,633}^{4+}]_2 \times (\text{O}_{39,00(4)} \square_{1,00})$
$R_1/wR_2, \%$	7,65/21,98	3,63/7,91	7,73/23,35	2,73/6,41
S	1,26	0,808	1,35	0,935

* и ** См. пояснения к табл. 1.

римые с суммой ионных радиусов по [11]. Кроме того, принимались во внимание результаты расчета локального баланса валентностей по методу валентных связей (МВС): $k_i = v_c / [\sum_i 1/r_i^n]$

[12] (k_i — константа полиэдра; v_c — формальный заряд катиона или формальный заряд "средневзвешенного катиона" в тетраэдрической позиции; r_i — экспериментальные значения межатомных расстояний катион—анион, $n(\text{Bi}) = 4,5$ — определено нами с использованием данных работы [13]) и $S_{ij} = \exp[(R_{ij} - d_{ij})/0,37]$ [14] (R_{ij} — межатомное расстояние М—О или (М', М'')—О, при котором связь оценивается в одну единицу валентного усилия; d_{ij} — экспериментальные значения межатомных расстояний М—О или (М', М'')—О). Для оценки правильности определенных кристаллических структур рассчитывали величину D ($D = \sum |\Delta| / \sum (v_a)$, $|\Delta| = |\sum v_i - v_a|$, где v_i — валентное усилие; v_a — формальный заряд аниона), которая по данным [12] должна быть <5 % (см. табл. 1).

Координаты атомов, эквивалентные изотропные тепловые параметры $U_{\text{экв}} \times 10^2$ (Å²) и заселенность позиций μ в структурах исследованных образцов

Параметр*	Образец				
	1	2	3	4	
Bi(1)	x	0,18167(3)	0,824126(10)	0,17592(2)	0,824135(6)
	y	0,32392(2)	0,681578(11)	0,31830(2)	0,681637(6)
	z	0,48422(3)	0,984042(11)	0,01629(2)	0,983988(6)
	μ	1,0	1,0	1,0	1,0
	$U_{\text{экв}}$	1,888(5)	1,060(2)	1,753(4)	0,915(1)
Bi(2)	μ	0,215(3)	0,234(1)	0,226(3)	0,194(3)
	$U_{\text{экв}}$	0,750(12)	0,987(16)	0,711(11)	0,656(8)
Si	μ	0,580(3)	0,497(1)	0,575(3)	0,633(3)
V	μ	0,205(3)	0,274(1)	0,199(3)	0,173(3)
O(1)	x	0,24922(4)	0,8650(2)	0,13488(3)	0,86489(14)
	y	0,36543(4)	0,7491(3)	0,25113(3)	0,74827(15)
	z	0,01439(4)	0,5135(2)	0,48620(3)	0,51445(15)
	μ	1,0	1,0	1,0	1,0
	$U_{\text{экв}}$	2,024(8)	1,39(4)	1,881(6)	1,15(2)
O(2)	x	0,30583(4)	0,8046(3)	0,19492(4)	0,80607(15)
	μ	1,0	1,0	1,0	1,0
	$U_{\text{экв}}$	1,882(9)	1,28(6)	1,859(8)	1,06(3)
O(3)	x	0,10011(4)	0,1000(3)	0,89984(3)	0,10113(17)
	μ	0,993(5)	0,91(2)	0,983(5)	0,75(1)
	$U_{\text{экв}}$	2,388(12)	1,39(7)	2,208(10)	0,89(4)

* Bi(1) — позиция 24f: x, y, z ; Bi(2), Si и V — позиция 2a: 0,0,0; O(1) — позиция 24f: x, y, z ; O(2) и O(3) — позиция 8c: x, x, x .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1—4 представлены характеристики эксперимента и результаты структурного анализа фаз номинального состава $\text{Bi}_{24}(\text{V}_x\text{Si}_{1-x})_2\text{O}_{40}$. При уточнении структуры и состава исследуемых образцов по программам SHELXL97, JANA2000 получены следующие результаты:

1. В позиции Bi(1) всех изученных фаз отсутствуют вакансии.
2. При уточнении заселенности кислородных позиций во всех фазах были обнаружены вакансии в позиции O(3) (см. табл. 3).

3. Уточнение структуры всех образцов с разными исходными соотношениями атомов Si и V в позиции M ($\text{Si} = \text{V}$, $\text{Si} > \text{V}$, $\text{Si} < \text{V}$) по программе JANA2000 привело к отрицательным значениям тепловых параметров, что свидетельствует о присутствии в данной позиции более "тяжелого" атома, которым может быть только атом Bi. Последующее уточнение в программе SHELXL97 заселенности позиции M с разным исходным соотношением трех атомов (Bi, V, Si) при фиксированных тепловых параметрах данной позиции, а также последующее совместное уточнение тепловых параметров и заселенности этой позиции привели к корректным значениям изотропного теплового параметра (см. табл. 3).

Результаты уточнения заселенности всех позиций, тепловые параметры и межатомные расстояния согласуются с литературными данными [1, 6, 7]. Рассчитанные по МВС "среднезве-

Т а б л и ц а 4

Основные межатомные расстояния d (Å) в структурах исследованных образцов

Связь	Образец				
	1	2	3	4	
Bi(1)	— ×O(1)	2,0673(4)	2,065(2)	2,0684(4)	2,0649(15)
	— ×O(1)	2,2146(5)	2,223(2)	2,2218(4)	2,2162(15)
	— ×O(1)	2,6181(5)	2,615(2)	2,6221(4)	2,6222(15)
	— ×O(2)	2,2121(3)	2,2159(9)	2,2120(3)	2,2063(5)
	— ×O(3)	2,6220(4)	2,624(2)	2,6251(3)	2,6115(11)
[Bi—O] _{ср}	2,3468(4)	2,349(2)	2,3499(4)	2,344(1)	
M	— 4×O(3)	1,7587(7)	1,758(5)	1,7609(6)	1,774(3)

шенные" значения формального заряда атомов в позиции M (см. табл. 1), цвет образцов (зеленый и оранжевый соответственно за счет ионов V^{4+} и V^{5+}), выполнение условия электронейтральности, минимальное значение R -факторов и величины D (см. табл. 1) позволяют записать составы исследуемых образцов в виде:

- $\text{Bi}_{24}[\text{Bi}_{0,215(3)}^{3+}(\text{V}^{4+}, \text{V}^{5+})_{0,205}\text{Si}_{0,580}^{4+}]_2(\text{O}_{39,97(2)}\square_{0,03})$ (образец 1 зеленого цвета),
- $\text{Bi}_{24}[\text{Bi}_{0,220(1)}^{3+}(\text{V}^{4+}, \text{V}^{5+})_{0,200}\text{Si}_{0,580}^{4+}]_2(\text{O}_{39,9(1)}\square_{0,1})$ (образец 2 зеленого цвета),
- $\text{Bi}_{24}[\text{Bi}_{0,226(3)}^{3+}\text{V}_{0,199}^{5+}\text{Si}_{0,575}^{4+}]_2(\text{O}_{39,93(2)}\square_{0,07})$ (образец 3 оранжевого цвета),
- $\text{Bi}_{24}[\text{Bi}_{0,194(3)}^{3+}\text{V}_{0,173}^{5+}\text{Si}_{0,633}^{4+}]_2(\text{O}_{39,00(4)}\square_{1,00})$ (образец 4 оранжевого цвета).

Таким образом, для твердых растворов $\text{Bi}_{24}(\text{V}_x\text{Si}_{1-x})_2\text{O}_{40}$ были выявлены кислородные вакансии в позиции O(3) и одновременное присутствие ионов Bi^{3+} , V^{5+} , Si^{4+} в одной тетраэдрической позиции (см. табл. 1), причем для образца зеленого цвета частичное изменение формального заряда ($\Phi 3$) $\text{V}^5 \rightarrow \text{V}^{4+}$ возможно связано с перепадом температуры в процессе синтеза.

Нами проанализированы причины появления добавочных пиков электронной (ядерной плотности) с $0,50\text{—}0,92 \text{ e}/\text{Å}^3$, которые можно было бы принять за координаты атомов внедренного кислорода ($1/2 \ 0 \ 0$):

- неправильно выбранная для последующего уточнения исходная модель структуры (заселенность позиции M только атомами Si и V, т.е. отсутствие в этой позиции некоторого количества атомов Bi; неправильно выбранная энантиоморфная форма),
- некорректный учет поглощения.

Анализ всех дифракционных отражений позволил выявить у образцов 1 и 3 (см. табл. 2) некоторое количество рефлексов вида hkl с $h+k+l \neq 2n$, $0kl$ с $k+l \neq 2n$, hhl с $l \neq 2n$, $h00$ с $h \neq 2n$, которые могут быть проиндексированы в пр. гр. $P23$. Подобного не было обнаружено у образцов 2 и 4 (см. табл. 2). Данное явление — "кинетический (ростовой) фазовый переход типа порядок—беспорядок" [15, 16] — впервые обнаружено нами для фаз со структурой силленита в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2\text{—Mn}^{4+}\text{O}_2$ [17], а теперь и для фаз в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2\text{—V}_2^{5+}\text{O}_5$. Наблюдаемый полиморфизм в силленитах связан как с кристаллохимическими факторами (наличие в структуре позиций, совместно занятых несколькими атомами, разными по размеру, формальному заряду, величине электроотрицательности), так и с условиями получения (кристаллизация в гидротермальных условиях, близких к равновесным, при температуре ниже $400 \text{ }^\circ\text{C}$).

ВЫВОДЫ

Получены и охарактеризованы дифракционными методами (рентгенография и нейтронография монокристаллов) твердые растворы семейства силленита общего состава $\text{Bi}_{24}(\text{Bi}, \text{Si}, \text{V})_2\text{O}_{40}$ с ионами Bi^{3+} , Si^{4+} , V^{4+} , V^{5+} в тетраэдрической позиции.

Разработана методология уточнения состава твердого раствора со структурой силленита с тремя атомами в одной позиции. Установлены возможные причины появления добавочных пиков электронной (ядерной) плотности, связанные как с неправильно выбранной исходной моделью, так и с некорректным учетом поглощения.

Выявленная по результатам нейтронографического исследования монокристаллических образцов диссимметризация фаз $\text{Vi}_{24}[\text{Vi}_{0,215(3)}^{3+}(\text{V}^{4+}, \text{V}^{5+})_{0,205}\text{Si}_{0,580}^{4+}]_2(\text{O}_{39,97(2)}\square_{0,03})$ и $\text{Vi}_{24}[\text{Vi}_{0,226(3)}^{3+} \times \text{V}_{0,199}^{5+}\text{Si}_{0,575}^{4+}]_2(\text{O}_{39,93(2)}\square_{0,07})$ (образование частично упорядоченной фазы пр. гр. *P23* на фоне разупорядоченной фазы пр. гр. *I23*), в отличие от фаз $\text{Vi}_{24}[\text{Vi}_{0,220(1)}^{3+}(\text{V}^{4+}, \text{V}^{5+})_{0,200}\text{Si}_{0,580}^{4+}]_2 \times (\text{O}_{39,9(1)}\square_{0,1})$ и $\text{Vi}_{24}[\text{Vi}_{0,194(3)}^{3+} \text{V}_{0,173}^{5+}\text{Si}_{0,633}^{4+}]_2(\text{O}_{39,00(4)}\square_{1,00})$, для которых данное явление отсутствует, связана с особенностью структуры силленита (присутствие нескольких атомов в одной кристаллографической позиции структуры), а также с условиями проведения гидротермального синтеза.

Установлена возможность изменения окраски кристалла номинального состава $\text{Vi}_{24} \times (\text{V}_x\text{Si}_{1-x})_2\text{O}_{40}$ в процессе синтеза из оранжевой на зеленую за счет образования небольшого количества ионов V^{4+} из-за технологических условий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Радаев С.Ф., Симонов В.И. // Кристаллография. – 1992. – **37**. – С. 914.
2. Craig D.C., Stephenson N.C. // J. Solid State Chem. – 1975. – **15**. – P. 1.
3. Harwig H.A. // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1978. – **444**. – P. 151.
4. Neov S., Marinova V., Reehuis M., Soontag R. // Appl. Phys. – 2002. – **A74**. – S1016.
5. Abrahams S.C., Bernstein J.L., Svensson C. // J. Chem. Phys. – 1979. – **71(2)**. – P. 788.
6. Юдин А.Н., Победимская Е.А., Терентьева Л.Е. и др. // Неорган. матер. – 1989. – **25**, № 10. – С. 1715.
7. Soubeyroux J.L., Devalette M., Khachani N. et al. // J. Solide State Chem. – 1990. – **86**. – P. 59.
8. Мельникова Т.И., Кузьмичева Г.М., Болотина Н.Б. и др. // Тез. докл. II Конференции-школы для молодых ученых. – Черногловка, 2010. – **1**.
9. Dusek M., Petricek V., Wunschel M. et al. // J. Appl. Crystallogr. – 2001. – **34**. – P. 398.
10. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. – 2008. – **A64**. – P. 112.
11. Shannon R.D. // Acta Crystallogr. – 1976. – **A32**, N 6. – P. 751.
12. Пятенко Ю.А. // Кристаллография. – 1972. – **17**, № 4. – С. 773.
13. Кузьмичева Г.М., Мельникова Т.И. // Неорган. химия. – 2009. – **54**, № 1. – С. 74.
14. Brese N.E., O'Keeffe M. // Acta Crystallogr. – 1991. – **B47**. – P. 192.
15. Чернов А.А. // Успехи физ. наук. – 1970. – **100**. – С. 277.
16. Штуkenберг А.Г., Пунин Ю.О., Франк-Каменецкая О.В. // Успехи химии. – 2006. – **75(12)**. – С. 1212.
17. Мельникова Т.И., Кузьмичева Г.М., Рыбаков В.Б. и др. // Кристаллография. – 2010. – **55**, № 2. – С. 229.