

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ И МИНЕРАЛОГИИ ИМЕНИ В.С. СОБОЛЕВА
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

СИМОНОВА Екатерина Александровна

**Фазообразование в тройной взаимной системе Li, Ba // VO₂, F и выращивание
кристаллов β-BaV₂O₄ (ВВО) и фторидоборатов**

25.00.05 – минералогия, кристаллография

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук

Научный руководитель: д.т.н. Кох А.Е.

Новосибирск – 2016 г.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР КРИСТАЛЛОГЕНЕЗИСА БОРАТОВ, ИХ СВОЙСТВ И УСЛОВИЙ ВЫРАЩИВАНИЯ	12
1.1. Общие сведения о кристаллохимии боратов	13
1.2. Низкотемпературная модификация бората бария	21
1.2.1 Полиморфные модификации BaV_2O_4 и их кристаллические структуры	21
1.2.2. Выращивание монокристаллов $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$	24
Заключение к главе 1	35
ГЛАВА 2. ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	37
2.1. Исследование фазовых равновесий в тройной взаимной системе $\text{Li, Ba // VO}_2, \text{F}$ и в системах $\text{BaV}_2\text{O}_4 - \text{MF}$	37
2.2. Синтез и условия выращивания кристаллов $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$	42
Заключение к главе 2	50
ГЛАВА 3. ХИМИЧЕСКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ $\text{BaV}_2\text{O}_4 - \text{MF}$ ($\text{M} = \text{Li, Na, K}$): СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ	52
3.1. Химические процессы в системах $\text{BaV}_2\text{O}_4 - \text{MF}$	52
3.2. Структура и рост кристаллов $\text{Ba}_3(\text{VO}_3)_{2-x}\text{F}_{3x}$	59
Заключение к главе 3	68
ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ И ВЫРАЩИВАНИЕ ОБЪЕМНЫХ КРИСТАЛЛОВ $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$ В ТРОЙНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЕ $\text{Li, Ba // VO}_2, \text{F}$	69
4.1. Тройные взаимные системы: общая характеристика	69
4.2. Исследование фазовых равновесий в тройной взаимной системе $\text{Li, Ba // VO}_2, \text{F}$	72
4.3. Фазообразование в системе $\text{BaV}_2\text{O}_4 - \text{LiF}$	74

4.4. Фазообразование в системе $\text{BaV}_2\text{O}_4 - \text{LiBaF}_3$	80
4.5. Фазообразование в системе $\text{BaV}_2\text{O}_4 - \text{LiBaVO}_3$	83
4.6. Тройная взаимная система $\text{Li, Ba // VO}_2, \text{F}$	86
4.7. Выращивание объемных кристаллов $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$ и сравнительный анализ растворителей в тройной взаимной системе $\text{Li, Ba // VO}_2, \text{F}$	91
4.8. Исследование кристаллов $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$, выращенных в тройной взаимной системе $\text{Li, Ba // VO}_2, \text{F}$	98
Заключение к главе 4	101
ГЛАВА 5. ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ	
$\text{LiBa}_{12}(\text{VO}_3)_7\text{F}_4$ В ЧЕТВЕРНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЕ Ba, V, Li // O, F	104
5.1. Фторидоборат лития–бария $\text{LiBa}_{12}(\text{VO}_3)_7\text{F}_4$	104
5.2. Выращивание объемных кристаллов $\text{LiBa}_{12}(\text{VO}_3)_7\text{F}_4$	113
Заключение к главе 5	115
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	116
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	118

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследований

Настоящая работа посвящена изучению фазовых равновесий в тройной взаимной системе Li, Ba // VO_2 , F, представляющей интерес для выращивания монокристаллов низкотемпературной нецентросимметричной модификации бората бария $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$ (ВВО).

Великолепные эксплуатационные характеристики и сравнительно высокие нелинейные коэффициенты делают кристалл ВВО одним из наиболее востребованных нелинейно–оптических кристаллов, оптимальным для генерации четвертой (266 нм) и пятой (213 нм) гармоник *твердотельных* лазеров на неодиме. Нелинейно–оптические элементы из этих кристаллов используются в основном в лазерных системах с диаметром пучка до 6–8 мм. Вместе с тем большой интерес представляет использование данных кристаллов в широкоапертурных лазерных системах с диаметром пучка до нескольких сантиметров. На базе таких систем возможно создание экстремально сильных оптических полей, что открывает путь к постановке экспериментов по квантовой электродинамике и развитию новых направлений в физике, химии, биологии и медицине. Еще одно важное применение кристаллов ВВО состоит в их использовании в качестве электро–оптических модуляторов лазерного излучения. Для этого необходимы кристаллы, имеющие размер вдоль оптической оси не менее 20 мм.

Для использования в оптоэлектронике (фотонике) необходимы высококачественные, гомогенные и, как правило, крупные кристаллы (без включений, блоков, двойников и термических напряжений). Именно в таких кристаллах вариации показателей преломления минимальны. Вследствие существования полиморфного $\alpha \rightarrow \beta$ перехода основным методом выращивания $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$ является раствор–расплавная кристаллизация с использованием модифицированных методов Киропулоса и Чохральского (Cheng et al., 1990;

Feigelson et al., 1990). Однако высокая вязкость боросодержащих расплавов и их склонность к стеклообразованию осложняют процесс выращивания кристаллов. Существующие методики выращивания кристаллов ВВО в значительной мере обеспечивают потребности лазерной индустрии сегодняшнего дня. Однако, развитие лазерной техники требует выращивания более совершенных кристаллов β - BaV_2O_4 по качеству и больших размеров. Поэтому поиск и модификация растворителей, обеспечивающих максимальный коэффициент выхода (k – коэффициент выхода равный весу выросшего кристалла при понижении температуры на 1°C и начальной загрузке ростового тигля 1 кг) и высокое оптическое качество выращиваемых кристаллов β - BaV_2O_4 , является сегодня **актуальной задачей** во всем мире.

Флюсом, получившим наибольшее распространение для выращивания кристаллов ВВО, является $\text{Na}_2\text{O} - \text{NaF}$ (Oseledchik et al., 1993). Однако недостатком этой системы является невысокое значение коэффициента выхода кристалла ($k = 1.89 \text{ г/кг}\cdot^\circ\text{C}$).

Развитие новых методов поиска растворителей и исследования фазовых диаграмм позволяет надеяться, что при выращивании кристаллов β - BaV_2O_4 из флюса, содержащего другие щелочные металлы, можно достичь улучшения качества и, соответственно, генерационных характеристик кристаллов. Тройная взаимная система $\text{Li, Ba // VO}_2, \text{F}$ объединяет оксидные и фторидные растворители. Её использование для выращивания кристаллов ВВО позволит снизить вязкость раствор–расплава.

Цели работы. Исследование фазовых равновесий в тройной взаимной системе $\text{Li, Ba // VO}_2, \text{F}$ и определение областей кристаллизации β - BaV_2O_4 . Поиск и оценка новых эффективных растворителей для выращивания кристаллов β - BaV_2O_4 из раствор–расплавов.

Для достижения поставленных целей были последовательно решены следующие основные задачи.

1. Изучить методами твердофазного синтеза и рентгенофазового анализа (РФА) химические процессы, проходящие в системах $\text{BaV}_2\text{O}_4 - \text{MF}$ ($\text{M} = \text{Li, Na}$,

К). Определить методом визуально–политермического анализа (ВПА) температуры первичной кристаллизации β - BaV_2O_4 и обнаруженных соединений ($\text{LiBa}_2\text{B}_5\text{O}_{10}$, LiBaF_3 , $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$, $\text{K}_6\text{Ba}_4\text{B}_8\text{O}_{19}$), кристаллизующихся в системах $\text{BaV}_2\text{O}_4 - \text{MF}$.

2. Исследовать фазовые равновесия в тройной взаимной системе $\text{Li, Ba // VO}_2, \text{F}$ и изучить пригодность системы для выращивания кристаллов β - BaV_2O_4 . Сопоставить результаты серии экспериментов по выращиванию кристаллов β - BaV_2O_4 в различных подсистемах тройной взаимной системы $\text{Li, Ba // VO}_2, \text{F}$.

3. Провести сравнительную оценку качества найденных растворителей и оптимизировать их состав для обеспечения максимального коэффициента выхода и высокого оптического качества кристаллов β - BaV_2O_4 .

4. Провести эксперименты по выращиванию фторидоборатов в четверной взаимной системе Li, Ba, B // O, F .

Фактический материал

В основу работы положены результаты экспериментов по исследованию фазовых равновесий в тройной взаимной системе $\text{Li, Ba // VO}_2, \text{F}$ и в системах $\text{BaV}_2\text{O}_4 - \text{MF}$ ($\text{M} = \text{Li, Na, K}$), выполненные лично (а также при участии) автором в лаборатории роста кристаллов ИГМ СО РАН в 2009 – 2015 гг.

Проведено более 550 экспериментов, из которых около 340 – методом твердофазного синтеза, около 40 – методом визуально–политермического анализа и около 130 – по выращиванию спонтанных кристаллов на платиновую петлю. Расшифровано около 450 рентгенограмм, которые включают соединения, выращенные на платиновую петлю, а также фазы и смеси фаз, полученные методом твердофазного синтеза. Для построения фазовых диаграмм $\text{BaV}_2\text{O}_4 - \text{LiF}$, $\text{BaV}_2\text{O}_4 - \text{LiBaF}_3$ и $\text{BaV}_2\text{O}_4 - \text{LiBaVO}_3$ проведены эксперименты методом дифференциального термического анализа и расшифровано около 40 термограмм.

Проведен 31 эксперимент по выращиванию объемных кристаллов β - BaB_2O_4 в тройной взаимной системе $\text{Li, Ba // VO}_2, \text{F}$.

Защищаемые положения

1. Системы $\text{BaB}_2\text{O}_4 - \text{MF}$ ($\text{M} = \text{Li, Na, K}$) не являются квазибинарными. Интервалы кристаллизации β - BaB_2O_4 составляют 65 – 50 мол. % BaB_2O_4 , 70 – 52.5 мол. % BaB_2O_4 , 65 – 50 мол. % BaB_2O_4 для систем $\text{BaB}_2\text{O}_4 - (\text{LiF})_2$, $\text{BaB}_2\text{O}_4 - \text{NaF}$, $\text{BaB}_2\text{O}_4 - \text{KF}$, соответственно. В тройной системе $\text{BaB}_2\text{O}_4 - \text{BaO} - \text{BaF}_2$ впервые выращены кристаллы фазы $\text{Ba}_3(\text{VO}_3)_{2-x}\text{F}_{3x}$ и расшифрована их структура (ромб. с., $Pbam$, $a = 13.60119(16) \text{ \AA}$, $b = 13.65014(16) \text{ \AA}$, $c = 14.87279(15) \text{ \AA}$, $Z = 4$).

2. В тройной взаимной системе $\text{Li, Ba // VO}_2, \text{F}$ поверхность ликвидуса состоит из полей первичной кристаллизации шести соединений: BaB_2O_4 , BaF_2 , LiBaF_3 , LiF , LiVO_2 , $\text{LiBa}_2\text{B}_5\text{O}_{10}$, разделенных кривыми совместной кристаллизации и четырьмя инвариантными точками.

3. Тройная взаимная система $\text{Li, Ba // VO}_2, \text{F}$ перспективна для выращивания кристаллов бората бария (β - BaB_2O_4). Экспериментально установлено, что в системах $\text{BaB}_2\text{O}_4 - \text{LiF}$ (7.44 г/кг·°C), $\text{BaB}_2\text{O}_4 - (83.5 \text{ LiF} - 16.5 \text{ BaF}_2)$ (5.55 г/кг·°C) и $\text{BaB}_2\text{O}_4 - \text{LiBaF}_3$ (4.58 г/кг·°C) от первого ко второму ростовому циклу происходит уменьшение коэффициента выхода кристаллов β - BaB_2O_4 . Из числа изученных растворителей лучшим является LiF , тогда как добавка BaF_2 вызывает деградацию раствор–расплава. Преимущество растворителя LiF (7.44 г/кг·°C) перед NaF (2.76 г/кг·°C) состоит в более высоком коэффициенте выхода кристаллов β - BaB_2O_4 .

Научная новизна и практическая значимость

1. Изучены химические процессы и фазовые равновесия в системах $\text{BaB}_2\text{O}_4 - \text{MF}$ ($\text{M} = \text{Li, Na, K}$). Построены кривые ликвидуса этих разрезов. Область первичной кристаллизации β - BaB_2O_4 в системе $\text{BaB}_2\text{O}_4 - (\text{LiF})_2$ лежит в

интервале 65 – 50 мол. % BaV_2O_4 ; в системе $\text{BaV}_2\text{O}_4 - \text{NaF}$ – 70 – 52.5 мол. % BaV_2O_4 ; в системе $\text{BaV}_2\text{O}_4 - \text{KF}$ – 65 – 50 мол. % BaV_2O_4 .

2. Проведено изучение фазообразования в тройной взаимной системе $\text{Li, Ba // VO}_2, \text{F}$ методами твердофазного синтеза, спонтанной кристаллизации на платиновую петлю, модифицированным методом ВПА и РФА. Показана ее перспективность для выращивания крупных кристаллов $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$ (размером до 93 мм в диаметре и 34 мм в высоту, весом 520 г).

3. Детально изучено фазообразование в системах $\text{BaV}_2\text{O}_4 - \text{LiBaF}_3$ и $\text{BaV}_2\text{O}_4 - \text{LiBaVO}_3$. Установлено, что концентрационный интервал 70–55 мол. % BaV_2O_4 и 65–55 мол. % BaV_2O_4 отвечает областям первичной кристаллизации $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$ в системах $\text{BaV}_2\text{O}_4 - \text{LiBaF}_3$ и $\text{BaV}_2\text{O}_4 - \text{LiBaVO}_3$, соответственно. Доказано, что разрез $\text{BaV}_2\text{O}_4 - \text{LiF}$, благодаря высокому коэффициенту выхода кристаллов ВВО, пригоден для их выращивания, несмотря на узкий температурный интервал кристаллизации $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$.

4. Экспериментально определены температуры первичной кристаллизации $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$ в системах $\text{BaV}_2\text{O}_4 - \text{LiF}$, $\text{BaV}_2\text{O}_4 - \text{LiBaF}_3$ и $\text{BaV}_2\text{O}_4 - \text{LiBaVO}_3$. В перечисленных системах успешно проведены опыты по выращиванию спонтанных кристаллов на платиновую петлю: $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$, BaF_2 , LiBaF_3 , LiVO_2 , $\text{LiBa}_2\text{V}_5\text{O}_{10}$, LiBaVO_3 .

5. Подробное исследование тройной взаимной системы Li, Ba // VO, F позволило далее перейти к изучению четверной взаимной системы Li, Ba, V // O, F , в которой была определена область первичной кристаллизации нового перспективного фторидобората лития–бария $\text{LiBa}_{12}(\text{VO}_3)_7\text{F}_4$. Этот кристалл характеризуется наличием эффекта дихроизма (избирательного поглощения) в видимой области спектра.

Апробация результатов исследования

Основные результаты исследований, изложенные в диссертации, были представлены автором и обсуждались на научных конференциях.

1. 5th European Workshop on Piezoelectric Materials (16–18.07.2008, France).
2. Минералы: строение, свойства, методы исследования (г. Миасс, 16–20 марта 2009 г.).
3. Студент и научно–технический прогресс. Международная научная студенческая конференция (г. Новосибирск, 11–15 апреля 2009 г.).
4. Минералы: строение, свойства, методы исследования (г. Миасс, 23–26 марта 2010 г.).
5. The 16th International Conference on Crystal Growth (ICCG–16). 8–13.08.2010, Beijing, China.
6. 17th International Conference on Crystal Growth and epitaxy. August 11–16, 2013, Warsaw, Poland.
7. III International Conference Crystallogenesi and mineralogy. September 27 – October 1, 2013, Novosibirsk, Russia.
8. 6th International workshop on crystal growth technology. June 15–19, 2014, Berlin, Germany.
9. XVII Всероссийское совещание по экспериментальной минералогии (г. Новосибирск, 7–9 сентября 2015 г.).

Личное участие автора в получении результатов

Основу диссертации составляют исследования, проведенные в период с 2009 по 2015 гг.

Лично автору принадлежит литературный анализ и обоснование выбора объектов исследования. На основании проведенных исследований по совокупности методов ДТА, ВПА и твердофазного синтеза автором детально изучено фазообразование в тройной взаимной системе Li, Ba // VO₂, F и показана ее перспективность для выращивания кристаллов бората бария. Расшифровка термограмм и построение фазовых диаграмм проводились совместно с профессором П.П. Федоровым (ИОФ РАН, г. Москва, Россия). Поиск новых растворителей и эксперименты по выращиванию кристаллов β-BaV₂O₄ в тройной

взаимной системе Li, Ba // VO₂, F проведены лично автором или при его непосредственном участии совместно с д.т.н. А. Е. Кохом.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы из 134 наименований. Объем диссертации составляет 129 страниц, в том числе 58 рисунков и 16 таблиц.

Благодарности

Автор выражает глубокую признательность и благодарность научному руководителю – заведующему лабораторией роста кристаллов №447 ИГМ СО РАН д.т.н. А.Е. Коху за руководство и помощь в работе над диссертацией, профессору П.П. Федорову за обсуждение планов и результатов исследований, неоценимую помощь в построении фазовых диаграмм, д.г.–м.н. Т.Б. Беккер за обсуждение работы и ценные советы, ведущему технологу Н.Г. Кононовой и Д.А. Коху за оказанную помощь в проведении исследований и ростовых экспериментов, коллективу специалистов по рентгеноструктурному анализу В.В. Баакину, Ю.В. Сереткину, С.В. Рашенко за плодотворное сотрудничество в области кристаллохимических исследований, к.х.н. В.С. Шевченко за полезные консультации и внимательное отношение к тексту работы, к.г.–м.н. К.А. Коху за дискуссии и советы, Д.А. Нагорскому, В.Е. Коху, В.А. Влезко, А.С. Вакуленко за создание необходимой аппаратурной базы для проведения экспериментов, Г.М. Рогатых за оказанную помощь при выполнении синтезов, а также всем сотрудникам лаборатории №447 за неоценимую помощь в работе.

Искреннюю благодарность автор выражает д.г.–м.н. Ю.Н. Пальянову, д.г.–м.н. Э.В. Сокол, д.г.–м.н. А.И. Чепурову, д.т.н. Л.И. Исаенко, д.г.–м.н. Е.Ф. Синяковой и д.г.–м.н. А.В. Корсакову за прочтение диссертации, и многочисленные полезные советы, которые были учтены при ее доработке.

Публикации

Материалы диссертации опубликованы в 5 статьях в рецензируемых журналах по перечню ВАК, 7 публикаций, включенные в материалы научных мероприятий, одна заявка на изобретение находится на рассмотрении.

Работа финансово поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований № 14-02-31130.

ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР КРИСТАЛЛОГЕНЕЗИСА БОРАТОВ, ИХ СВОЙСТВ И УСЛОВИЙ ВЫРАЩИВАНИЯ

Нелинейно–оптическое преобразование частоты лазерного излучения в нецентросимметричных кристаллах широко используется при создании разнообразных оптических устройств современной лазерной физики и квантовой электроники (Рез и др., 1989; Nikogosyan, 2005). Кроме того, нецентросимметричные кристаллы обладают пьезоэлектрическими и электрооптическими свойствами. При этом конкретная область использования кристаллов зависит от совокупности их физических свойств. Например, ряд центросимметричных кристаллов нашел применение в оптике в качестве поляризаторов, оптических фильтров и т.д. (Маноменова, 2016). Поэтому в материаловедении и в оптоэлектронике постоянно идет поиск кристаллов, обладающих заданным набором требуемых свойств, которые позволяют создавать высокоэффективные приборы для прикладной оптики (Kidyarov, Makukha, 2016). В настоящее время перспективными материалами для нелинейной оптики видимого и ультрафиолетового (УФ) диапазона являются кристаллы боратов щелочноземельных и щелочных металлов. Это обусловлено их высокой прозрачностью в УФ–области спектра, умеренной нелинейно–оптической восприимчивостью и наиболее высоким порогом оптического повреждения. Специфической особенностью боратных расплавов является их высокая вязкость и легкая склонность к стеклообразованию, чем объясняются трудности выращивания совершенных кристаллов по сравнению с другими оксидами (Bengisu, 2016). Тем не менее, за последнюю четверть XX века было синтезировано большое число новых нелинейно–оптических кристаллов, принадлежащих к семейству боратов, таких как LiB_3O_5 (LBO) (Chen et al., 1989), $\text{KBe}_2\text{VO}_3\text{F}_2$ (KBBF) (Chen et al., 1996), $\text{Sr}_2\text{Be}_2\text{B}_2\text{O}_7$ (SBBO) (Chen et al., 1995), $\text{LiCsB}_6\text{O}_{10}$ (CLBO) (Mori et al., 1995), $\text{Ba}_2\text{Be}_2\text{B}_2\text{O}_7$ (ТВО) и $\text{K}_2\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$ (КАВО) (Ye et al., 1998), BiBO_3 (BIBO) (Becker et al., 1999) и другие.

Особенный интерес к боратам возник в 80-е годы, когда были выращены первые нелинейно-оптические кристаллы низкотемпературной модификации бората бария $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$. Кристаллы $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$, обладая высокими нелинейно-оптическими характеристиками, широкой областью прозрачности от 0.19 до 3.5 мкм и высокой лучевой стойкостью, и поэтому сразу же нашли широкое применение в лазерном приборостроении. Однако, совершенные монокристаллы $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ вырастить весьма трудно из-за наличия фазового перехода в высокотемпературную модификацию $\alpha\text{-BaB}_2\text{O}_4$, а также в связи со значительной анизотропией скоростей их роста из расплава. Температура плавления бората бария составляет 1095 °С, а температура $\alpha \rightarrow \beta$ перехода – 925 °С. Поэтому, основным методом выращивания кристаллов $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ является раствор-расплавная кристаллизация с использованием методики разращивания затравочного кристалла в приповерхностном слое расплава (top-seeded solution growth) (Feigelson, 1986; Кох, 2002; Фёдоров, 2002; Bekker et al., 2005). Следовательно, выбор состава раствор-расплава является ключевым фактором при разработке режимов выращивания монокристаллов $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$.

Перед тем как перейти к анализу состава и свойств синтетических борсодержащих соединений, кратко рассмотрим ключевые кристаллохимические особенности природных соединений бора.

1.1. Общие сведения о кристаллохимии боратов

Бор является первым и самым легким элементом третьей группы периодической системы элементов Д. И. Менделеева, атомный номер 5. Атомный вес 10.82. В природе известны два изотопа бора с массовыми числами 10 и 11. Бор является типичным литофильным элементом. Отношение радиуса катиона B^{3+} ($R_{\text{B}^{3+}} = 0.2 \text{ \AA}$) и анионов кислорода и фтора ($R_{\text{O}^{2-}} = 1.32$, $R_{\text{F}^-} = 1.33$) = 0.2:1.33 = 0.15 указывает на то, что каждый атом бора может быть координирован тремя атомами кислорода или фтора (BORON, 1996, Филатов, 1990; Бубнова, Филатов, 2008).

В 30–е годы прошлого столетия была заложена основа современной кристаллохимии боратов. Первыми были расшифрованы структуры $\text{Be}_2\text{VO}_3(\text{OH})$ (Zachariasen, 1931), ScVO_3 и YVO_3 (Goldschmidt, Hauptmann, 1932), в которых установлены изолированные треугольные группировки $(\text{BO}_3)^{3-}$ со средним расстоянием $\text{B}-\text{O}=1,37 \text{ \AA}$. Затем в соединении CaB_2O_4 были выявлены бесконечные цепи из треугольников (Zachariasen, Ziegler, 1934) и кольца из трех треугольников, названные в последствие бороксольными в KVO_2 (Zachariasen, 1937) и NaVO_2 (Fang, 1938). Затем в структурах боратов было выявлено одновременное присутствие треугольников и тетраэдров, а также показано, что в тетраэдрах расстояния $\text{B}-\text{O}=1,47 \text{ \AA}$ – длиннее, чем в треугольниках (Zachariasen, 1938; Filatov, Vubnova, 2000). В дальнейшем были обнаружены изолированные группы из двух треугольников (Takeuchi, 1952). Для кислородных соединений бора установлено, что в основе их структуры также лежат плоские равносторонние треугольники $(\text{BO}_3)^{3-}$ (White et al., 1957), которые могут соединяться между собой подобно кремнекислородным тетраэдрам, образовывать сетки, цепи и кольца (рис. 1.1).

Координация бора. Бор образует три компланарные или четыре тетраэдрические связи, т. е. может находиться в двух типах координационных полиэдров: в треугольниках $(\text{BO}_3)^{3-}$ или в тетраэдрах $(\text{BO}_4)^{5-}$. Атомы бора также могут координировать (ОН–группы).

Плоская тригональная анионная группа $(\text{BO}_3)^{3-}$. Ось третьего порядка проходит через атом бора, координированный тремя атомами кислорода. Примерами природных минералов, в структурах которых присутствуют изолированные треугольники $(\text{BO}_3)^{3-}$ являются людвигит $((\text{Mg},\text{Fe})_2\text{Fe}^{3+}[\text{BO}_3]\text{O}_2$, ромб. с.), котоит $(\text{Mg}_3[\text{BO}_3]_2$, ромб. с.), суанит $(\text{Mg}_2[\text{B}_2\text{O}_5]$, мон. с.), а также синтетические кристаллы BaMBO_3F , $\text{M} = \text{Zn}, \text{Mg}, \text{Ca}$ (Li, Chen, 2010; Zhao et al., 2011).

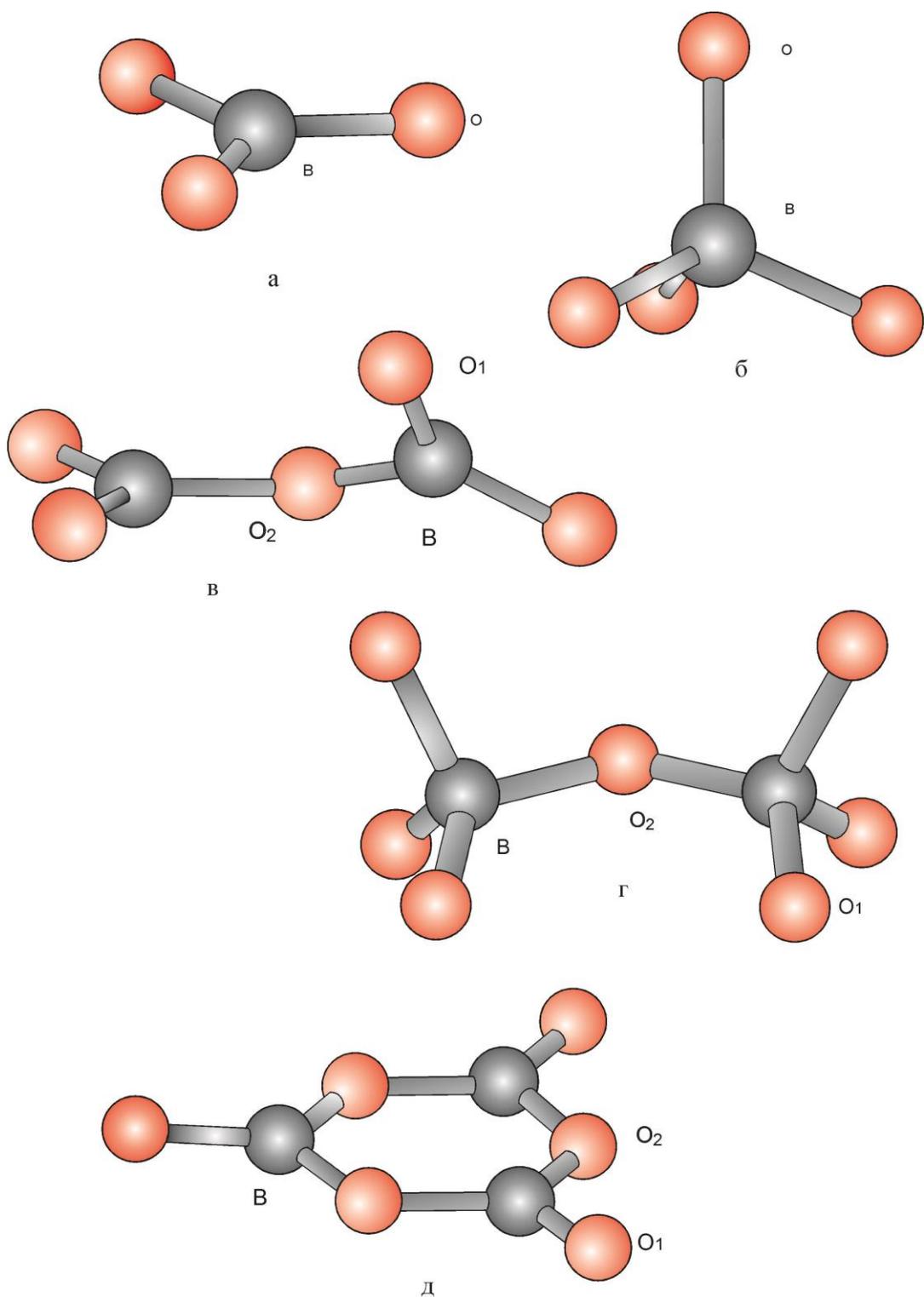


Рис. 1.1. Анионные группы кристаллов боратов: (а) плоская тригональная $(\text{BO}_3)^{3-}$, (б) тетрагональная $(\text{BO}_4)^{5-}$, (в) дитригональная $(\text{B}_2\text{O}_5)^{4-}$, (г) дитетрагональная $(\text{B}_2\text{O}_7)^{8-}$, (д) плоская кольцевая $(\text{B}_3\text{O}_6)^{3-}$. Атомы бора и кислорода показаны серым и оранжевым цветом, соответственно (Chen et al., 2012).

Примерами нелинейно–оптических кристаллов с изолированной $(\text{BO}_3)^{3-}$ группировкой являются синтетические соединения $\text{RAl}_3(\text{BO}_3)_4$, где R – Y, редкие земли (соединения, изоструктурные природному минералу хантиту ($\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$, триг. с.) (Leonyuk, Filimonov, 1974; Leonyuk et al., 2005; Беккер, 2015). К этой группе также относят кристаллы двойных фтор–боратов семейства BABF ($\text{BaAlBO}_3\text{F}_2$) (Zhou et al., 2009), KBBF ($\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$) (Chen et al., 1995), KABO ($\text{K}_2\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$) и BABO ($\text{BaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$) (Ye, 1998).

Тетрагональная анионная группа $(\text{BO}_4)^{5-}$ представлена двумя главными конфигурациями: $(\text{BO}_4)^{5-}$ и $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$. Примерами природных минералов, в структурах которых присутствуют $(\text{BO}_4)^{5-}$ –тетраэдры являются фроловит ($\text{Ca}[\text{B}(\text{OH})_4]_2$, трикл. с.), бандилит ($\text{Cu}[\text{B}(\text{OH})_4]\text{Cl}$, тетр. с.), бехиерит ($\text{Ta}[\text{BO}_4]$, тетр. с.) и др. Нелинейно–оптические соединения с тетрагональной анионной группой неизвестны.

Полиэдры $(\text{BO}_3)^{3-}$ и $(\text{BO}_4)^{5-}$ близки к правильным (равносторонним) (Penin, Touboul, Nowogrocki, 2003). В целом разброс длин ребер O–O в треугольниках составляет 2.08–2.52 Å при среднем значении 2.36 Å, а в тетраэдрах средняя длина O–O равна 2.70 Å. Разброс индивидуальных значений углов O–B–O в треугольниках (114–126°) и тетраэдрах (104–115°). Треугольники практически плоские.

Дитригональная анионная группа $(\text{B}_2\text{O}_5)^{4-}$ состоит из двух треугольников $(\text{BO}_3)^{3-}$. Кислород может частично замещаться OH^- группами с образованием $[\text{B}_2\text{O}_3(\text{OH})_2]^{2-}$ группы.

Дитетрагональная анионная группа $(\text{B}_2\text{O}_7)^{8-}$ состоит из двух тетраэдров, связанных через общий кислород. При замещении кислорода группами OH^- возможно образование аниона $[\text{B}_2\text{O}(\text{OH})_6]^{2-}$, присутствующего в соединении $\text{Ca}[\text{B}_2\text{O}(\text{OH})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Казанская и др., 1977), природным аналогом которого является минерал пентагидроборит.

Плоская кольцевая группа $(\text{B}_3\text{O}_6)^{3-}$ состоит из трех, связанных через общий кислород, треугольников $(\text{BO}_3)^{3-}$. Низкотемпературная модификация метабората бария $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ является солью ромбической модификации метаборной кислоты

α - HBO_2 , в структуре которых присутствуют изолированные $(\text{B}_3\text{O}_6)^{3-}$ кольца. β - BaB_2O_4 считается одним из самых востребованных нелинейно–оптических кристаллов видимого и УФ диапазона (Levin and McMurdie, 1949; Mighell et al., 1966; Hubner, 1969). Высокотемпературная кубическая модификация γ - HBO_2 соответствует минералу *метабориту* и имеет каркасную структуру. Природных аналогов *метаборатов* не обнаружено.

Также среди анионных групп кристаллов боратов выделяют *кольцевые группы* $(\text{B}_3\text{O}_7)^{5-}$ (LiB_3O_5 (LBO), CsB_3O_5 (CBO), $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ (CLBO)); $(\text{B}_3\text{O}_8)^{7-}$; $(\text{B}_3\text{O}_9)^{9-}$ (метаборит (γ - HBO_2)); *двойные кольцевые группы* $(\text{B}_5\text{O}_{10})^{5-}$ ($\text{KB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), $(\text{B}_4\text{O}_9)^{6-}$. Нелинейно–оптическая восприимчивость плоских анионных групп $(\text{B}_3\text{O}_6)^{3-}$ и $(\text{BO}_3)^{3-}$, в которых присутствуют сопряженные π -орбитали, существенно выше (приблизительно на порядок) нелинейно–оптической восприимчивости $(\text{BO}_4)^{5-}$ и $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ групп, в которых π -орбитали отсутствуют. Сравнивая две плоские группировки, необходимо учитывать электронную заселенность сопряженных π -орбиталей. В соответствии с расчетами заселенность π -орбиталей в $(\text{B}_3\text{O}_6)^{3-}$ группе выше, чем в $(\text{BO}_3)^{3-}$, следовательно, выше и нелинейно–оптическая восприимчивость (Chen et al., 2012).

Координация кислорода.

Одиарная и двойная координации кислорода атомами бора.

Кислород, координирующий атом бора, как правило, является либо мостиковым между двумя полиэдрами, либо концевым. Мостиковый атом кислорода координирован двумя атомами бора, при этом среднее возможное усилие связи B–O с каждым атомом бора равно 1, в случае концевого кислорода усилие связи превышает 1 (Урусов, Еремин, 2010). Результатом первых работ по кристаллохимии водных боратов (Christ, 1960) стало положение о том, что атом кислорода может быть координирован не более чем двумя атомами бора. Позже сам автор (Christ, Clark, 1977) пересмотрел это положение, после чего жёсткие ограничения на координационное число кислорода перестали накладываться.

Тройная координация кислорода атомами бора.

В 1966 г. Г.Б. Бокий и В.Б. Кравченко обнаружили и описали объединение трех борокислородных групп и пришли к заключению, что такая конденсация возможна в том случае, когда центральный атом кислорода связан с тремя атомами бора в тетраэдрической координации. Примерами являются несколько боратов: ноблеит ($\text{Ca}[\text{B}_6\text{O}_9(\text{OH})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, мон. с.) (Erd et al., 1961), танеллит ($\text{Sr}[\text{B}_6\text{O}_9(\text{OH})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, мон. с.) (Clark, 1963), аксаит ($\text{Mg}[\text{B}_6\text{O}_7(\text{OH})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ромб. с.) (Dal Negro et al., 1971), SrB_4O_7 (Perloff et al., 1966) и PbB_4O_7 (Perloff et al., 1966; Corker et al., 1996). В случае тройной координации кислорода бором среднее усилие химической связи O–B с каждым атомом бора равно 2/3.

Более углубленные исследования показали, что во многих природных соединениях бор находится в четверной (тетраэдрической) координации. Такая координация бора была доказана для боросиликата данбурита ($\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, ромб. с.) и борато–хлорида борацита ($\text{Mg}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$, ромб. с.) (Годовиков, 1983), в котором из семи атомов бора три находятся в правильных тетраэдрах, а остальные – в искаженных. Четверная координация бора также характерна для боросиликата кальция – датолита (HCaBSiO_5 , мон. с.) (Годовиков, 1983), типлеита ($2\text{NaCl} \cdot \text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, тетр. с.), бандилита ($\text{CuCl}_2 \cdot \text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, тетр. с.). В некоторых из них бор образует искаженные тетраэдры, где одна из кислородных вершин оказывается несколько более удаленной.

Согласно рентгеноструктурным исследованиям И. М. Румановой, проведенным в 1971 году значительная часть проанализированных боратов содержала изолированные треугольники, тетраэдры и сдвоенные полиэдры – пиро– или диортогруппы из двух треугольников или двух тетраэдров. Следующей по частоте встречаемости оказалась триборатная группа из двух тетраэдров и треугольника, встречающаяся в островных, цепочечных, слоистых и каркасных боратах.

Статистические данные по структурам более 300 безводных боратов (Леонюк Н. И., Леонюк Л. И., 1983) показали, что среди них наиболее часто встречаются изолированные треугольники (65 %), далее следуют каркасы из

борокислородных полиэдров, изолированные комплексы (пирогруппы из двух треугольников и кольца из трех тетраэдров), слои и цепочки. Наибольшим разнообразием обладают полианионные бораты щелочных и щелочноземельных металлов. Из борокислородных группировок в безводных боратах наиболее часто встречаются тетраборатная и триборатная группировки.

В структурах модификаций CaB_2O_4 с ростом давления увеличивается число тетраэдров $(\text{BO}_4)^{5-}$ по отношению к числу треугольников $(\text{BO}_3)^{3-}$ (Marezio et al., 1963; Шашкин и др., 1970). Структуру фазы низкого давления CaB_2O_4 (Marezio et al., 1963) формируют цепи из треугольников, тогда как структура высокобарической модификации включает цепи из триборатных колец, образованных конденсацией треугольника и двух тетраэдров. Эта фаза была обнаружена в природе и названа кальциборитом (ромб. с.) (Шашкин и др., 1970). Структура фазы высокого давления, синтезированной при 900°C и давлении 15 – 25 кбар, представляет собой каркас, состоящий из треугольников и тетраэдров.

Для борных стекол при высоких температурах характерно присутствие бора в координации 3, а при низких температурах – в координации 4. С этой перестройкой связана легкая выщелачиваемость бора и его присутствие в фумаролах и в водах областей распространения изверженных пород, лав и современных вулканов.

Во фторсодержащих минералах бор находится также в четверной координации, образуя соли борофтористоводородной кислоты HBF_4 – минералы авогадрит $(\text{KCsBF}_4, \text{ ромб. с.})$, ферручит $(\text{NaBF}_4, \text{ ромб. с.})$. При образовании комплексного иона $[\text{BF}_4]^-$ происходит некоторое сжатие аниона, за счет чего четверная координация бора приобретает большую устойчивость. Кроме того, оксид бора образует множество комплексных соединений, включая гидробораты, нитробораты, карбонатбораты, оксалатбораты, формиатбораты, тартратбораты, другие силикатобораты, и фторидобораты. К числу сложных полианионных соединений этого типа принадлежат многие минералы, в частности авогадрит $((\text{K,Cs})\text{BF}_4, \text{ ромб. с.})$, улесит $(\text{NaCa}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_6] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$,

трикл. с), бура ($\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, мон. с.), калиборит ($\text{KMg}_2\text{B}_{11}\text{O}_{19} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, мон. с.), ядарит ($\text{LiNaSiB}_3\text{O}_7(\text{OH})$, мон. с.) и др.

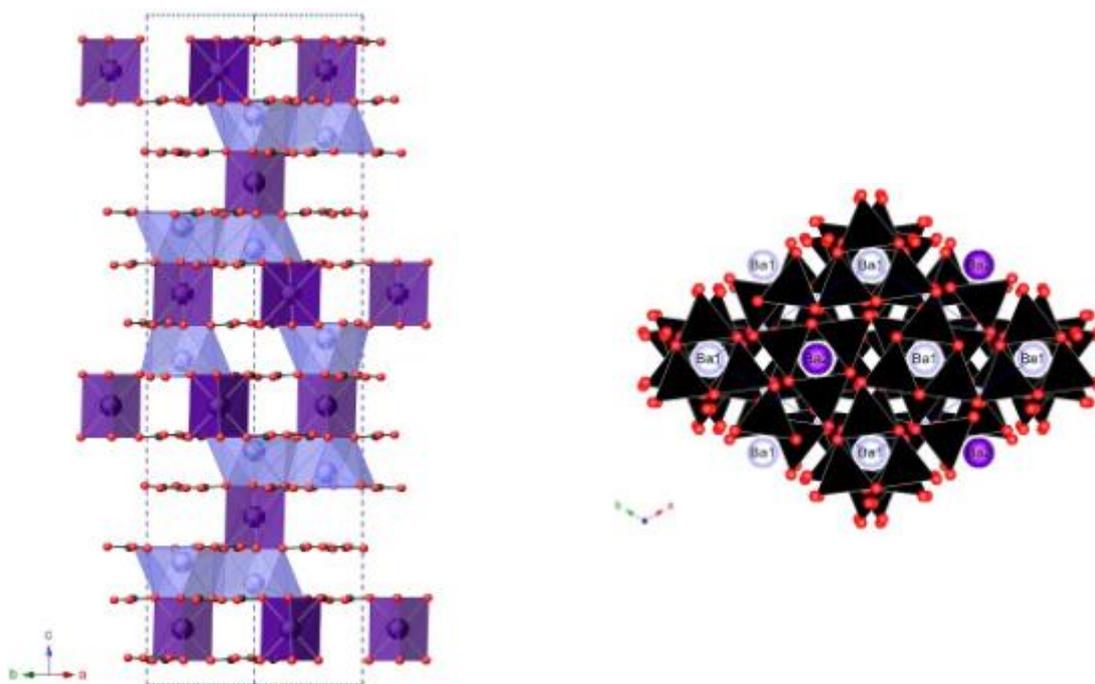
К настоящему времени, расшифрованы структуры около двухсот природных и тысячи синтетических боратов Главными минералообразующими катионами боратов являются: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , Mn^{2+} , тогда как Ba^{2+} не входит в их число. Тем не менее, исследование и уточнение структур минералов бора активно продолжается (Расцветаева и др., 1996, Беккер, 2015).

1.2. Низкотемпературная модификация бората бария β -BaV₂O₄

1.2.1. Полиморфные модификации BaV₂O₄ и их кристаллические структуры

Известны две полиморфные модификации BaV₂O₄: низкотемпературная нецентросимметричная β -форма и высокотемпературная центросимметричная α -форма, фазовый переход между которыми происходит при 925 °С. Кристаллическая структура α -BaV₂O₄ (структурная формула α -Ba₂(B₄O₈) расшифрована (Mighell, Perloff, 1966) и изображена на рисунке 1.2а (Беккер, 2015). Фаза характеризуется тригональной сингонией, пространственная группа $R\bar{3}c$ (структура кальцита), параметры элементарной ячейки, $a = 7.235(1) \text{ \AA}$, $c = 39.192(4) \text{ \AA}$, $Z = 18$.

В последние годы возник интерес к монокристаллам этой высокотемпературной центросимметричной α -модификации BaV₂O₄ (Soltsev et al., 2002). Эти кристаллы характеризуются высоким двулучепреломлением, широким диапазоном оптической прозрачности (190–3500 нм) и могут составить конкуренцию кристаллам кальцита, широко используемым в линейной оптике.



а

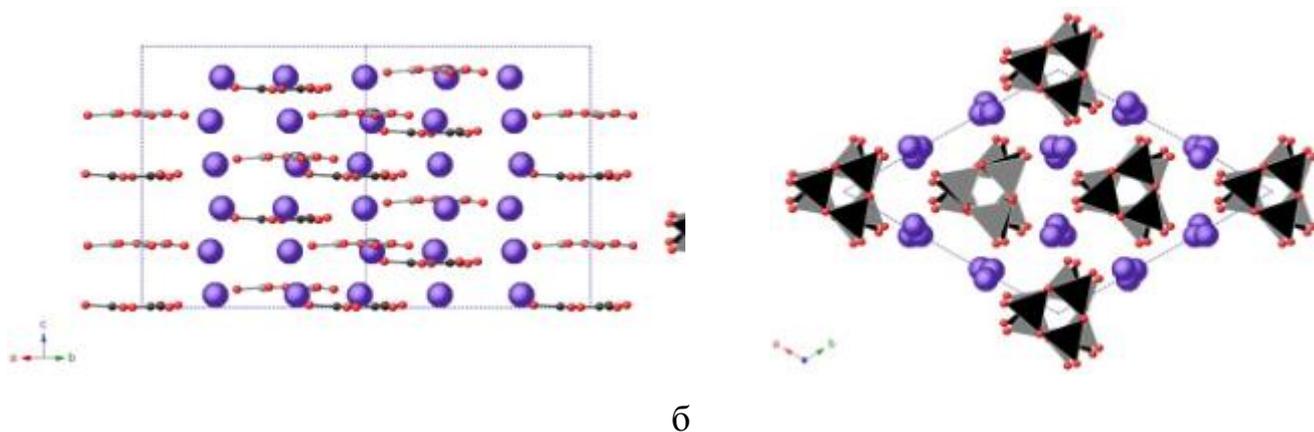


Рис. 1.2. Проекция кристаллических структур α - BaV_2O_4 (а) и β - BaV_2O_4 (б), построенные по данным (Mighell et al., 1966 и Ito et al., 1990), соответственно. Фиолетовым и красным цветом показаны атомы бария и кислорода, соответственно, черным и серым цветом показаны $(\text{VO}_3)^{3-}$ -треугольники.

Физические, химические и термические свойства α - и β -модификаций весьма близки. Однако, centrosymmetric α -фаза не проявляет нелинейных оптических свойств.

Симметрия монокристаллов β - BaV_2O_4 изначально была определена как моноклинная: пространственная группа $C2/c$, параметры элементарной ячейки: $a = 1.133 \text{ \AA}$, $b = 12.67 \text{ \AA}$, $c = 8.381 \text{ \AA}$, $\beta = 100.04^\circ$, $Z = 12$ (Hübner, 1969). Однако, позднее (Liebertz, Stahr, 1983) показали, что кристаллы β - BaV_2O_4 одноосные, тригональные и указали на ошибочный выбор элементарной ячейки, сделанный Хюбнером (Hübner, 1969). Данные выводы (Liebertz, Stahr, 1983) были вскоре подтверждены Фрелихом (Frohlich, 1984), расшифровавшим кристаллическую структуру β - BaV_2O_4 . Таким образом, повторное уточнение структуры β - BaV_2O_4 и исследование его свойств показало, что низкотемпературная модификация кристаллизуется в пространственной группе $R3c$, что отвечает планальному виду симметрии тригональной сингонии, параметры элементарной ячейки: $a = 12.519 \text{ \AA}$, $c = 12.723 \text{ \AA}$, $Z = 18$ (рис. 1.2б).

Структурное родство α - BaV_2O_4 и β - BaV_2O_4 очевидно: обе модификации обладают структурами слоистого типа и содержат почти плоские кольцевые боросильные группы $(\text{B}_3\text{O}_6)^{3-}$, расположенные перпендикулярно к оси третьего

порядка. Координация ионов бария в структурах α - и β -модификаций BaV_2O_4 различна. В α - BaV_2O_4 имеется два типа атомов бария (с КЧ = 6 и КЧ = 9). В β - BaV_2O_4 атомы Ва нерегулярным образом окружены восемью атомами кислорода, принадлежащим трем кольцевым боратным анионам, при этом расстояния $d(\text{Ba}-\text{O})$ значительно варьирует 2.613–3.025 Å. Порошковые рентгенограммы фаз α - BaV_2O_4 и β - BaV_2O_4 представлены на рисунке 1.3.

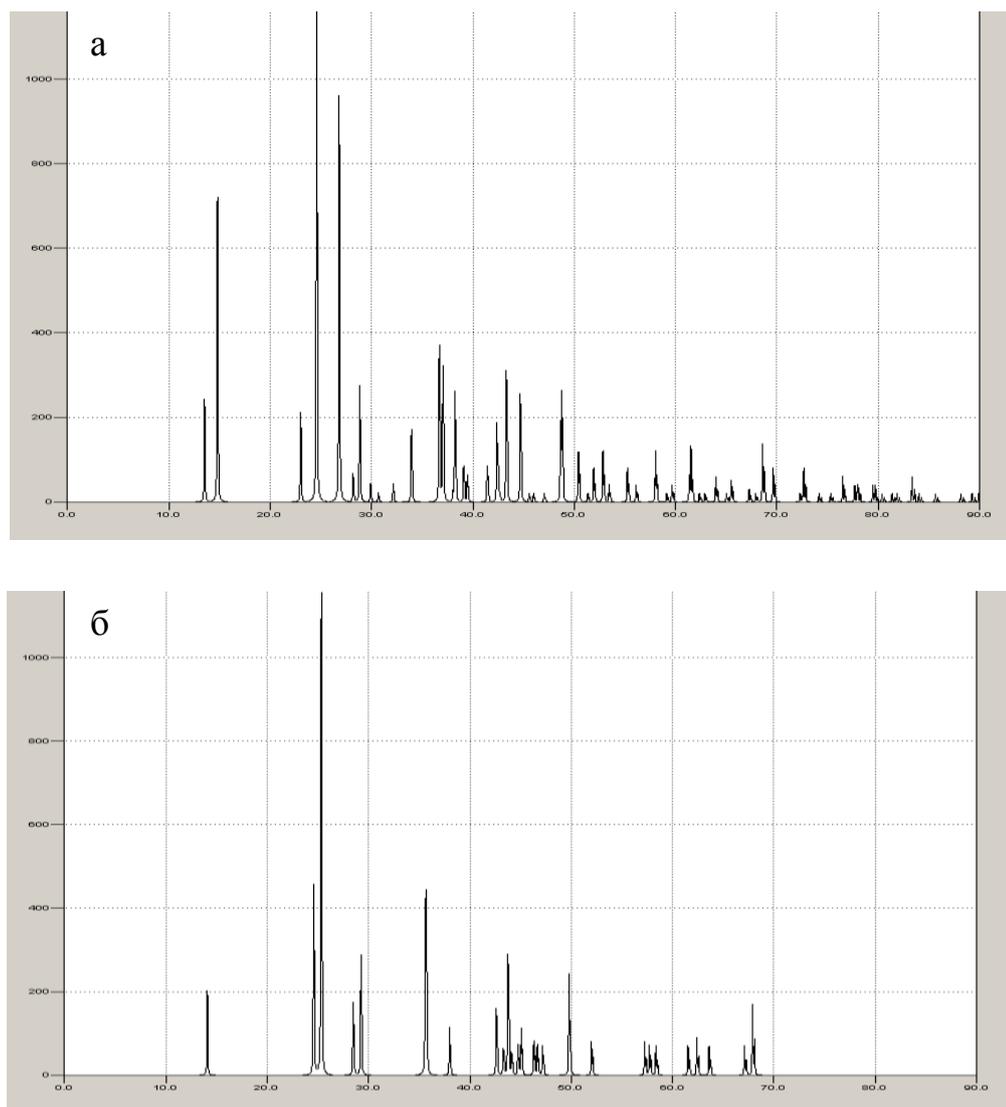


Рис. 1.3. Рентгенограммы порошков α - BaV_2O_4 (а) и β - BaV_2O_4 (б).

В связи с актуальностью изучения нелинейно-оптических свойств β - BaV_2O_4 представляет интерес природа химических связей в этом соединении (French et al., 1991; Cheng, Lu, 1997; Lin et al, 1999; Xue et al, 2000). В кольцевых анионах

$(\text{B}_3\text{O}_6)^{3-}$ бор, находящийся в состоянии sp^2 -гибридизации, образует σ -связи с атомами кислорода. Заполненные орбитали атомов кислорода и вакантные орбитали атомов бора в пределах колец взаимодействуют между собой, образуя π -связи. Положительно заряженные ионы Ba^{2+} и отрицательно заряженные группы $(\text{B}_3\text{O}_6)^{3-}$ взаимодействуют электростатически. Между электронейтральными слоями имеет место межмолекулярное взаимодействие. Отметим, что наличие оксидных π -связей в целом характерно для кристаллов: боратов, карбонатов и нитратов – солей кислородсодержащих кислот.

Помимо двух рассмотренных выше α - BaB_2O_4 и β - BaB_2O_4 полиморфных модификаций, в литературе имеются сведения еще об одной неустойчивой низкотемпературной модификации, $\text{T-BaB}_2\text{O}_4$ (Lehmann et al., 1967) или γ - BaB_2O_4 (Yamaguchi et al., 1980). ИК-спектроскопическое исследование γ - BaB_2O_4 показало, что в этой структуре присутствуют бесконечные анионные цепи тетраэдров $(\text{BO}_4)^{5-}$, связанные между собой вершинами (Федоров, Кох, Кононова, 2002).

1.2.2. Выращивание монокристаллов β - BaB_2O_4

Особенности кристаллизации расплавов β -ВВО определяют два основных способа выращивания монокристаллов β - BaB_2O_4 : (I) из собственного переохлажденного расплава в неравновесных условиях и (II) из раствора в расплаве при температуре ниже $\alpha \rightarrow \beta$ фазового перехода. Принципиальные схемы некоторых основных методов выращивания монокристаллов приведены на рисунке 1.4.

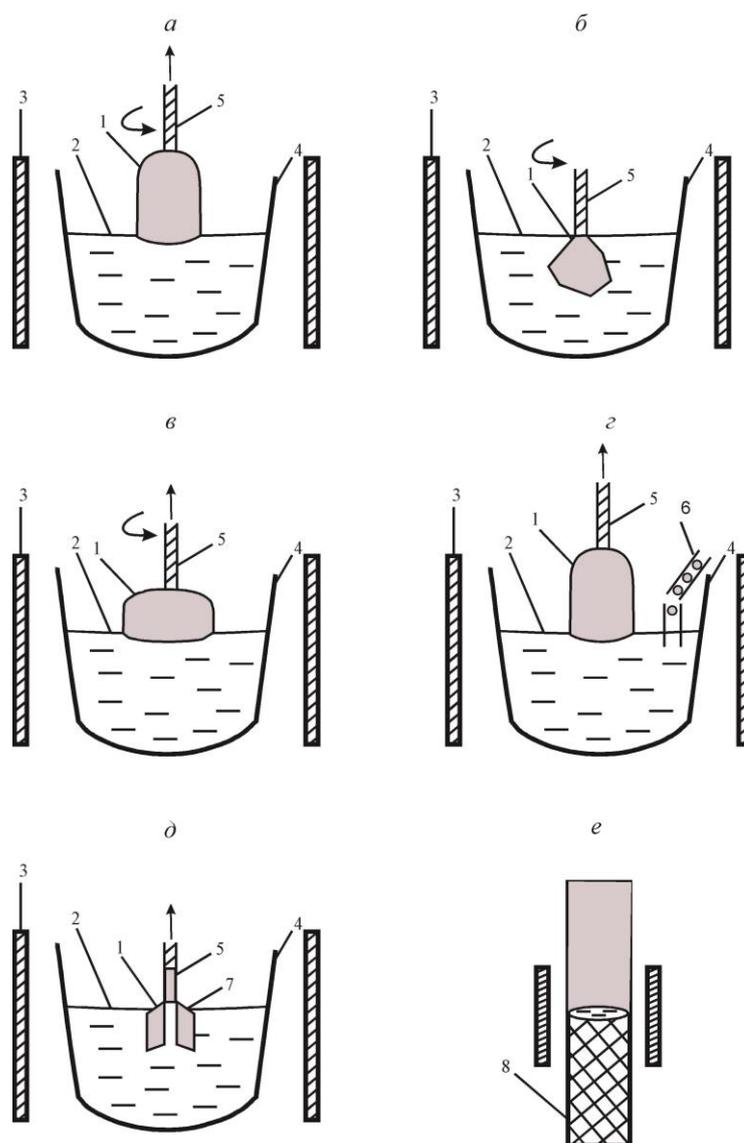


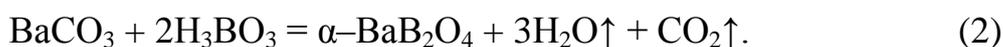
Рис. 1.4. Схемы, иллюстрирующие основные методы выращивания монокристаллов из расплава и из раствора в расплаве. *a* – метод Чохральского, $T = \text{const}$; *б* – метод Киропулоса (immersion-seeded solution growth, ISSG), T снижается; *в* – метод выращивания кристалла на затравку, вводимую сверху (top-seeded solution growth (TSSG)), T снижается; *г* – метод Чохральского с подпиткой расплава; *д* – метод Степанова, $T = \text{const}$; *е* – метод движущегося растворителя (метод зонной плавки).

1 – кристалл; *2* – расплав; *3* – нагреватель; *4* – тигель; *5* – затравка; *б* – подаваемая шихта; *7* – формообразователь; *8* – поликристалл (Федоров и др., 2002).

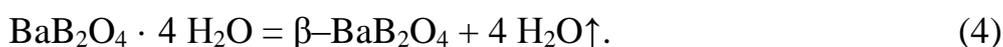
Выращивание монокристаллов из собственного расплава

Преимуществами методов получения монокристаллов β - BaV_2O_4 , основанных на выращивании их из собственного расплава, являются отсутствие загрязнения растущего кристалла флюсом и высокие скорости кристаллизации (на порядок превышающие скорости выращивания кристаллов из раствора в расплаве). Однако, в этом случае процессы кристаллизации осуществляются в неравновесных условиях, при высоких температурных градиентах, что приводит к механическим напряжениям в кристалле и к его растрескиванию (Itoh et al., 1990; Kouta et al., 1991). В итоге качество кристалла сильно зависит от способа подготовки исходных реактивов и условий проведения процесса. Широкого распространения данные методы пока не получили. Тем не менее, японская фирма «Oxide» анонсирует получение высококачественных кристаллов ВВО именно этим методом. Однако, публикаций о каких-либо деталях этой технологии нет.

Примечательно, что при использовании реактивов, приготовленных с использованием карбоната бария (реакции (1) и (2)), из расплава кристаллизовалась только α -модификация



При использовании реактивов, синтезированных с использованием хлорида бария (реакции (3) и (4)) наблюдалась прямая кристаллизация β -фазы



Согласно данным (Kozuki, Itoh, 1991), критическая температура, ниже которой осуществляется устойчивое выращивание кристаллов β - BaV_2O_4 из собственного расплава методом Чохральского, составляет 1050°C . Исходную шихту готовили из нитрата бария и оксида бора. Выращивание кристаллов β - BaV_2O_4 методом Чохральского проводили также (Kimura et al., 1996). Затравочный кристалл β - BaV_2O_4 нужной ориентации помещали в платиновую трубку диаметром 2 или 4 мм. Исходную шихту получали из карбоната бария.

Выращивание монокристаллов β -BaV₂O₄ из раствор–расплава

Основным методом выращивания кристаллов β -BaV₂O₄ является его рост из высокотемпературных растворов на затравку, вводимую сверху (TSSG – top-seeded solution growth). В русскоязычной литературе метод также называют *модифицированным методом Чохральского*.

В качестве растворителей были использованы многочисленные соединения: K₂O, K₂V₂O₄ (Wang, Huang, 1985), Li₂O (Jiang et al., 1986; Simonova et al., 2014), BaCl₂, Na₂V₂O₄ (Jiang et al., 1986), NaCl (Gualtieri, Chai, 1989; Huang, Liang, 1989; Быков и др., 1994), Na₂SO₄, CaF₂, SrO, SrV₂O₄ (Huang, Liang, 1989), KF, LiF, MgF₂ (Быков и др., 1994), BaF₂ (Jiang et al., 1986; Каплун и др., 1991), NaF (Быков и др., 1994; Roth, Perlov, 1996; Chen et al., 2003; Perlov et al., 2011), NaF–Na₂O (Oseledchik et al., 1993), Na₂O (Huang, Liang, 1981; Cheng et al., 1986; Feigelson et al., 1989; Nikolov, Peshev, 1992, 1995; Luginets et al., 1996; Wang et al., 2000; Kokh et al., 2000; Tsvetkov, Tyurikov, 2001; Tsvetkov et al., 2007; Федоров и др., 2002; Кох, 2002). Однако, для всех ранее исследованных растворителей были обнаружены определенные недостатки. Система с Li₂O в качестве растворителя (Jiang et al., 1986) характеризуется узкой областью кристаллизации β -BaV₂O₄, а в системе с CaF₂ равновесная область первичной кристаллизации β -BaV₂O₄ полностью отсутствует (Huang, Luang, 1989). В системе BaV₂O₄ – BaF₂ интервал кристаллизации β -BaV₂O₄ очень узок и составляет 35 °С по температуре и 4 мол. % по концентрации (Каплун и др., 1994). В случае использования BaCl₂ и BaF₂ протекает быстрый пирогидролит, в случае NaF – медленный. Добавки MgF₂ и BaF₂ не уменьшают вязкость раствор–расплава. Расплав с MgF₂ в качестве растворителя склонен к стеклообразованию (Быков и др., 1994). Использование KF в качестве растворителя обеспечивает кристаллизацию β -BaV₂O₄, но влечет за собой значительные изменения параметров элементарной ячейки β -BaV₂O₄, вследствие изоморфного замещения Ba²⁺ → K⁺ (Быков и др., 1994; Кох и др., 2002). Добавка свинецсодержащих соединений (Tang et al., 1985) способствует стабилизации α -модификации.

Подбор растворителя осуществляют на основе фазовых диаграмм состояния

соответствующих систем. Следовательно, их изучение является обязательным этапом в разработке новых методов выращивания кристаллов.

Система $\text{BaO} - \text{V}_2\text{O}_3$ методом термического анализа впервые была исследована W. Guertler в 1904 г. Позднее она была изучена методами отжига и закалки, рентгенофазового и термического анализов Левиным и Мак–Марди (Levin, McMurdie, 1949). В системе $\text{BaO} - \text{V}_2\text{O}_3$ авторами выявлено четыре конгруэнтно плавящихся соединения: $\text{BaO} \cdot 4\text{V}_2\text{O}_3$, $879 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$; $\text{BaO} \cdot 2\text{V}_2\text{O}_3$, $900 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$; $\text{BaO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3$, $1095 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$.; $3\text{BaO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3$, $1383 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$. Кроме высокотемпературной фазы $\alpha\text{-BaV}_2\text{O}_4$ была обнаружена и рентгеновски охарактеризована низкотемпературная фаза $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$. Уточненная фазовая диаграмма приведена в справочнике (Levin et al., 1964) (рис. 1.5). Центральная часть фазовой диаграммы $\text{BaO} - \text{V}_2\text{O}_3$ была повторно исследована Хюбнером (Hübner, 1969). В результате чего в системе были открыты три новых соединения: $2\text{BaO} \cdot 5\text{V}_2\text{O}_3$, $2\text{BaO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3$, $4\text{BaO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3$.

Как часть тройной взаимной системы $\text{Li, Ba} // \text{VO}_2, \text{F}$ диаграмма системы $\text{Li}_2\text{O} - \text{V}_2\text{O}_3$, опубликованная в справочнике Гмелина (Gmelin, Handbuch, 1975) (рис. 1.6). Фазовая диаграмма состояния системы $\text{Li}_2\text{O} - \text{V}_2\text{O}_3$ свидетельствует о наличии соединений $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_3$ и $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{V}_2\text{O}_3$, плавящихся конгруэнтно, и соединений $2\text{Li}_2\text{O} \cdot 5\text{V}_2\text{O}_3$, $\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{V}_2\text{O}_3$ и $\text{Li}_2\text{O} \cdot 4\text{V}_2\text{O}_3$, плавящихся инконгруэнтно (Каплун, Мешалкин, 1999). В работе (Sastry, Hummel, 1957) отмечены нижние температурные границы существования стабильных соединений $2\text{Li}_2\text{O} \cdot 5\text{V}_2\text{O}_3$ и $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$. Температуры перитектических превращений составляют 864 ± 2 и $834 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, соответственно.

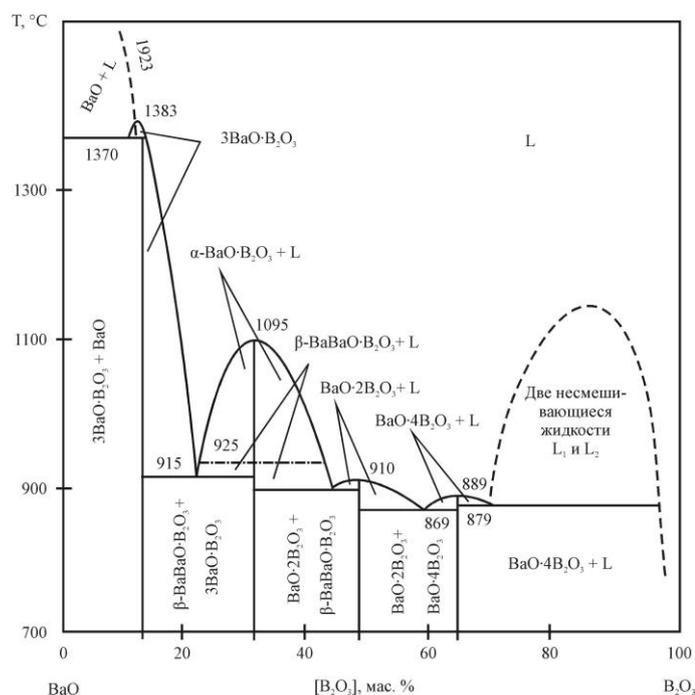


Рис. 1.5. Фазовая диаграмма системы BaO – B₂O₃ (Levin et al., 1964).

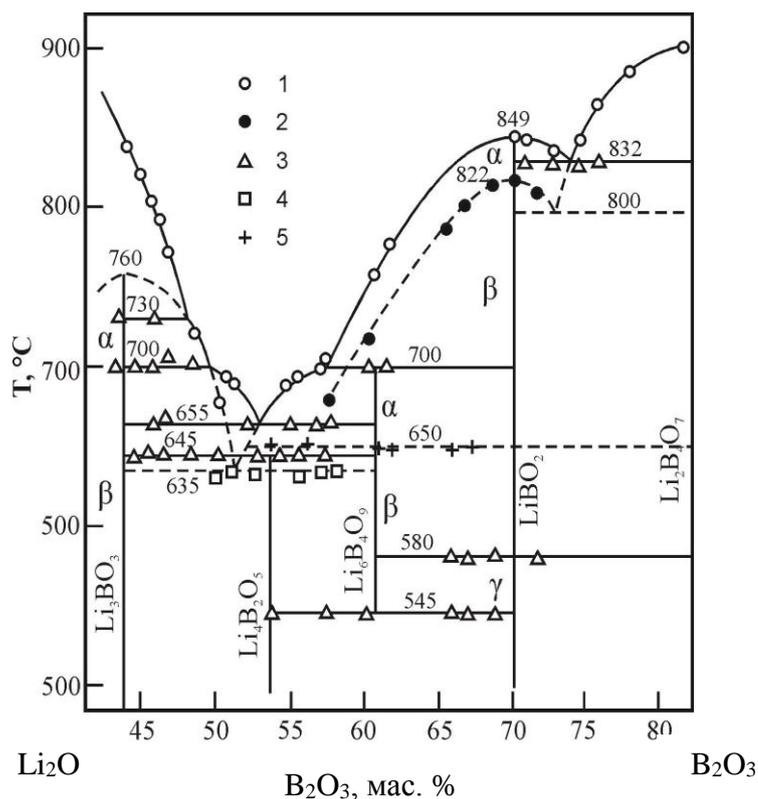


Рис. 1.6. Фазовая диаграмма системы Li₂O – B₂O₃. Данные, полученные: 1 – методом вибрационного фазового анализа (Каплун, Линьков, 1980; Каплун, Мешалкин, 1999), 2 – термического анализа, 3, 4, 5 – невариантные точки (Gmelin Handbuch, 1975).

В системе $\text{Li}_2\text{O} - \text{V}_2\text{O}_3$ выявлены соединения:

$\alpha\text{-V}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{Li}_2\text{O} = \alpha\text{-Li}_3\text{VO}_3$, метастабильное плавление при 760°C .

$\text{V}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{Li}_2\text{O} = \alpha\text{-Li}_4\text{V}_2\text{O}_5$ разлагается по перитектической реакции при 645°C .

Существование соединений $\beta\text{-Li}_3\text{VO}_3$ и $\beta\text{-Li}_6\text{V}_4\text{O}_9$ (ромбической и моноклинной модификаций, соответственно) было подвергнуто сомнению.

$\beta\text{-}2 \text{V}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{Li}_2\text{O} = \beta\text{-Li}_6\text{V}_4\text{O}_9$ – метастабильная фаза, образующаяся в результате эвтектической реакции между $\text{V}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{Li}_2\text{O}$ и $\gamma\text{-V}_2\text{O}_3 \cdot \text{Li}_2\text{O}$ при температуре 545°C .

$\alpha\text{-}2 \text{V}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{Li}_2\text{O} = \alpha\text{-Li}_6\text{V}_4\text{O}_9$ разлагается по перитектической реакции при 700°C .

$\gamma\text{-V}_2\text{O}_3 \cdot \text{Li}_2\text{O} = \gamma\text{-LiVO}_2$ (тетр. с.) – метастабильная фаза получается путем закалки $\alpha\text{-LiVO}_2$ при температуре ниже 400°C или при взаимодействии V_2O_3 и Li_2O_2 в молярном соотношении 1:1 при температуре 370°C и давлении 18 кбар. Энантиотропный переход из $\gamma\text{-V}_2\text{O}_3 \cdot \text{Li}_2\text{O}$ в $\beta\text{-V}_2\text{O}_3 \cdot \text{Li}_2\text{O}$ происходит при 580°C .

Соединение $\beta\text{-V}_2\text{O}_3 \cdot \text{Li}_2\text{O} = \beta\text{-LiVO}_2$ (мон. с.) содержит атомы бора в тройной и четверной координациях. $\beta\text{-LiVO}_2$ синтезируют из смеси $\text{V}_2\text{O}_3:\text{Li}_2\text{O} = 1:1$ при температуре 230°C и давлении 15 кбар.

Для соединения $\alpha\text{-V}_2\text{O}_3 \cdot \text{Li}_2\text{O} = \alpha\text{-LiVO}_2$ (мон. с.) температура конгруэнтного плавления составляет 849°C . $\alpha\text{-LiVO}_2$ получают путем сплавления H_3VO_3 и Li_2CO_3 в мольном соотношении 1:1 при температуре 650°C .

Фазовая диаграмма $\text{BaO} - \text{V}_2\text{O}_3 - \text{Li}_2\text{O}$ была впервые детально изучена (Song et al., 1991). Соединение $2\text{BaO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3$ на разрезе $\text{BaO} - \text{V}_2\text{O}_3$, указанное (Song et al., 1991), было позднее отвергнуто (Kokh et al., 2005). Также, следует отметить, что триангуляция в системе была проведена (Song et al., 1991) без учета присутствия соединения LiBaVO_3 , открытого позднее (Schlaeger et al., 1993). Таким образом, фазовая диаграмма $\text{BaO} - \text{V}_2\text{O}_3 - \text{Li}_2\text{O}$, построенная (Song et al., 1991) нуждалась в существенных дополнениях и корректировках, что и стало одной из задач данной работы.

Фазовая диаграмма $\text{LiF} - \text{B}_2\text{O}_3$ впервые была построена (Berul, Nikonova, 1966), а позднее изучена (Cherenkova, Danek, 1991). Из рисунка 1.7 следует, что построенные этими авторами диаграммы близки в области до 23 мол. % B_2O_3 . Однако, различны кривые ликвидуса LiF на этих диаграммах, очевидно, в связи с различными температурами плавления фторида лития (852°C в работе (Berul, Nikonova, 1966), 847°C в – (Cherenkova, Danek, 1991)). Разрыв смесимости наблюдается в области 5–23 мол. % B_2O_3 и захватывает область в интервале температур $836 - 862^\circ\text{C}$, что соответствует 14 мол. % B_2O_3 . В работе (Berul, Nikonova, 1966) была обозначена приблизительно та же температура (835°C), однако, область несмесимости показана не была. Следует отметить, что в работе (Cherenkova, Danek, 1991) горизонталь монотектического равновесия на рисунке 1.7 не доведена до ординаты соединения LiF , что является ошибкой.

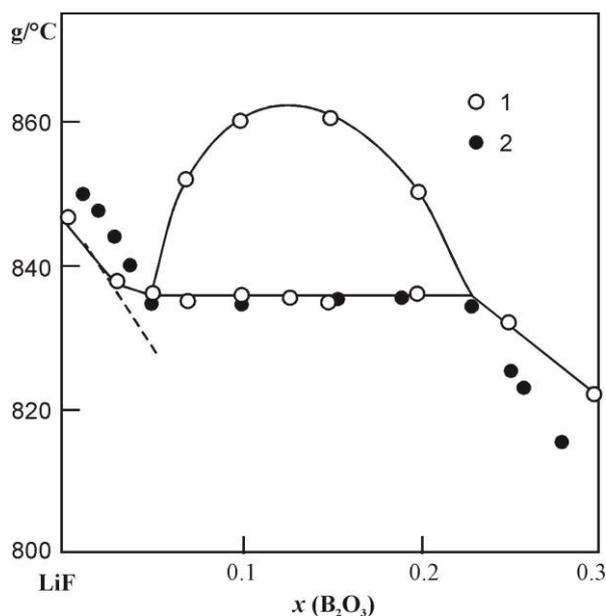


Рис. 1.7. Исследованная часть фазовой диаграммы $\text{LiF} - \text{B}_2\text{O}_3$.
1 – данные (Cherenkova, Danek, 1991), 2 – данные (Berul, Nikonova, 1966).

Плавление в системе $\text{LiF} - \text{BaF}_2$ было исследовано в работах (Бухалова и др., 1961), а соответствующие диаграммы представлены в справочнике (Диаграммы плавкости солевых систем. Тройные взаимные системы, 1976). Согласно этим данным в системе $\text{LiF} - \text{BaF}_2$ имеется инконгруэнтно плавящееся

соединение LiBaF_3 с температурой перетектической реакции 850°C . Двойная эвтектика соответствует температуре 765°C и концентрации BaF_2 – 16.5 мол. %. На рисунке 1.8 представлена фазовая диаграмма системы $\text{LiF} - \text{BaF}_2$ по данным (Агулянский, Бессонова, 1982). Авторами работы на диаграмме были обозначены одна эвтектика при 17.5 мол. % BaF_2 и температуре плавления $775 \pm 2^\circ\text{C}$ и одно химическое соединение LiBaF_3 , инконгруэнтно плавящееся при температуре 857°C .

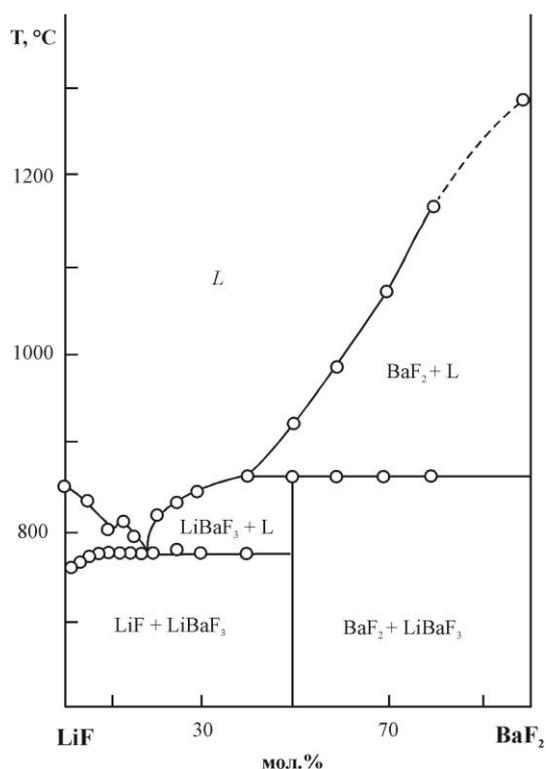


Рис. 1.8. Фазовая диаграмма системы $\text{LiF} - \text{BaF}_2$ (Агулянский, Бессонова, 1982).

Следует отметить, что эвтектика $L + \text{LiF} + \text{LiBaF}_3$ должна быть изображена горизонтальным отрезком, как неинвариантное равновесие. Кроме того, кривая ликвидуса LiF изображена немонотонной кривой, имеющей минимум и максимум. Для того, чтобы убедиться, что такой ход ликвидуса невозможен, достаточно поставить фигуративную точку под максимумом и провести коноды до пересечения с полем расплава. Получатся 2 сосуществующие жидкости разных

составов, что указывает на расслоение расплава, которое в данной системе не реализуется.

Система $\text{LiF} - \text{BaF}_2$ представляет интерес для выращивания кристаллов LiBaF_3 , которые, как беспримесные, так и активированные ионами редкоземельных металлов (например, Ce^{3+}), являются перспективными сцинтилляторами (Nikl et al., 1999). Беспримесные кристаллы LiBaF_3 рассматриваются как перспективные материалы для оптических элементов приборов, работающих в спектральной области вакуумного ультрафиолета, например, в технологическом процессе фотолитографии при производстве полупроводниковых приборов (Bensalah et al., 2001; Sato et al., 2004).

В работе (Быков и др., 1994) определены области кристаллизации $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ в системах с растворителями на основе фторидов некоторых щелочных металлов. При изучении тройной системы $\text{BaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{LiF}$ была обозначена узкая область кристаллизации бората бария, а на внутреннем разрезе $\text{BaB}_2\text{O}_4 - \text{LiF}$ отмечается формирование двойного бората $\text{LiBa}_2\text{B}_5\text{O}_{10}$. Подтверждено существование конгруэнтно плавящегося фторборатного соединения $\text{LiB}_2\text{O}_3\text{F}$ ($T_{\text{пл.}} = 840^\circ\text{C}$) в бинарной системе $\text{LiF} - \text{B}_2\text{O}_3$ (Verul, Nikonova, 1966). На рисунке 1.9 приведена фазовая диаграмма $\text{BaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{LiF}$ и отмечены фигуративные точки составов кристаллических фаз.

Тройная система $\text{BaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{NaF}$ оказалась перспективной для выращивания кристаллов $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ вследствие пониженной вязкости раствор–расплава и широкого температурного интервала кристаллизации (от 925 до 754°C) (рис. 1.10). Перловым с соавторами (Perlov et al., 2011) были проведены эксперименты по выращиванию объемных кристаллов бората бария из раствор–расплавов, составы которых расположены на линии $\text{BaB}_2\text{O}_4 - \text{NaF}$. В этой системе $\alpha\text{-BaB}_2\text{O}_4$ кристаллизуется при температуре выше 925°C .

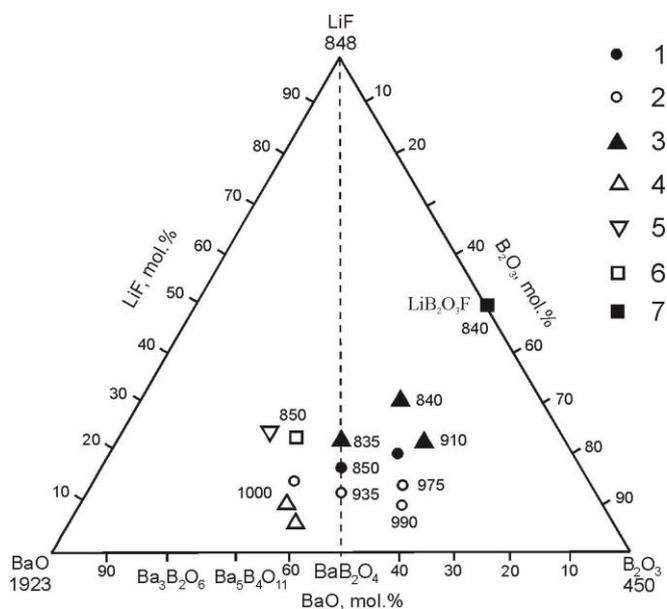


Рис. 1.9. Фазовая диаграмма BaO – B₂O₃ – LiF. 1 – β-BaB₂O₄, 2 – α-BaB₂O₄, 3 – LiBa₂B₅O₁₀, 4 – Ba₂B₂O₅, 5 – Li₆Ba₂B₄O₁₁, 6 – Ba₃B₂O₆ (Быков и др., 1994), 7 – LiB₂O₃F (Berul, Nikonova, 1966).

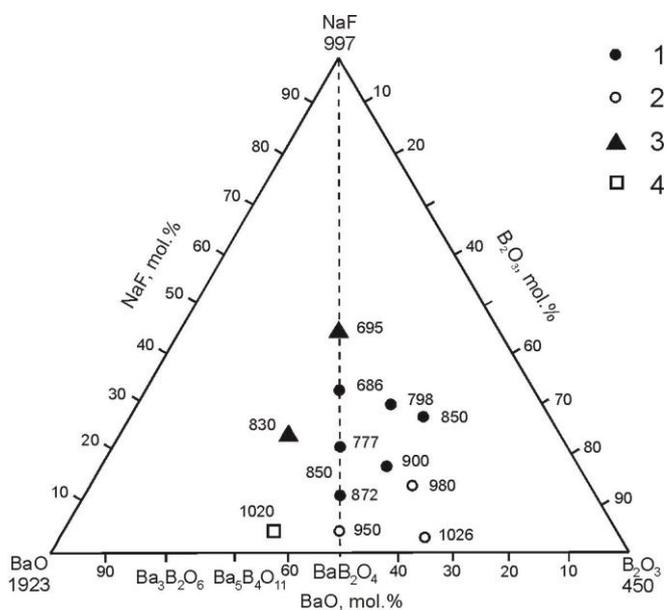


Рис. 1.10. Фазовая диаграмма BaO–B₂O₃–NaF. 1 – β-BaB₂O₄, 2 – α-BaB₂O₄, 3 – NaBaF₃, 4 – Ba₂B₂O₅ (Быков и др., 1994).

Быков и др. (1994 г) указали, что при отклонении соотношения BaO:B₂O₃ от стехиометрии 1:2 в сторону обогащения BaO кристаллизуется соединение

$Ba_2V_2O_5$. Однако, позднее в работе (Кох и др., 2005) было доказано, что образующая в этой системе фаза $Ba_5V_4O_{11}$ соответствует иной стехиометрии – $BaO:V_2O_3 = 2.5:1$. При росте содержания NaF кристаллизуется соединение $NaBaF_3$ (Быков и др., 1994). Данные работы (Бухалова и др., 1961) ставят под сомнение существование соединения $NaBaF_3$.

В связи с тем, что имеющиеся в литературе данные отрывочны, а не редко и противоречивы, необходимо было на современном уровне выполнить систематический анализ фазовых равновесий.

Интерес для исследования представляет тройная взаимная система $Li, Ba // VO_2, F$, объединяющая растворители $LiF, LiBaF_3$ и $LiBaVO_3$ и перспективная для выращивания нелинейно–оптических кристаллов низкотемпературной модификации бората бария $\beta-BaV_2O_4$.

Заключение к главе 1

На сегодняшний день именно боратные системы являются наиболее перспективными для создания новых оптических материалов УФ–диапазона, благодаря их уникальному сочетанию свойств, а также многообразию структурных мотивов боратов. Кристаллохимия оксидных соединений бора весьма разнообразна. Она обусловлена возможностью двойкой гибридизации атомов бора, sp^2 – и sp^3 –, влекущей за собой образование $(VO_3)^{3-}$ –треугольников и $(VO_4)^{5-}$ –тетраэдров. В соединениях $(VO_3)^{3-}$ – и $(VO_4)^{5-}$ –группы могут находиться как изолированно, так и полимеризоваться через мостиковые атомы кислорода, образуя островные, цепочечные, слоистые и каркасные структуры.

К настоящему моменту расшифрованы структуры около двухсот природных и тысячи синтетических боратов. Статистические данные по структурам более 300 безводных боратов показали, что среди их структурных мотивов наиболее часто встречаются изолированные треугольники (65 %), далее следуют каркасы из борокислородных полиэдров, изолированные комплексы (пирогруппы из двух треугольников и кольца из трех тетраэдров), слои и цепочки. Наибольшим

разнообразием обладают полианионные бораты щелочных и щелочноземельных металлов. Из борокислородных группировок в безводных боратах наиболее часто встречаются тетраборатная и триборатная группировки. В природе главными минералообразующими катионами бора являются: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , Mn^{2+} , тогда как Ba^{2+} , напротив, не входит в их число.

Борат бария ($\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$), один из главных объектов настоящей работы является солью ромбической модификации метаборной кислоты $\alpha\text{-HBO}_2$, в структуре которой присутствуют изолированные $(\text{B}_3\text{O}_6)^{3-}$ кольца. Известны две полиморфные модификации BaB_2O_4 : низкотемпературная нецентросимметричная β -форма и высокотемпературная центросимметричная α -форма. Вследствие фазового перехода при 925°C основным методом выращивания кристаллов $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ является раствор–расплавная кристаллизация с использованием методики разрачивания затравочного кристалла в приповерхностном слое раствор–расплава (TSSG – top-seeded solution growth).

Ключевым моментом, определяющим оптическое качество кристаллов, является выбор оптимального по своим свойствам растворителя. Подбор растворителя осуществляют на основе фазовых диаграмм состояния соответствующих систем. Следовательно, их изучение является обязательным этапом в разработке новых методов выращивания кристаллов.

Тщательный анализ литературных данных позволяет сделать вывод о том, что оптимальный растворитель для выращивания объемных кристаллов $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$, обеспечивающий высокий коэффициент выхода и оптическое качество кристаллов, к настоящему времени не найден.

Интерес для исследования представляет тройная взаимная система $\text{Li, Ba // BO}_2, \text{F}$, объединяющая растворители LiF , LiBaF_3 и LiBaBO_3 и перспективная для выращивания нелинейно–оптических кристаллов низкотемпературной модификации бората бария $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$. Её изучению и посвящена настоящая работа.

ГЛАВА 2. ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Исследование фазовых равновесий в тройной взаимной системе $\text{Li, Ba // VO}_2, \text{F}$ и в системах $\text{BaB}_2\text{O}_4 - \text{MF}$.

Исследование химических процессов и фазовых равновесий в исследуемых системах проводили модифицированным методом ВПА, методами спонтанной кристаллизации расплава на платиновую петлю, твердофазного синтеза, РФА и ДТА. В качестве исходных веществ использовали NaF , LiF , KF , BaF_2 , Li_2CO_3 , BaCO_3 , H_3BO_3 марок «о.с.ч.» и синтезированный BaB_2O_4 .

Модифицированный метод ВПА позволяет достоверно определять температуру фазовых превращений для вязких систем, склонных к переохлаждению и стеклообразованию, а также для непрозрачных раствор–расплавных сред (Кононова и др., 2004). В настоящей работе эксперименты проводили в прецизионной нагревательной печи, обладающей высокой симметрией и стабильностью теплового поля (± 0.1 °С, регулятор температуры Eurotherm 2604). Раствор–расплав в количестве 20 г готовили в платиновом тигле диаметром 40 мм, постепенно повышая температуру до полного расплавления загрузки. Наблюдение за состоянием расплава проводили через кварцевое стекло, расположенное на верхней крышке печи. Расплав перегревали и выдерживали несколько часов для гомогенизации. На каждой температурной ступени после выдержки (3–4 ч) касались поверхности расплава платиновым стержнем, вызывая его кристаллизацию при достижении линии ликвидуса и снимая тем самым переохлаждение. Температуру в печи снижали ступенчато по 5–10 °С. Если температура раствор–расплава соответствовала точке насыщения, то на поверхности расплава наблюдали спонтанное образование первичных кристаллов. По найденным температурам насыщения для разных концентраций затем были построены ликвидусы систем $\text{BaB}_2\text{O}_4 - \text{LiF}$, $\text{BaB}_2\text{O}_4 - \text{NaF}$, $\text{BaB}_2\text{O}_4 - \text{KF}$, $\text{BaB}_2\text{O}_4 -$

LiBaF_3 , $\text{BaV}_2\text{O}_4 - \text{LiBaVO}_3$, $\text{BaV}_2\text{O}_4 - (83.5 \text{ LiF} - 16.5 \text{ BaF}_2)$. Точность такого метода определения температуры ликвидуса систем равна $\pm 5^\circ\text{C}$.

Метод спонтанной кристаллизации. При нахождении равновесной температуры в центральную часть поверхности расплава помещали платиновый стержень с петлей. Снижение температуры осуществляли с постоянной скоростью 2 град/сут в течение нескольких дней до получения спонтанных кристаллов, пригодных для идентификации фазы (рис. 2.1).

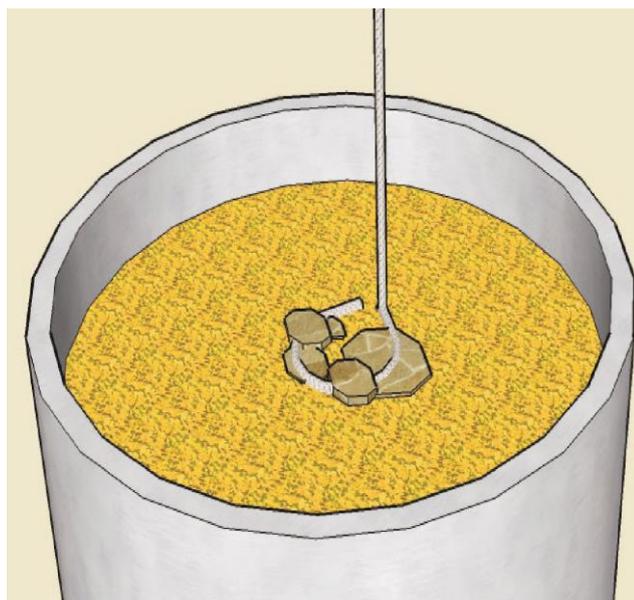


Рис. 2.1. Выращивание спонтанных кристаллов из раствора в расплаве на платиновый стержень с петлей.

Твердофазный синтез. Для определения начала реакции в системах $\text{BaV}_2\text{O}_4 - \text{MF}$ смесь исходных компонентов в количестве 5 г помещали в платиновый тигель и отжигали при заданных температурах в течение нескольких суток.

Температурную обработку чередовали с периодическим перетиранием образцов. Наличие в отожженных образцах дополнительных фаз наряду с исходными компонентами контролировали методом РФА. Синтез необходимых индивидуальных веществ проводили в две стадии. Критерием получения монофазных соединений являлось отсутствие рефлексов иных фаз на рентгенограммах синтезированных образцов.

Качественный рентгенофазовый анализ. РФА предусматривает идентификацию всех кристаллических фаз, содержание которых превышает 5 %. Работа выполнена по стандартной методике (Руководство., 1975), на дифрактометре ДРОН–3 ($\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучение, $U=30$ кВ, $I=25$ мА, скорость движения счетчика – $1^\circ/\text{мин}$, скорость движения ленты – 600 мм/час, внешний стандарт – Si). Обработку данных проводили с помощью программы Powder 2.

Дифференциальный термический анализ. Эксперименты проводили на воздухе в платиновых тиглях (масса навески 100 мг) с использованием дериватографа «DERIVATOGRAPH C» и термоаналитической установки, позволяющей снимать кривые нагревания (охлаждения) и фиксировать тепловые эффекты от комнатной температуры до 1550°C . Температуру исходной смеси и ее разницу с температурой эталона (Al_2O_3) измеряли простой и дифференциальной Pt–Pt/Rh термопарами. Скорость нагревания образца составляла 10 град/мин. Расшифровка термограмм нагревания проводилась в соответствии с методикой, описанной в работе (Федоров и др., 1987). Расшифровку термограмм нонвариантных процессов и калибровку по реперным веществам проводили по началу термических эффектов. Это обусловлено тем, что в процессе нагревания образца в термографической ячейке тепло от нагревателя за счет конвекции и излучения передается на стенки тигля и далее за счет теплопроводности по всей массе образца, т.е. температура в центральной части образца в процессе нагревания всегда ниже, чем на периферии. В соответствии с этим, нонвариантное превращение начинается с периферии и затем распространяется к центру образца. Процесс распространения фазового перехода по объему образца требует времени, при этом температура спая термопары, отвечающая окончанию процесса T_2 , отличается от температуры начала процесса T_1 (рис. 2.2).

Определение температуры ликвидуса представляет собой значительно более сложную задачу, поскольку при нагреве начало эффектов, отвечающих ликвидусу, совпадает с эвтектикой. При охлаждении расплава появление в нем первичных кристаллов означает температуру достижения ликвидуса. Осложняющим обстоятельством является почти всегда имеющее место

переохлаждение (эвтектики, обычно, переохлаждаются значительно меньше). Таким образом, начало термических эффектов на кривых охлаждения характеризует нижний порог температуры ликвидуса. При расшифровке термограмм в настоящем исследовании температуру ликвидуса определяли по кривым нагревания с помощью приема, описанного в работе (Федоров и др., 1987). Разберем для определенности состав 2 на рис. 2.2. Из-за тепловой инерции образца процессы фазовых переходов в различных его точках заканчиваются не одновременно. Следовательно, при калибровке термопары по началу неинвариантных эффектов, температура максимума эффекта, отвечающего моновариантному превращению $T3$, будет завышена. Для определения необходимой поправки пользовались разницей между величиной $T1$ (начало эффекта) и $T2$ (максимум эффекта): $TL = T3 - \Delta T = T3 - (T2 - T1)$.

Поправка ΔT зависит от концентрации, уменьшаясь по мере удаления состава от эвтектического. Величина ошибки находится в пределах 3–5 °С.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) – наиболее достоверный и точный способ идентификации кристаллических фаз. Экспериментальный набор интенсивностей дифракционных отражений в наших исследованиях был получен на монокристалльном дифрактометре Oxford Diffraction Gemini R Ultra (CCD детектор, графитовый монохроматор, $MoK\alpha$ излучение) с ω -сканированием (НОЦ МДЭБТ при НГУ). Первичную обработку дифракционных данных проводили с помощью комплекса программ Oxford Diffraction CrysAlisPro. Пространственную группу определяли на основании анализа систематических погасаний и интенсивностей рефлексов. Структуры соединений решены и уточнены с использованием программных пакетов SHELX-97 (Sheldrick, 2008) и WinGX (Farrugia, 1999).

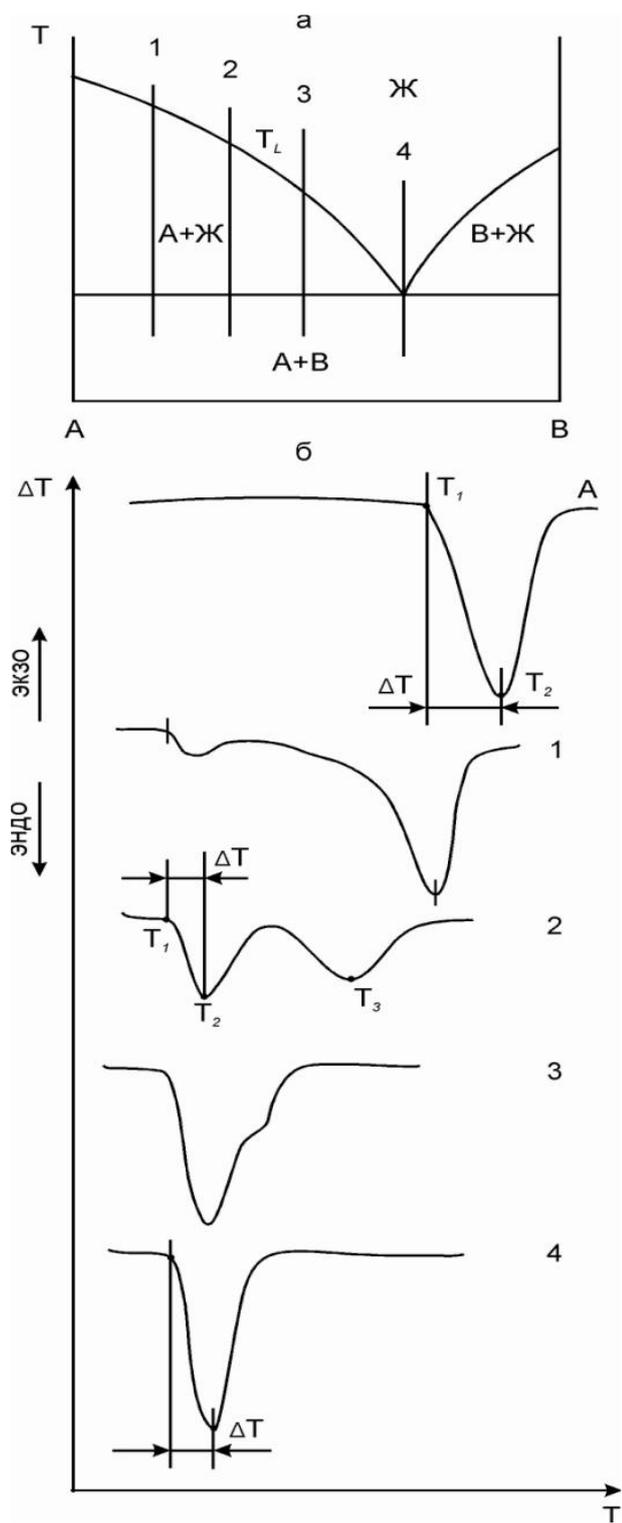


Рис. 2.2. T - x диаграмма эвтектического типа (а), кривые нагревания (б) (Федоров и др., 1987).

2.2. Синтез и условия выращивания кристаллов β - BaV_2O_4

Эксперименты по получению BaV_2O_4 проводили по запатентованному способу (Кононова, Кох, 2002). При этом базовая конструкция установки предусматривала частичную герметизацию тигля сверху для предотвращения испарения летучих компонентов. Поскольку ортоборная кислота (H_3BO_3) является более летучей, чем другие компоненты изучаемых систем, то первой стадией синтеза BaV_2O_4 является получение метаборной кислоты (HBO_2) из ортоборной. Частичная дегидратация ортоборной кислоты протекает при 145–150 °С по реакции:



При более высоких температурах происходит перитектическое плавление HBO_2 ($T_{\text{пл}}=176$ °С). Полноту прохождения реакции контролировали по потере веса. Следует отметить, что синтезированная HBO_2 очень гигроскопична и должна храниться в герметичных контейнерах.

Вторую стадию синтеза BaV_2O_4 осуществляли при температуре 800 °С для удаления H_2O и CO_2 по реакции:



Для получения 400 г BaV_2O_4 брали 354.05 г BaCO_3 и 157.2 г HBO_2 , тщательно перетирали, засыпали в платиновый тигель и помещали в печь при температуре 800 °С на 24 часа. После каждого синтеза проводили рентгенофазовый анализ для идентификации полученных соединений.

В платиновом тигле (минимальный диаметр тигля для выращивания кристаллов β - BaV_2O_4 составлял 80 мм, максимальный – 145 мм) наплавливали раствор–расплав необходимого состава при температуре ~ 930 °С. Так как расплав находится в условиях высоких градиентов температуры, его гомогенизация происходила благодаря естественной термогравитационной конвекции.

Ранее в работах (Kokh, 1998; Кох и др., 1999; Kokh, Kononova, 2000; Kokh et al., 2000) были исследованы способы контактного и бесконтактного управления процессами теплопереноса при росте кристаллов. Разработан метод

выращивания кристаллов $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$ в неоднородных стационарных и вращающихся тепловых полях, который позволил существенно увеличить коэффициент выхода и улучшить качество кристаллов (Кох, 2002). Наилучшие результаты были получены при выращивании кристаллов в неоднородном тепловом поле с осью симметрии третьего порядка L_3 .

Конструкция такого теплового узла предполагает создание неоднородных стационарных и вращающихся тепловых полей. Нагреватель ростовой печи состоит из боковой (основной) и нижней (донной) зон нагрева (рис. 2.3). Боковой нагреватель состоит из трех секций для придания тепловому полю оси симметрии третьего порядка. Предусмотрено подключение секций нагревателя через коммутатор нагрузки для динамического изменения теплового поля в процессе выращивания кристалла. К верхнему торцу ростового тигля в отдельных экспериментах приваривали платиновое кольцо диаметром 180 мм и толщиной 0.1 см. Такая конструкция тигля позволяет достаточно надежно экранировать нагреватели ростовой печи от взаимодействия с испарениями высокотемпературного раствора–расплава.

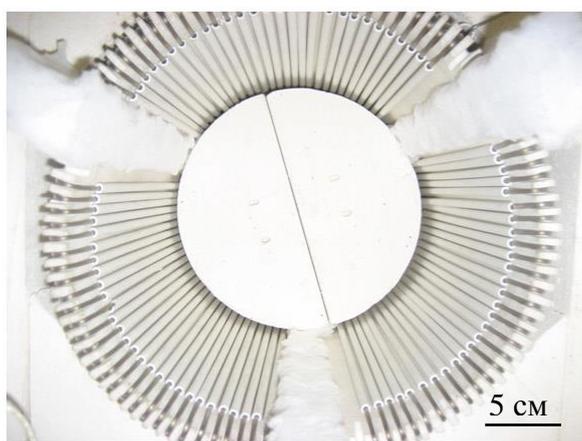


Рис. 2.3. Конструкция нагревателя и компоновка тигля в установке № 43 для выращивания кристаллов $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$ из тигля диаметром 145 мм.

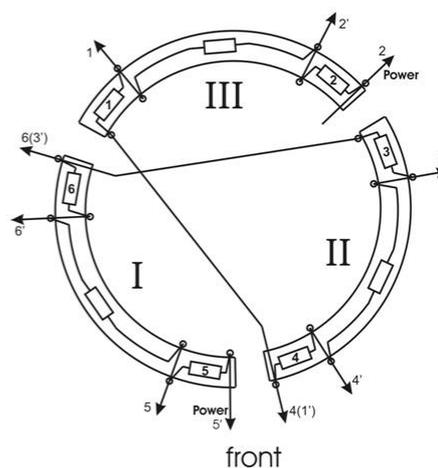
Конструкция бокового нагревателя может быть изменена. В каждом из трех сегментов бокового нагревателя находится один основной (20 витков с общим

сопротивлением 4.8 Ом) и два вспомогательных нагревателя (по 5 витков с сопротивлением 1.5 Ом) (рис. 2.4а). Все фрагменты нагревателя соединены последовательно (рис. 2.4б) и к каждому из 6 вспомогательных фрагментов параллельно подключены 6 твердотельных реле, управляемых коммутатором нагрузки. Такая конструкция теплового узла позволяет создавать тепловое поле, обладающее осью симметрии третьего порядка с возможностью изменения соотношения температуры в отдельных секторах, а также с возможностью изменения положения холодной точки в центральной области на поверхности раствор–расплава.

Чтобы предотвратить спонтанную кристаллизацию на дне тигля необходимо добиться такого распределения температуры по вертикали, при котором «горячие пятна» находились бы в нижней части боковой поверхности тигля. Для указанной конструкции теплового узла (см. рис. 2.4) такое распределение температуры может быть достигнуто при определенном взаимном расположении тигля и нагревательных элементов. Однако, изменение положения тигля по высоте связано с определенными техническими трудностями, особенно в случае тиглей с приваренным платиновым кольцом.



а



б

Рис. 2.4. Нагреватель ростовой печи (а); схема соединения фрагментов нагревателя ростовой печи (б).

Наиболее часто используемая в настоящее время конструкция теплового узла показана на рисунке 2.5. Её отличительной чертой является разбиение бокового нагревателя на две зоны по вертикали, что позволяет добиться требуемого распределения температуры вдоль вертикальной оси. Нагреватели в верхней и нижней зонах имеют различную ширину, что позволяет эффективнее воздействовать на конвективный режим в объеме раствор–расплава.



Рис. 2.5. Двухзонный нагреватель ростовой печи для выращивания кристаллов $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$.

Блок–схема управления установкой для выращивания кристаллов ВВО приведена на рисунке 2.6. Помимо теплового узла с терморегулятором, основными элементами являются программируемый коммутатор включения нагревателей, контроллеры шагового двигателя для вращения и вытягивания кристалла, весовой датчик.

Общий вид установок для выращивания кристаллов ВВО из тиглей диаметром 80 и 145 мм приведен на рисунке 2.7.

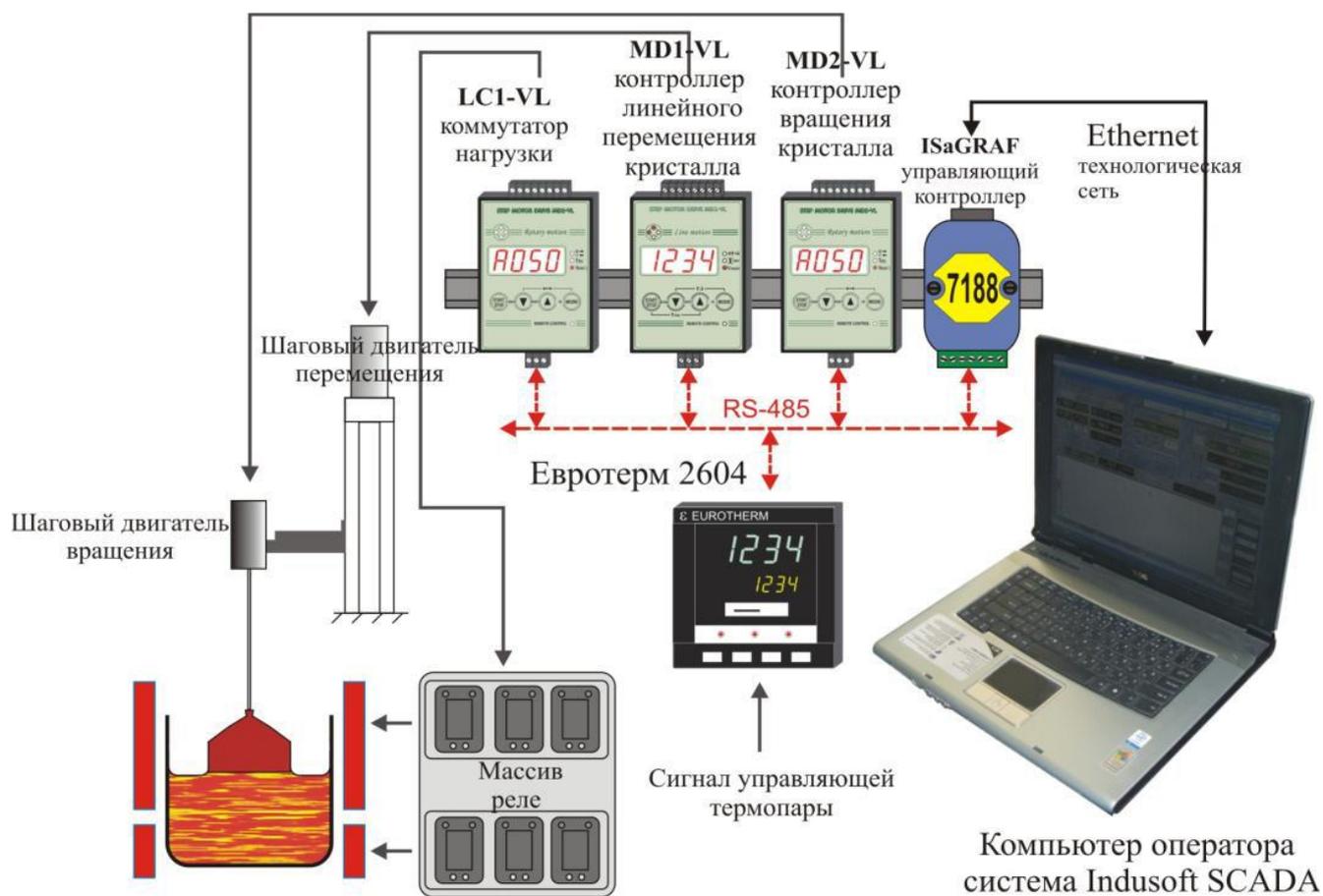


Рис. 2.6. Блок-схема управления установкой для выращивания кристаллов $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$.

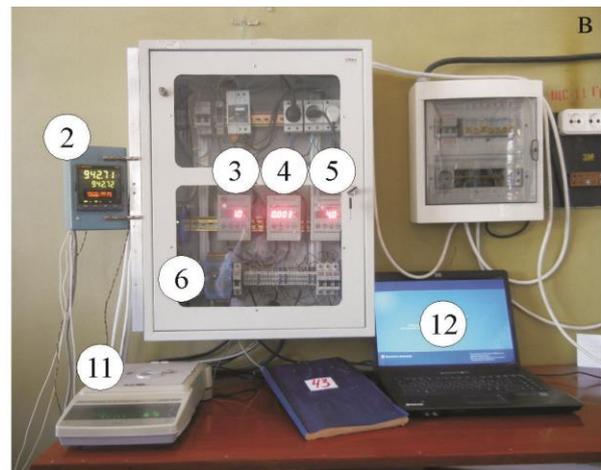
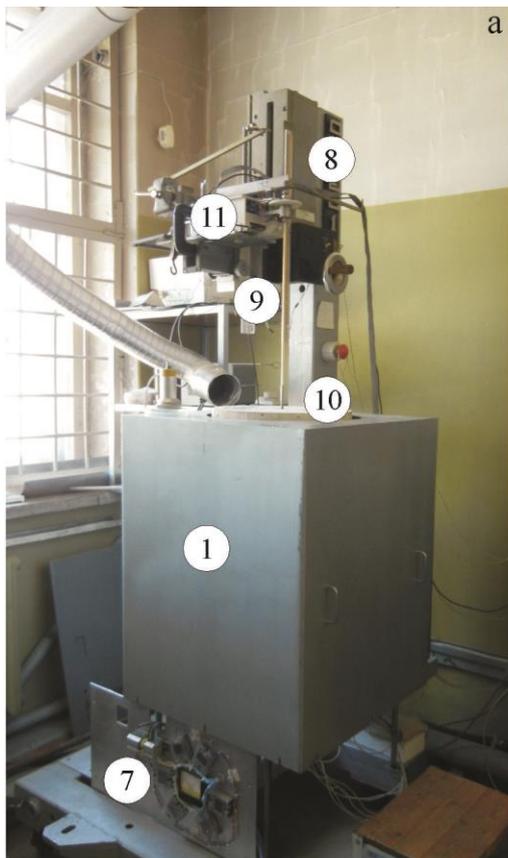
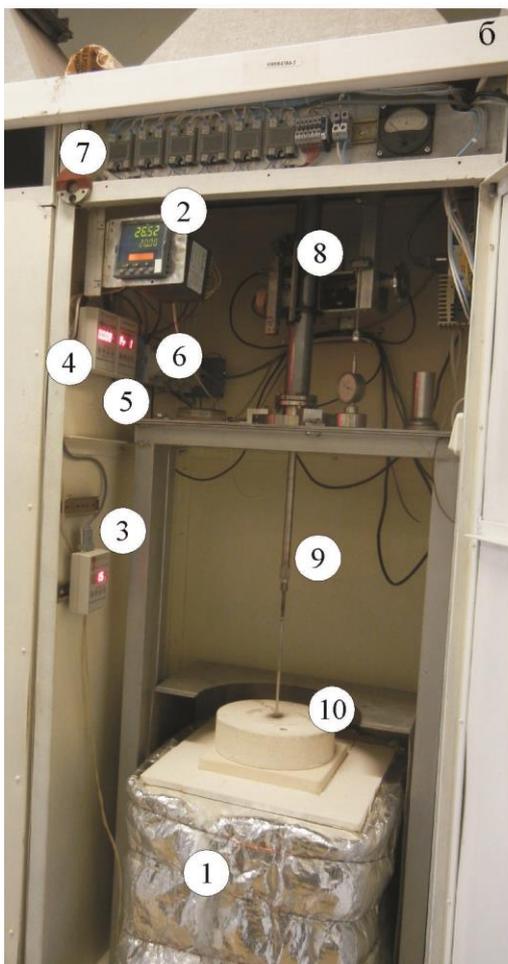


Рис. 2.7. Общий вид установок для выращивания кристаллов ВВО:

а - установка № 43 (диаметр тигля 145 мм), б - установка № 3 (диаметр тигля 80 мм), в - шкаф управления для установки №43.

- 1 – нагревательная печь,
- 2 – терморегулятор Евротерм 2604,
- 3 – контроллер вращения кристалла (MD2–VL),
- 4 – контроллер линейного перемещения кристалла (MD1–VL),
- 5 – коммутатор нагрузки (LC1–VL),
- 6 – управляющий контроллер (ISaGRAF),
- 7 – твердотельное реле,
- 8 – механизм вращения и вытягивания кристалла,
- 9 – заправкодержатель,
- 10 – крышки,
- 11 – весовой датчик,
- 12 – компьютер оператора (система Indusoft SCADA).



В соответствие с конструкцией теплового узла, на поверхности раствор–расплава можно наблюдать симметричную трех–лучевую звезду конвективных потоков, лучи которой сходятся в центре тигля в холодной точке (рис. 2.8).

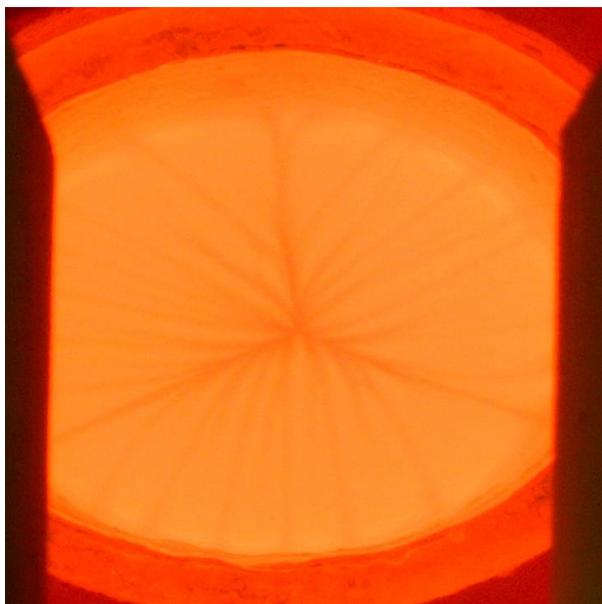


Рис. 2.8. Конвективные течения на поверхности раствор–расплава (фотография, масштаб 1:2).

Положение лучей соответствует промежуткам между секциями нагревательных элементов. Рисунок 2.9 иллюстрирует возможность изменения положения холодной точки на поверхности раствор–расплава путем изменения режимов подключения вспомогательных фрагментов нагревателя. Программа обеспечивает последовательное переключение. Через заданный промежуток времени T последовательно отключаются фрагменты в следующем порядке: 1–2–3–4 \rightarrow 2–3–4–5 \rightarrow 3–4–5–6 \rightarrow 4–5–6–1 \rightarrow 5–6–1–2 \rightarrow 6–1–2–3 \rightarrow ... Следует отметить, что для каждой из 6 позиций имеется возможность корректировать длительность T . Таким образом, изменяя $T+\Delta T$, можно существенно изменять геометрическое положение холодной точки (Кох, 2002).

При выращивании кристаллов β - BaB_2O_4 заправку, выпиленную по оси L_3 , вводили сверху. Рост кристаллов осуществляли в условиях снижения температуры со скоростью от 0.3–1 град/сут при одностороннем вращении

кристалла со скоростью 1–1.2 об/мин, вытягивании кристалла – 0.2–0.4 мм/сут. Режимы снижения температуры и вытягивания кристалла подбирали индивидуально в зависимости от характера ликвидуса системы, а также особенностей теплового поля ростовой установки. Длительность ростового эксперимента в различных опытах варьировала в широких пределах и достигала 75 суток.

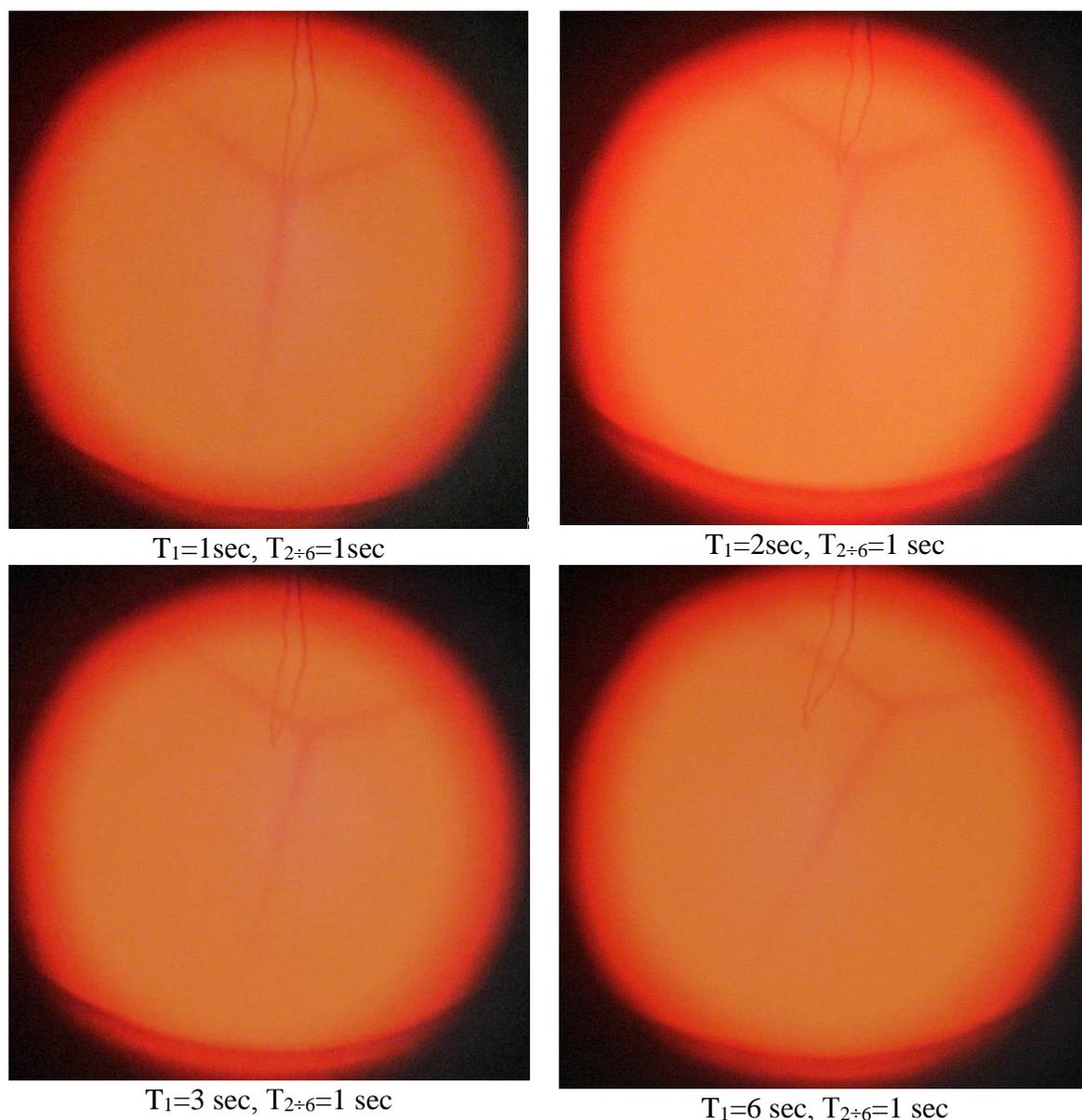


Рис. 2.9. Изменение положения холодной точки на поверхности раствор–расплава при различных режимах подключения вспомогательных фрагментов нагревателя (фотография, масштаб 1:2).

Кристаллы β - BaB_2O_4 выращивали в различных подсистемах тройной взаимной системы $\text{Li, Ba // BO}_2, \text{F}$. Наши усилия были направлены, прежде всего, на исследование фазовых равновесий в области первичной кристаллизации β - BaB_2O_4 . Используемые составы для конкретных подсистем будут указаны ниже. Вес начального раствор–расплава составлял от 0.9 до 4.2 кг.

Заключение к главе 2

Исследование химических процессов и фазовых равновесий в тройной взаимной системе $\text{Li, Ba // BO}_2, \text{F}$ и в системах $\text{BaB}_2\text{O}_4 - \text{MF}$ проводили модифицированным методом ВПА, методами спонтанной кристаллизации расплава на платиновую петлю, твердофазного синтеза, РФА и ДТА. Достоверность результатов подтверждена, прежде всего, комплексностью и взаимодополняемостью этих методов.

Методом твердофазного синтеза были определены фазовые равновесия в субсолидусных областях в тройной взаимной системе $\text{Li, Ba // BO}_2, \text{F}$ и в системах $\text{BaB}_2\text{O}_4 - \text{MF}$ ($\text{M}=\text{Li, Na, K}$).

Модифицированным методом визуально–политермического анализа определены температуры начала кристаллизации в раствор–расплавах с заданным составом, построены ликвидусы исследуемых систем и найдены температурно–концентрационные зависимости $\text{BaB}_2\text{O}_4 - \text{растворитель}$.

Составы кристаллизующихся фаз и температурные границы фазообразования установлены методом спонтанной кристаллизации на платиновую петлю.

Рентгеноструктурным анализом проводили идентификацию кристаллических фаз. Пространственную группу определяли на основании анализа систематических погасаний и интенсивностей рефлексов. Структуры соединений решены и уточнены с использованием программных пакетов SHELX–97 (Sheldrick, 2008) и WinGX (Farrugia, 1999).

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-3, дифференциальный термический анализ выполнен с использованием дериваторграфа «DERIVATOGRAPH C».

Выращивание кристаллов β -BaV₂O₄ осуществляли в прецизионной нагревательной печи, обладающей высокой симметрией и стабильностью теплового поля. Ростовые эксперименты проводили в различных подсистемах тройной взаимной системы Li, Ba // VO₂, F, в условиях снижения температуры со скоростью от 0.3–1 град/сут при одностороннем вращении кристалла со скоростью 1–1.2 об/мин, вытягивании кристалла – 0.2–0.4 мм/сут. Режимы снижения температуры и скоростей вытягивания кристалла подбирали индивидуально для каждой системы в зависимости от характера поверхности ликвидуса, а также особенностей теплового поля ростовой установки. Длительность ростового эксперимента в различных опытах варьировала в широких пределах и составляла 40–75 суток.

ГЛАВА 3. ХИМИЧЕСКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ $\text{BaV}_2\text{O}_4 - \text{MF}$ ($\text{M} = \text{Li, Na, K}$): СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ.

3.1. Химические процессы в системах $\text{BaV}_2\text{O}_4 - \text{MF}$ ($\text{M} = \text{Li, Na, K}$)

Как было показано выше (гл. 1), поиск новых растворителей для выращивания кристаллов $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$ остается неизменно актуальной задачей (Chen et al., 2012; Быков и др., 1994; Кох и др., 2005; Fedorov et al., 2008; Perlov et al., 2011). Требования к растворителю таковы – он должен обеспечить достаточно протяженную область первичной кристаллизации $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$, уменьшать вязкость раствор–расплава и его склонность к стеклообразованию. Кроме того, растворитель должен обладать малой летучестью, а его химическое взаимодействие с кристаллом должно быть минимальным, чтобы исключить возможность внесения загрязняющих примесей. Необходимо также, чтобы расплав не был агрессивен по отношению к материалу тигля.

Химические процессы в системах $\text{BaV}_2\text{O}_4 - \text{MF}$ относятся к типу реакций, в которых начало взаимодействия проявляется в твердом состоянии ниже температуры солидуса. В наших экспериментах температуру начала и окончания химических реакций определяли методом твердофазного синтеза с последующим рентгенофазовым анализом. Результаты экспериментов представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1. Фазообразование в системах $\text{BaV}_2\text{O}_4 - \text{MF}$.

$\text{BaV}_2\text{O}_4:\text{MF}$ 1:1	T начала реакции, °C	Фазовый состав по данным РФА	T завершения реакции, °C	Фазовый состав по данным РФА	T солидуса, °C
$\text{BaV}_2\text{O}_4\text{-LiF}$	450	BaV_2O_4 , LiF, LiBO ₂ , BaF ₂	650	$\text{LiBa}_2\text{B}_5\text{O}_{10}$, LiBaF ₃	730
$\text{BaV}_2\text{O}_4\text{-NaF}$	400	BaV_2O_4 , NaF, $\text{Ba}_3\text{B}_2\text{O}_6$	700	$\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$, BaF ₂	760
$\text{BaV}_2\text{O}_4\text{-KF}$	400	$\text{Ba}_4\text{B}_2\text{O}_7$, BaF ₂ , KF	650	$\text{K}_6\text{Ba}_4\text{B}_8\text{O}_{19}$, BaF ₂	710

Для каждой серии составов образцов в системах $\text{BaV}_2\text{O}_4 : \text{MF}$ экспериментально подбирали температуру и время отжига. Синтез образцов проводили в интервале температур $350 - 700^\circ\text{C}$ с шагом 50°C . Если на порошковых рентгенограммах отожженных образцов появлялись дополнительные пики, то увеличивали время синтеза до 2 – 3х суток для достижения фазового равновесия (Симонова и др., 2015).

Химические процессы в системе $\text{BaV}_2\text{O}_4 - \text{LiF}$

Химические процессы в системе $\text{BaV}_2\text{O}_4 - \text{LiF}$ можно представить следующим образом:



Суммарное уравнение реакции:



Согласно проведенным исследованиям, химическое взаимодействие в системе $\text{BaV}_2\text{O}_4 - \text{LiF}$ начинается при температуре 450°C с реакции обмена (1). При нагревании до 500°C на рентгенограммах образцов появляются пики соединения $\text{LiBa}_2\text{V}_5\text{O}_{10}$ (2). При конечной температуре отжига 650°C образуется соединение LiBaF_3 – продукт взаимодействия LiF с промежуточным продуктом реакции первой стадии BaF_2 (3). Наличие в системе $\text{BaV}_2\text{O}_4 - \text{LiF}$ трех дополнительных соединений означает, что разрез $\text{BaV}_2\text{O}_4 - \text{LiF}$ не является квазибинарным.

Методом визуально–политермического анализа в системе $\text{BaV}_2\text{O}_4 - (\text{LiF})_2$ был исследован концентрационный интервал от 90 до 10 мол. % BaV_2O_4 , определены температуры ликвидуса и выращены спонтанные кристаллы (рис. 3.1). Было установлено, что области первичной кристаллизации $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$ и $\text{LiBa}_2\text{V}_5\text{O}_{10}$ отвечают концентрационным интервалам 65–50 мол. % BaV_2O_4 и 50–25 мол. % BaV_2O_4 , соответственно.

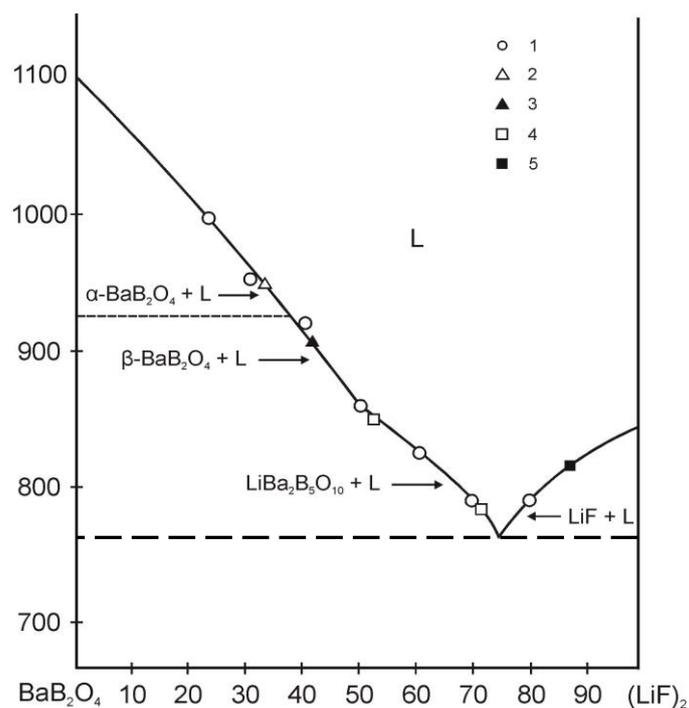


Рис. 3.1. Положение кривых ликвидуса в системе $\text{BaB}_2\text{O}_4 - \text{LiF}$.

1 – данные, полученные методом ВПА; фазы, выращенные на платиновую петлю:
 2 – $\alpha\text{-BaB}_2\text{O}_4$, 3 – $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$, 4 – $\text{LiBa}_2\text{B}_5\text{O}_{10}$, 5 – LiF .

Химические процессы в системе $\text{BaB}_2\text{O}_4 - \text{NaF}$

Химические процессы в системе $\text{BaB}_2\text{O}_4 - \text{NaF}$ осуществляются с образованием большого количества промежуточных фаз. Температуру начала и окончания химических реакций, как и в предыдущем случае, определяли методом твердофазного синтеза с последующим рентгенофазовым анализом. На рентгенограмме образца, отожженного при температуре $400\text{ }^\circ\text{C}$, обнаружены пики промежуточного продукта реакции $\text{Ba}_3\text{B}_2\text{O}_6$, образованного в результате разложения BaB_2O_4 (рис. 3.2).

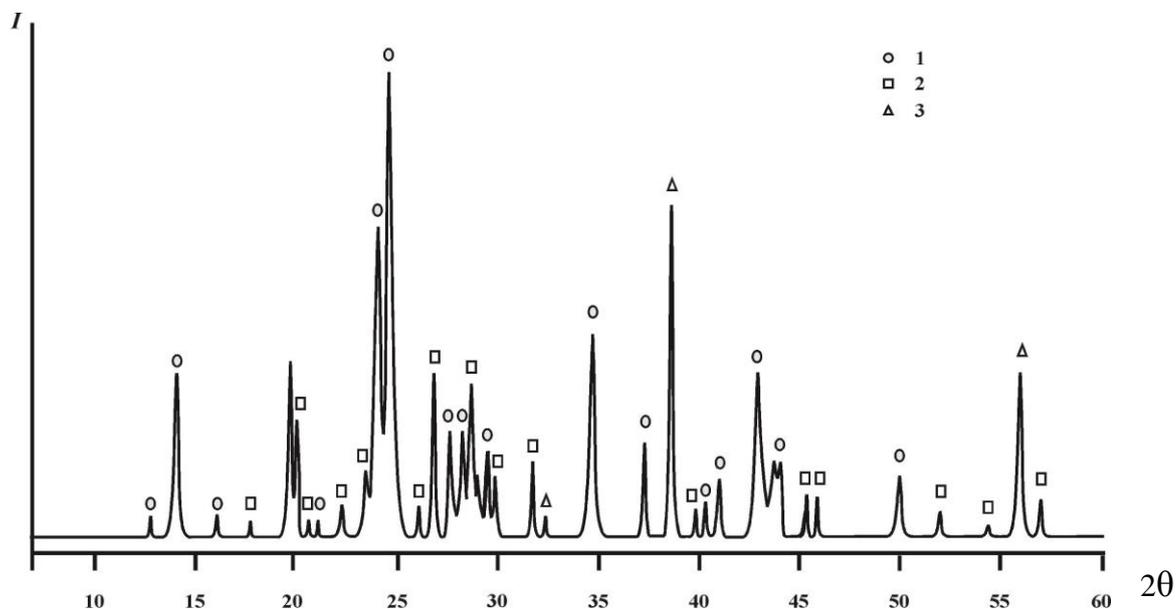
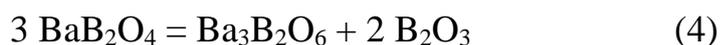


Рис. 3.2. Рентгенограмма образца состава $0.5 \text{ BaV}_2\text{O}_4 - 0.5 \text{ NaF}$, приготовленного методом твердофазного синтеза (первая стадия реакции). Фазы: 1 – BaV_2O_4 , 2 – $\text{Ba}_3\text{V}_2\text{O}_6$, 3 – NaF . $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучение.

С увеличением длительности отжига до трех суток содержание $\text{Ba}_3\text{V}_2\text{O}_6$ заметно возрастает, на что указывает рост интенсивности пиков на рентгенограммах. Следовательно, первую стадию реакции можно описать следующим уравнением (4):



Рентгенограмма смеси, отожженной при 450°C , содержит множество налагающихся рефлексов, вследствие чего её расшифровка затруднена. Для выявления следующей стадии реакции мы провели отжиг промежуточного продукта $\text{Ba}_3\text{V}_2\text{O}_6$ с NaF при температуре 450°C . Фаза $\text{Ba}_3\text{V}_2\text{O}_6$ была предварительно синтезирована. Для этого экспериментально подобрали оптимальное соотношение исходных реагентов и температуру синтеза. Следует отметить, что монофазный $\text{Ba}_3\text{V}_2\text{O}_6$ удалось получить только в случае, когда в качестве исходных компонентов выступали BaV_2O_4 и BaCO_3 . Температура синтеза составила 800°C . Если исходными реагентами являлись HVO_2 и BaCO_3 , то на рентгенограммах отожженных образцов всегда присутствовали рефлексы дополнительной фазы – $2.5 \text{ BaO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3$. Таким образом, единственный надежный

способ получения монофазного $\text{Ba}_3\text{B}_2\text{O}_6$ – его синтез на основе BaB_2O_4 . Порошкообразный $\text{Ba}_3\text{B}_2\text{O}_6$ смешивали с NaF в соотношении 1 : 2 и отжигали при температуре $450\text{ }^\circ\text{C}$. На рентгенограмме этого образца присутствовали рефлексы ортобората натрия–бария и фторида бария, что позволяет записать схему второй стадии реакции (5):



Наиболее интересной является третья стадия реакции, так как именно на ней формируется фторборат бария–натрия $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$ – соединение впервые синтезированное и идентифицированное нами (Кох и др., 2009). Мы предположили, что реакция образования соединения $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$ осуществляется ступенчато при взаимодействии B_2O_3 , NaBaBO_3 и NaF . С целью проверки этого предположения из реактивов BaCO_3 , Na_2CO_3 (в стехиометрических соотношениях) и HBO_2 (в 5%-ом избытке) при температуре $750\text{ }^\circ\text{C}$ было синтезировано соединение NaBaBO_3 . Синтезированный NaBaBO_3 вступает в реакцию с промежуточными продуктами реакции с образованием $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$ (6):



Согласно результатам РФА, образец твердофазного синтеза промежуточных продуктов реакции соответствует монофазному соединению $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$. Рентгенограмма фазы идентична, приведенной в работе (Bekker et al., 2009).

Суммируя левые и правые части уравнений, общее уравнение реакции можно записать следующим образом (7):



Таким образом, реакция в системе $\text{BaB}_2\text{O}_4 - \text{NaF}$ протекает в три стадии, что подтверждено методом твердофазного синтеза. Рентгенограмма продуктов конечной стадии реакции приведена на рисунке 3.3.

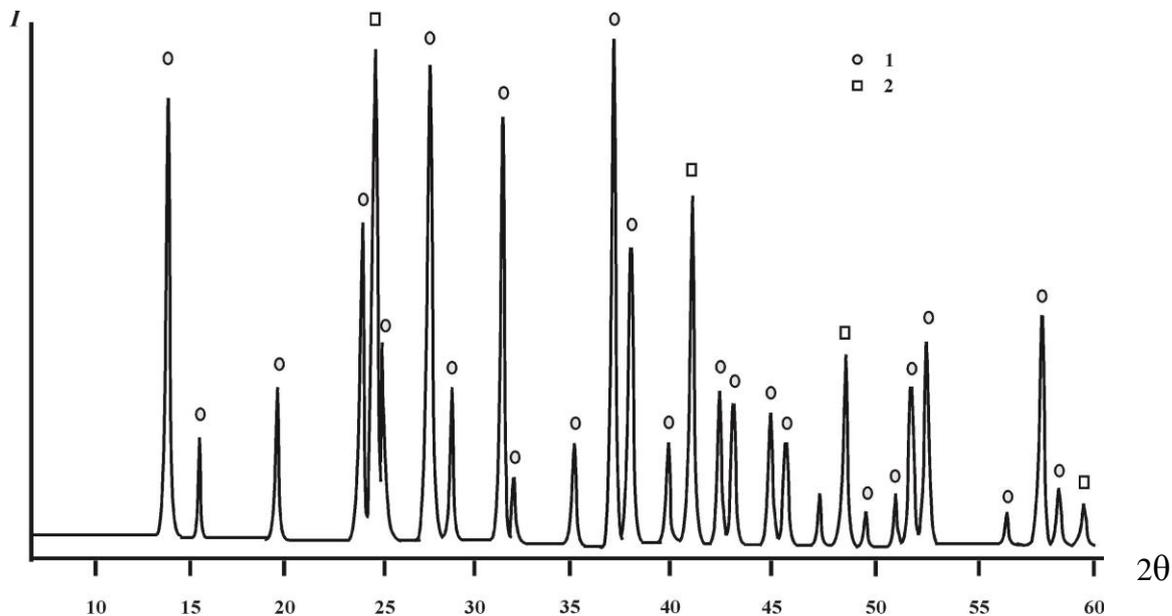


Рис. 3.3. Рентгенограмма образца состава $0.5 \text{ BaB}_2\text{O}_4 - 0.5 \text{ NaF}$, приготовленного методом твердофазного синтеза (конечная стадия реакции). Фазы: 1 – $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$, 2 – BaF_2 . $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -излучение.

Фазовая диаграмма системы $\text{BaB}_2\text{O}_4 - \text{NaF}$ была изучена нами подробно (Кох и др., 2009) и определены области кристаллизации $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ (рис. 3.4).

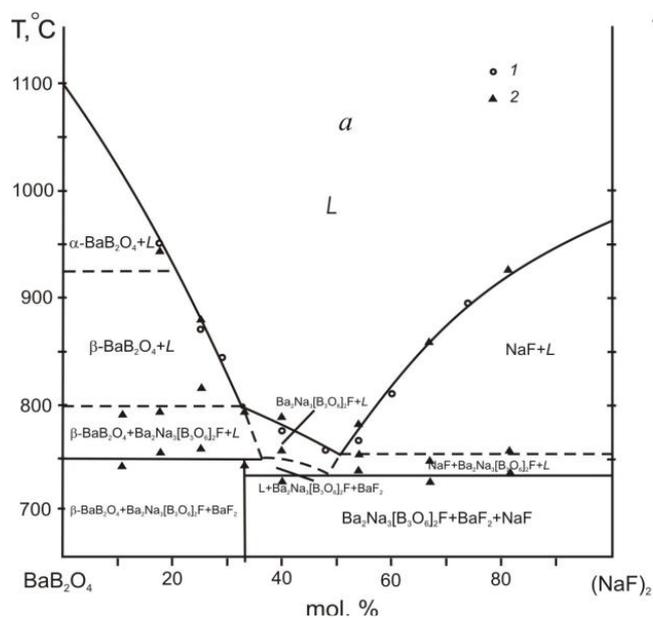


Рис. 3.4. Фазовая диаграмма $\text{BaB}_2\text{O}_4 - (\text{NaF})_2$. 1 – данные, полученные методом ВПА; 2 – данные, полученные методом ДТА; (Кох и др., 2009).

В системе $\text{BaB}_2\text{O}_4 - \text{NaF}$ при твердофазном синтезе одним из продуктов реакции является борат бария $\text{Ba}_3\text{B}_2\text{O}_6$. Несмотря на то, что соединение было открыто ещё в 1949 году (Levin, McMurdie, 1949), структура его до сих пор не была расшифрована (PDF-2, 6-0447, 44-0584, рис. 3.5б). Соединение плавится конгруэнтно при температуре $1383 \pm 5^\circ\text{C}$, что является основным осложняющим фактором получения его монокристаллов. Более свежие порошковые данные (Cordfunke, 1993) также характеризуют не одно соединение $\text{Ba}_3\text{B}_2\text{O}_6$, а его смесь с $\text{Ba}_5\text{B}_4\text{O}_{11}$ (рис. 3.5а).

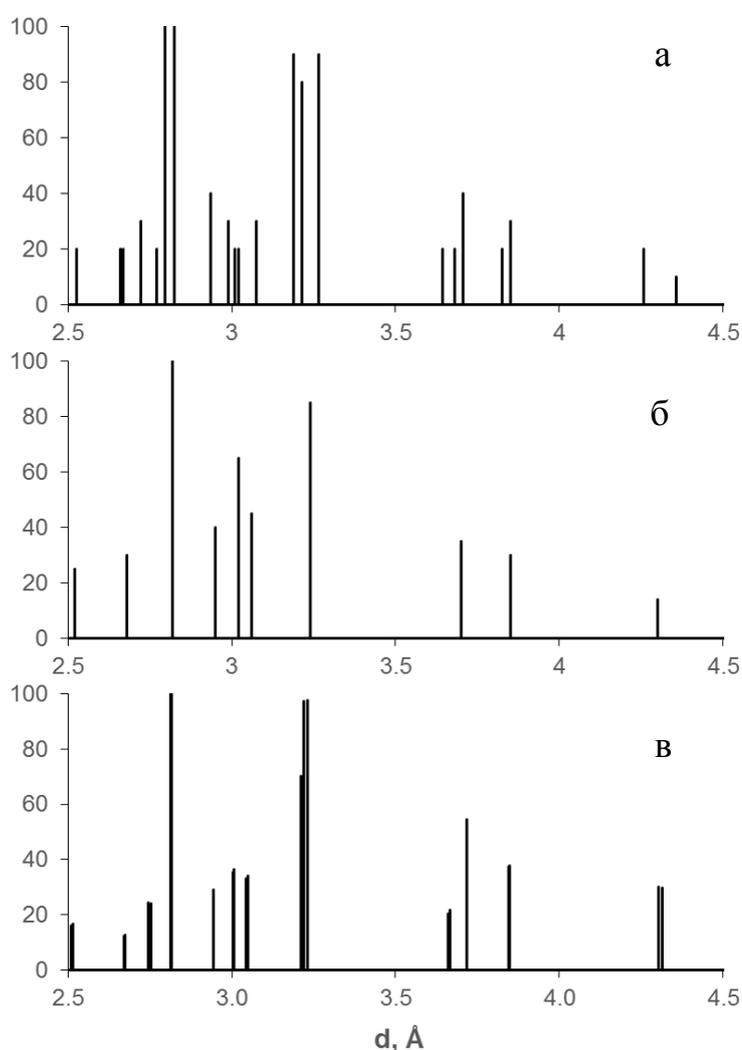


Рис. 3.5. Порошковые рентгенограммы $\text{Ba}_3\text{B}_2\text{O}_6$ из баз данных icdd (а–б) в сравнении с рентгенограммой $\text{Ba}_3(\text{BO}_3)_{2-x}\text{F}_{3x}$ (в) (данные автора).

3.2. Структура и рост кристаллов $\text{Ba}_3(\text{BO}_3)_{2-x}\text{F}_{3x}$

Нами впервые были выращены кристаллы фазы $\text{Ba}_3(\text{BO}_3)_{2-x}\text{F}_{3x}$ (рис. 3.6). Эксперименты по спонтанной кристаллизации $\text{Ba}_3(\text{BO}_3)_{2-x}\text{F}_{3x}$ проводили в тройной системе $\text{BaB}_2\text{O}_4 - \text{BaO} - \text{BaF}_2$. Рост кристаллов осуществляли из состава $0.33 \text{ BaB}_2\text{O}_4 - 0.50 \text{ BaO} - 0.17 \text{ BaF}_2$ (мол. %) в прецизионной нагревательной печи, обладающей высокой симметрией и стабильностью теплового поля. Раствор–расплав в количестве 40 г готовили в платиновом тигле диаметром 40 мм и высотой 60 мм, постепенно повышая температуру до полного расплавления.

Наблюдение за расплавом проводили через кварцевое стекло в верхней крышке печи. Расплав перегревали и выдерживали несколько часов для гомогенизации. Температуру в печи снижали ступенчато по 5°C . На каждой температурной ступени после выдержки (3–4 ч) касались поверхности раствор–расплава платиновым стержнем, снимая тем самым переохлаждение. Если температура раствор–расплава соответствовала точке насыщения, то на поверхности расплава наблюдали первичные спонтанные кристаллы. Для осуществления спонтанной кристаллизации в центральную часть поверхности расплава при температуре насыщения помещали платиновый стержень с петлей. Для укрупнения спонтанных кристаллов охлаждение раствор–расплава проводили в течение 5 суток со скоростью 0.5 град/сут. Таким образом, на платиновую петлю была выращена буля фазы $\text{Ba}_3(\text{BO}_3)_{2-x}\text{F}_{3x}$ округлой формы 35 мм в диаметре (рис. 3.6). Кристалл, в отличие от других боратов бария, в большинстве своём бесцветных, обладал темно–сиреневой окраской.



Рис. 3.6. Кристалл $Ba_3(BO_3)_{2-x}F_{3x}$, выращенный на платиновую петлю (а, б), изготовленные из него пластинки (в).

Фаза $Ba_3(BO_3)_{2-x}F_{3x}$ обладает ромбической симметрией, принадлежит к centrosymmetric виду симметрии, пространственная группа $Pbam$, параметры ячейки: $a = 13.60119(16) \text{ \AA}$, $b = 13.65014(16) \text{ \AA}$, $c = 14.87279(15) \text{ \AA}$, $Z = 4$. Структура расшифрована на фрагменте монокристалла с размерами $0.08 \times 0.05 \times 0.03 \text{ мм}$. Трехмерный экспериментальный набор $I hkl$ получен в области обратного пространства: $-20 \leq h \leq 19$; $-20 \leq k \leq 20$; $-21 \leq l \leq 21$ на дифрактометре XCalibur S, Oxford Diffraction Ltd. ($\lambda MoK\alpha = 0.7107 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор). Обработка экспериментальных данных и учёт поглощения выполнены в программе CrysAlis RED (Oxford Diffraction Ltd.). Структура расшифрована прямым методом и уточнена полноматричным методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для всех атомов с использованием комплекса программ SHELXTL. Кристаллографические данные $Ba_3(BO_3)_{2-x}F_{3x}$ и характеристики эксперимента представлены в таблицах 3.2, 3.3.

Таблица 3.2. Кристаллографические данные $Ba_3(BO_3)_{2-x}F_{3x}$ и характеристики эксперимента.

Уточненная стехиометрия	$[(BO_3)_{0.7}F_{1.2}(BO_3)_{0.5}F_{1.0}F_{0.2}][Ba_{12}(BO_3)_6]$
M, г/моль	529.3
Сингония, пр.гр., Z	$Pbam$ (#55), $Z = 4$
a (Å)	13.60119(16)

b (Å)	13.65014(16)
c (Å)	14.87279(15)
$\rho_{\text{выч}}$, Г/см ³	5.093
μ , мм ⁻¹	16.901
$F(000)$	3610
Область съемки θ , °	2.114–31.881
Интервал индексов	$-20 \leq h \leq 19$; $-20 \leq k \leq 20$; $-21 \leq l \leq 21$
Число измеренных отражений	54570
Число независимых отражений	4827
Число отражений с $I > 2\sigma(I)$	3875
R_{int}	0.0432
Число параметров	235
R -фактор ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0.0368$; $wR_2 = 0.0758$
R -фактор (по всем данным)	$R_1 = 0.0504$; $wR_2 = 0.0820$
Программа уточнения	SHELX97, WinGX
Остаточная электронная плотность, (e/Å ³)	$\text{max } 2.919$; $\text{min } -2.792$; average 0.299

Таблица 3.3. Характеристики позиций атомов $\text{Ba}_3(\text{BO}_3)_{2-x}\text{F}_{3x}$.

	Заселенность	x	y	z	$U_{\text{eq}} / U_{\text{iso}}$
Ba1	1	0.94109(3)	0.19757(3)	0.13424(3)	0.02829(10)
Ba2	1	0.80350(3)	0.05916(3)	0.36571(3)	0.02884(10)
Ba3	1	1.08233(3)	0.21071(3)	0.36362(3)	0.02870(10)
Ba4	1	1.21011(3)	0.08221(3)	0.13628(3)	0.02827(10)

Ba5	1	0	½	0.13289(3)	0.02947(13)
Ba6	1	0.66439(5)	0.81665(4)	½	0.02739(13)
Ba7	1	½	0	0.36709(3)	0.03005(13)
Ba8	1	0.68371(4)	0.16394(4)	0	0.02688(13)
B1	1	0.8474(6)	0.3322(6)	0.2895(5)	0.0284(15)
O1	1	0.7333(4)	0.8732(4)	0.3292(3)	0.0340(11)
O2	1	0.8859(4)	0.3697(4)	0.2104(3)	0.0353(11)
O3	1	0.8907(4)	0.2464(5)	0.3273(4)	0.0440(13)
B2	1	0.8848(8)	0.3711(8)	0	0.0241(19)
O4	1	1.3547(5)	0.0317(5)	0	0.0254(13)
O5	1	0.9844(5)	0.3508(5)	0	0.0259(13)
O6	1	0.8171(5)	0.2973(5)	0	0.0307(15)
B3	1	0.6685(6)	0.1519(6)	0.2104(5)	0.0291(15)
O7	1	1.1276(4)	0.2672(4)	0.1713(3)	0.0336(11)
O8	1	0.6302(4)	0.1141(4)	0.2896(4)	0.0361(12)
O9	1	0.7542(5)	0.1092(4)	0.1726(4)	0.0458(14)
B4	1	0.6282(8)	0.1154(7)	½	0.0218(18)
O10	1	1.0315(5)	0.3554(5)	½	0.0259(13)
O11	1	0.6496(5)	0.0162(5)	½	0.0267(13)
O12	1	0.7022(5)	0.1832(5)	½	0.0293(14)
BC1	0.535(19)	0	0	0.2476(15)	0.030(4)
OC1	0.267(9)	1.0633(6)	0.0645(6)	0.2501(6)	0.050(2)

FC1	0.465(19)	1.0633(6)	0.0645(6)	0.2501(6)	0.050(2)
OC2	0.267(9)	1.098(2)	0.975(2)	0.2315(19)	0.061(8)
OC3	0.267(9)	0.982(2)	0.094(2)	0.263(2)	0.068(8)
BC2	0.322(11)	0.989(3)	0.022(3)	½	0.032(8)
OC4	0.322(11)	0.944(3)	0.115(3)	½	0.032(8)
FC2	0.36(2)	0.943(3)	0.137(2)	½	0.057(11)
OC5	0.322(11)	0.955(4)	0.936(3)	½	0.085(13)
FC3	0.36(2)	0.8609(14)	0.9124(15)	½	0.039(6)
OC6	0.322(11)	0.903(2)	0.9576(18)	½	0.030(5)
BC2'	0.338(11)	0.022(3)	0.992(4)	0	0.047(11)
OC4'	0.338(11)	0.8754(9)	0.0580(9)	0	0.050(3)
FC2'	0.32(2)	0.8754(9)	0.0580(9)	0	0.050(3)
OC5'	0.338(11)	0.954(2)	0.898(2)	0	0.042(6)
FC3'	0.32(2)	0.9107(16)	0.8569(16)	0	0.037(6)
OC6'	0.338(11)	0.939(4)	0.943(4)	0	0.101(16)
FC4	0.116(14)	0	0	0.117(2)	0.009(6)
FC4'	0.107(13)	0	0	0.384(2)	0.009(6)

В основе структуры $Ba_3(BO_3)_{2-x}F_{3x}$ лежит псевдотетрагональная катионная субрешетка, сложенная атомами бария и (BO_3) -треугольниками в полостях из девяти атомов Ba (рис. 3.7а). При этом более крупные полости из двенадцати атомов Ba (четырёхшапочные кубы) образуют канал вдоль оси c (рис. 3.7б), в котором размещаются разупорядоченные анионы.

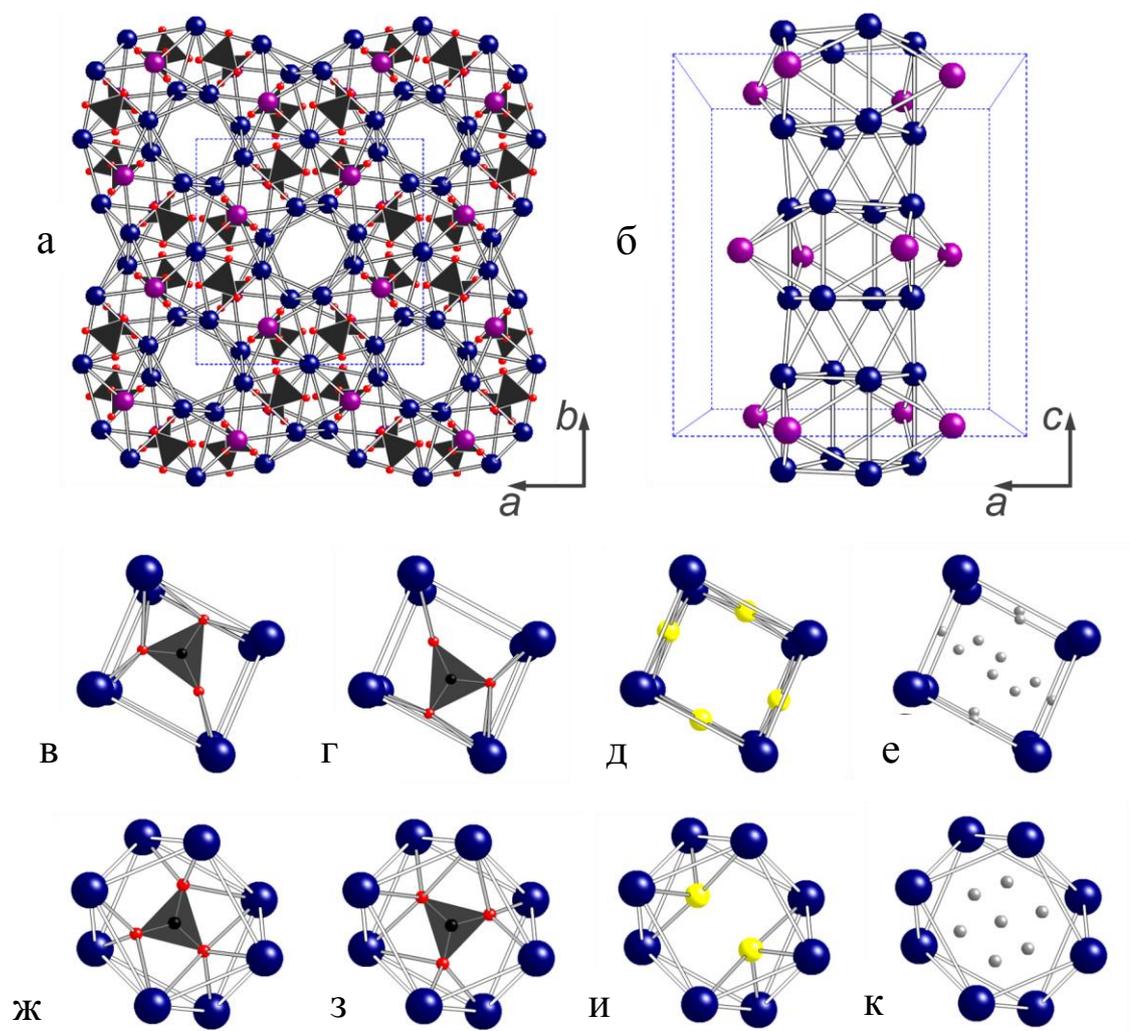


Рис. 3.7. Детали структуры $\text{Ba}_3(\text{VO}_3)_{2-x}\text{F}_{3x}$.

а – каркас $[\text{Ba}_{12}(\text{VO}_3)_6]^{6+}$, б – катионные каналы вдоль c , в – е – анионное заполнение четырехшапочных кубов (из двенадцати атомов Ва), ж – к – анионное заполнение антикубов (из восьми атомов Ва).

В частности, полости этого типа (из 12 атомов Ва) могут статистически заполняться (VO_3) -треугольниками (в двух возможных ориентировках – см. рис. 3.7 в–г), либо четырьмя фтор-анионами (рис. 3.7 д). Полости, возникающие на стыке четырёхшапочных кубов имеют форму антикуба и также статистически заполняются разориентированными (VO_3) -треугольниками (рис. 3.7 ж–з), либо фтор-анионами (рис. 3.7 и). Таким образом, используя формализм, принятый для цеолитоподобных соединений, мы можем выделить в этой структуре

положительно заряженный каркас и гостевые анионы (BO_3^{3-} и F^-). Это позволяет описать данную структуру как антицеолитную. Этот термин был применен для минералов группы майенита, в структурах которых впервые также выделяют положительно заряженный каркас и заполняющие анионы (Palacios et al., 2007; Eufinger, 2015). Следуя этой логике, структурную формулу $\text{Ba}_3(\text{BO}_3)_{2-x}\text{F}_{3x}$ можно записать как $[(\text{BO}_3)_x\text{F}_{4(1-x)}(\text{BO}_3)_y\text{F}_{2(1-y)}\text{F}_{2z}][\text{Ba}_{12}(\text{BO}_3)_6]$, где $[\text{Ba}_{12}(\text{BO}_3)_6]^{6+}$ – положительно заряженный «каркас», а «гостевые» анионы (BO_3^{3-} и F^-) перечислены в прямых скобках. Величина x соответствует пропорции $(\text{BO}_3)^{3-}/4(\text{F}^-)$ в четырёхшапочных кубах, y – пропорции $(\text{BO}_3)^{3-}/2(\text{F}^-)$ в антикубах, а z – заселённости дополнительной позиции фтора, расположенной на оси канала. Принимая во внимание уточнённые заселённости «гостевых» анионов ($x = 0.7$; $y = 0.5$; $z = 0.1$), формулу выращенного нами кристалла можно представить как $[(\text{BO}_3)_{0.7}\text{F}_{1.2}(\text{BO}_3)_{0.5}\text{F}_{1.0}\text{F}_{0.2}][\text{Ba}_{12}(\text{BO}_3)_6]$ или упрощённо как $\text{Ba}_3(\text{BO}_3)_{1.8}\text{F}_{0.6}$.

Химические процессы в системе $\text{BaB}_2\text{O}_4 - \text{KF}$.

Наши исследования показали (см. табл. 1), что в системе $\text{BaB}_2\text{O}_4 - \text{KF}$ протекают последовательно реакции разложения BaB_2O_4 (8), обмена между BaB_2O_4 и KF (9) и образования $\text{K}_6\text{Ba}_4\text{B}_8\text{O}_{19}$ (10).



Разложение бората бария при температуре 400°C завершается образованием $\text{Ba}_4\text{B}_2\text{O}_7$, что подтверждается результатами РФА отожженных образцов (рис. 3.8).

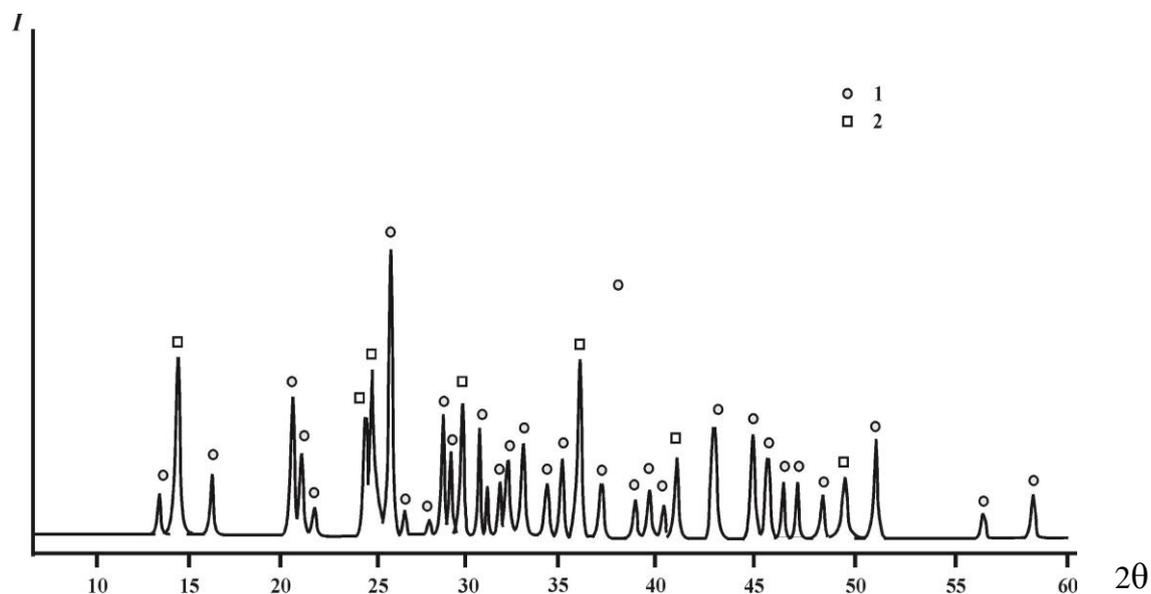
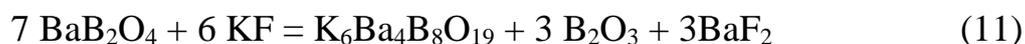


Рис. 3.8. Рентгенограмма образца состава $0.5 \text{ BaV}_2\text{O}_4 - 0.5 \text{ KF}$, приготовленного методом твердофазного синтеза (I стадия реакции).

Фазы: 1 – $\text{Ba}_4\text{V}_2\text{O}_7$, 2 – BaV_2O_4 . $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучение.

Обменная реакция между BaV_2O_4 и KF протекает при температуре 500°C с образованием KVO_2 и BaF_2 (9). Согласно рентгенограмме образца, отожженного при температуре 600°C образуется фаза $\text{K}_6\text{Ba}_4\text{V}_8\text{O}_{19}$. Таким образом, суммарное уравнение реакции выглядит следующим образом:



Рентгенограмма конечных продуктов реакции приведена на рисунке 3.9.

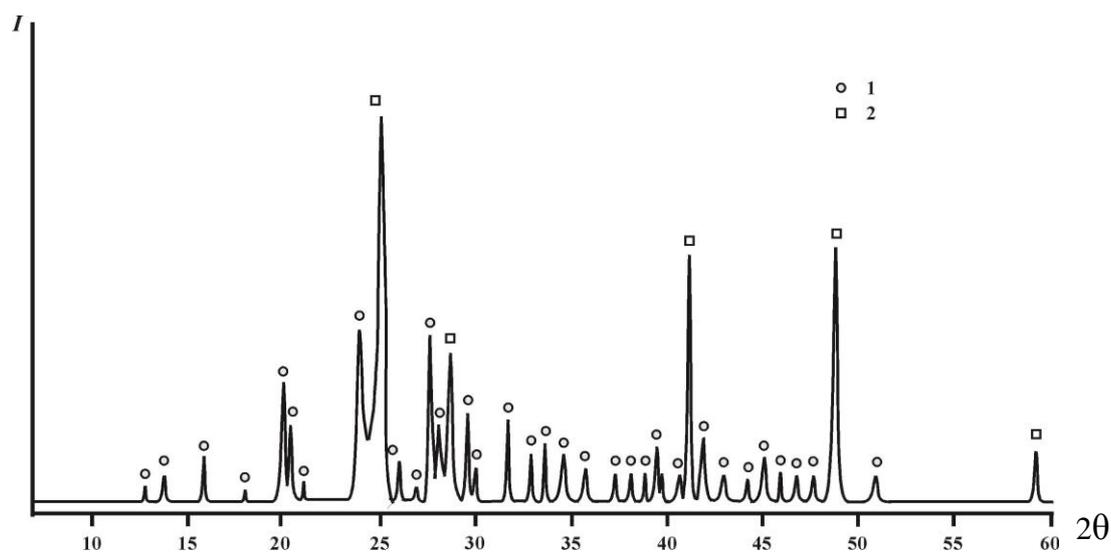


Рис. 3.9. Рентгенограмма образца состава $0.5 \text{ BaV}_2\text{O}_4 - 0.5 \text{ KF}$, приготовленного методом твердофазного синтеза (конечная стадия реакции).

Фазы: 1 – $\text{K}_6\text{Ba}_4\text{V}_8\text{O}_{19}$, 2 – BaF_2 . $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучение.

В системе $\text{BaV}_2\text{O}_4 - \text{KF}$ в концентрационном интервале от 20 до 90 мол. % BaV_2O_4 были определены температуры ликвидуса (Симонова и др., 2015) (рис. 3.10). Нами было установлено, что области первичной кристаллизации $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$ отвечает концентрационный интервал 65–50 мол. % BaV_2O_4 . В соответствие с результатами ВПА был выбран состав для проведения спонтанной кристаллизации на платиновую петлю. Из состава, содержащего 50 мол. % BaV_2O_4 была выращена прозрачная буля округлой формы массой 2.63 г (табл. 3.4).

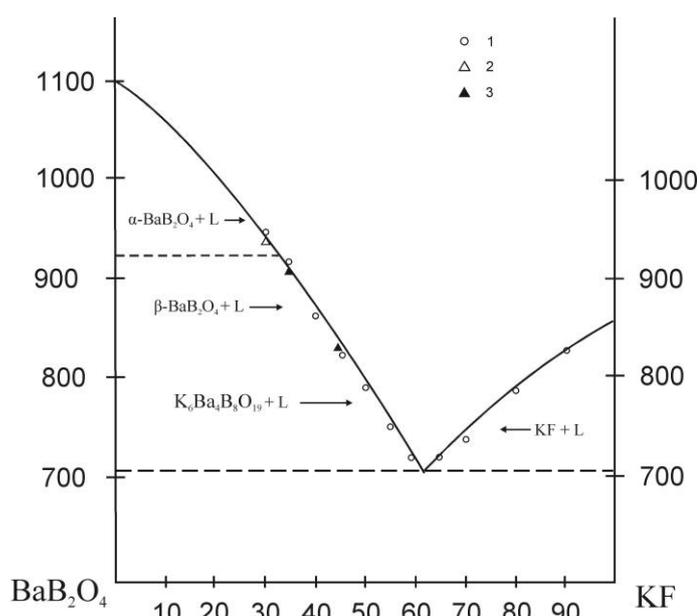


Рис. 3.10. Положение кривых ликвидуса в системе $\text{BaV}_2\text{O}_4 - \text{KF}$. 1 – Данные, полученные методом ВПА; фазы, выращенные на платиновую петлю: 2 – $\alpha\text{-BaV}_2\text{O}_4$, 3 – $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$.

Таблица 3.4. Экспериментальные данные по росту спонтанных кристаллов $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$ в системах $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{-MF}$.

Система	Масса плава, г	Масса кристалла $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$, г	Интервал снижения температуры, °C	Коэффициент выхода, г/кг·°C
$\text{BaV}_2\text{O}_4\text{-LiF}$	20	5	18	13.88
$\text{BaV}_2\text{O}_4\text{-NaF}$	20	3.6	52	3.46
$\text{BaV}_2\text{O}_4\text{-KF}$	20	2.63	12.5	10.52

Заклучение к главе 3

В настоящей главе были изучены химические процессы и фазовые равновесия в системах $\text{BaB}_2\text{O}_4 - \text{MF}$ ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$). Построены ликвидусы исследуемых систем. Установлено, что рассмотренные системы не являются квазибинарными и пригодны для выращивания кристаллов $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$. Область первичной кристаллизации $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ в системе $\text{BaB}_2\text{O}_4 - (\text{LiF})_2$ лежит в интервале 65 – 50 мол. % BaB_2O_4 ; в системе $\text{BaB}_2\text{O}_4 - \text{NaF}$ – 70 – 52.5 мол. % BaB_2O_4 ; в системе $\text{BaB}_2\text{O}_4 - \text{KF}$ – 65 – 50 мол. % BaB_2O_4 .

Нами впервые были выращены кристаллы фазы $\text{Ba}_3(\text{BO}_3)_{2-x}\text{F}_{3x}$. Эксперименты по её спонтанной кристаллизации проводили в тройной системе $\text{BaB}_2\text{O}_4 - \text{BaO} - \text{BaF}_2$. Рост кристаллов осуществляли из состава 0.33 $\text{BaB}_2\text{O}_4 - 0.50 \text{BaO} - 0.17 \text{BaF}_2$ (мол. %) в прецизионной нагревательной печи, обладающей высокой симметрией и стабильностью теплового поля. Было установлено, что фаза $\text{Ba}_3(\text{BO}_3)_{2-x}\text{F}_{3x}$ обладает ромбической симметрией, принадлежит к centrosymmetric виду симметрии, пространственная группа $Pbam$, параметры ячейки: $a = 13.60119(16) \text{ \AA}$, $b = 13.65014(16) \text{ \AA}$, $c = 14.87279(15) \text{ \AA}$, $Z = 4$.

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ И ВЫРАЩИВАНИЕ ОБЪЕМНЫХ КРИСТАЛЛОВ β -BaV₂O₄ В ТРОЙНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЕ Li, Ba // VO₂, F

4.1. Тройные взаимные системы: общая характеристика

С начала прошлого века исследовано около 1000 тройных взаимных систем неорганических соединений (Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей, 1961; Диаграммы плавкости солевых систем. Тройные взаимные системы, 1976). Теоретические представления о тройных взаимных системах были заложены Мейергофером (Meyerhoffer, 1895) и Йенеке (Jänecke, 1908; 1912). К тройным взаимным системам относят системы из четырех веществ, связанных уравнением обменного разложения или взаимного вытеснения. Так как четыре вещества связаны общим уравнением, то, с точки зрения правила фаз, независимыми компонентами являются только три соли.

Диаграмму состояния для тройных взаимных систем принято представлять в виде так называемого квадрата Йенеке (Jänecke, 1908). Рассматриваемая нами тройная взаимная система Li, Ba // VO₂, F является частью четверной взаимной системы Li, Ba, V // O, F.

Первая классификация тройных взаимных систем была дана (Бергман, Домбровская, 1929). В зависимости от *состояния обменного равновесия*, определяемого «условным» термическим эффектом реакции, тройные взаимные системы разделены на три класса.

1. *Обратно-взаимные системы* (термический эффект от 0 до 8.4 кДж/моль) – это системы, в которых обменное равновесие обратимо, и из сплавов обеих комбинаций взаимных пар выделяются продукты обмена в виде самостоятельных фаз либо в виде фаз, содержащих продукты обмена в составе двойных солей или твердых растворов. К таким системам относятся, например, система $\text{AgCl} + \text{NaBr} \leftrightarrow \text{NaCl} + \text{AgBr}$, в которой все четыре бинарные системы содержат непрерывные ряды твердых растворов. Поверхность кристаллизации

является в этой системе сплошной поверхностью, а различие между диагоналями не проявляется. В системе $(\text{AgCl})_2 + \text{HgBr}_2 \leftrightarrow (\text{AgBr})_2 + \text{HgCl}_2$, две из четырех бинарных систем содержат непрерывные твердые растворы, поверхность ликвидуса разделена линией эвтектики на два поля.

2. *Необратимо–взаимные системы* (термический эффект от 8.4 до 42 кДж/моль) – это системы, на диаграммах которых имеется квазибинарное сечение (Бергман, Домбровская, 1929). На диаграммах необратимо–взаимных систем нонвариантные точки – эвтектики – лежат по разные стороны стабильной диагонали. Из двух диагональных разрезов стабильный разрез является бинарной системой, делящий квадрат составов на две стабильные тройные системы. При этом изотермы стабильных компонентов плавно пересекают стабильную диагональ. Примером таких систем являются $\text{MgCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 \leftrightarrow 2\text{NaCl} + \text{MgSO}_4$.

3. *Сингулярные взаимные системы* (термический эффект выше 42 кДж/моль) – это системы, в которых равновесие обменного разложения резко сдвинуто, вследствие чего плоскость стабильного диагонального разреза является сингулярной плоскостью. На этой плоскости все геометрические элементы пространственной диаграммы (кривые совместной кристаллизации, изотермы полей кристаллизации) пересекаются под острыми углами. Примером таких систем может служить $\text{AgNO}_3 + \text{TlCl} \leftrightarrow \text{AgCl} + \text{TlNO}_3$.

Последующее деление систем производится согласно: а) виду бинарных боковых систем; б) наличию или отсутствию непрерывных рядов твердых растворов; в) образованию бинарных или тройных соединений; г) явлению расслоения как на боковых бинарных системах, так и внутри взаимной системы (Словарь–справочник по физико–химическому анализу, 2012).

Тройные взаимные системы *по типу строения диаграмм* подразделяют на диагональные, адиагональные и системы смешанного типа (Бергман, Бухалова, 1952).

1. В *диагональных* тройных взаимных системах осуществляется обменная реакция $\text{AX} + \text{BY} \leftrightarrow \text{AY} + \text{BX}$ и триангуляция производится одной из диагоналей квадрата (рис. 4.1а). Стабильная диагональная пара при этом может быть двух родов:

бинарного характера (с образованием необратимо–взаимных и сингулярных систем) и не имеющая характера двойной системы (с образованием обратимо–взаимных систем).

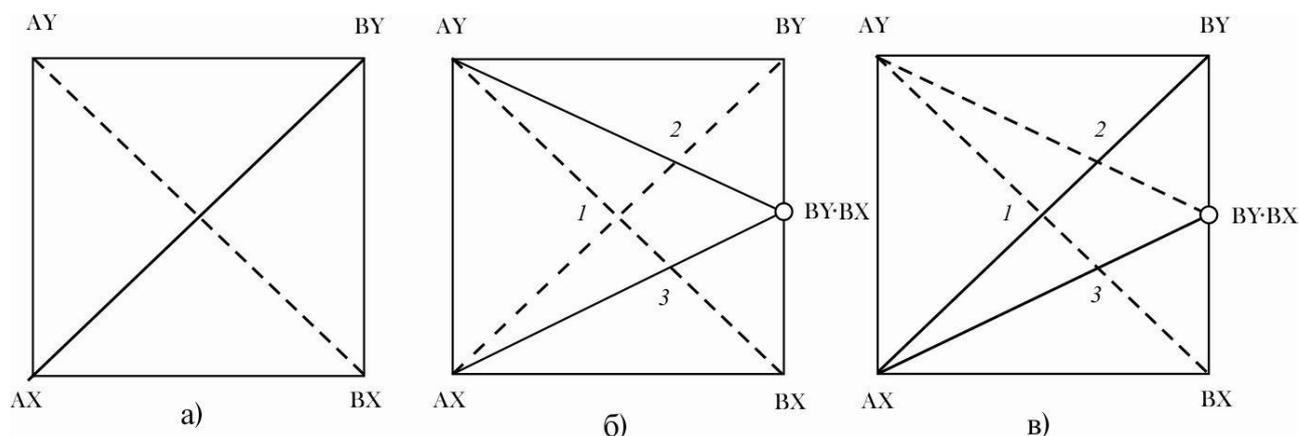


Рис. 4.1. Триангуляция тройных взаимных систем по: а – диагональному типу; б – адиагональному типу; в – смешанному типу (Бергман, Бухалова, 1952).

2. В *adiaxialных* тройных взаимных системах разбиение на симплексы осуществляется двумя адиагоналями. Такое возможно, если на одной из боковых сторон системы образуется соединение, которое с обеими солями противоположной стороны образует двойные системы. Точки пересечения диагоналей с адиагональными секущими (точки 2 и 3 на рис. 4.1б) отвечают реакциям образования соединений: $AY + 2BX \rightarrow BY \cdot BX + AX$ и $AX + 2BY \rightarrow BY \cdot BX + AY$.

3. В *смешанном* типе тройных взаимных систем триангуляция осуществляется по диагональному и адиагональному сечениям. В данном случае через точку состава соединения проходит только одна триангулирующая секущая и одно из диагональных сечений является также триангулирующим. Взаимодействия, имеющие место в системе, выразятся уравнениями (точки 1 и 3, рис. 4.1в): $BX \cdot BY + AY \rightarrow AX + 2BY$ и $2BX + AY \rightarrow BX \cdot BY + AX$.

4.2. Исследование фазовых равновесий в тройной взаимной системе Li, Ba // VO₂, F

Фазообразование в тройной взаимной системе Li, Ba // VO₂, F было изучено методами спонтанной кристаллизации на платиновую петлю, модифицированного визуально–политермического анализа, твердофазного синтеза, рентгенофазового и химического анализов. Эксперименты были выполнены в четверной взаимной системе Ba, B, Li // O, F, в частности, изучено основание призмы BaO – B₂O₃ – Li₂O. Для поиска оптимального растворителя в исследуемых областях было изучено четыре разреза. В системе в качестве исходных веществ использовали BaCO₃, Li₂CO₃, H₃BO₃, BaF₂ и LiF марки «о.с.ч.». Соединение BaB₂O₄ для досыпок после роста синтезировали из метаборной кислоты и карбоната бария.

Положения разрезов BaB₂O₄ – LiF, BaB₂O₄ – LiBaF₃ и BaB₂O₄ – LiBaVO₃ в четверной взаимной системе Ba, B, Li // O, F показаны на рисунке 4.2.

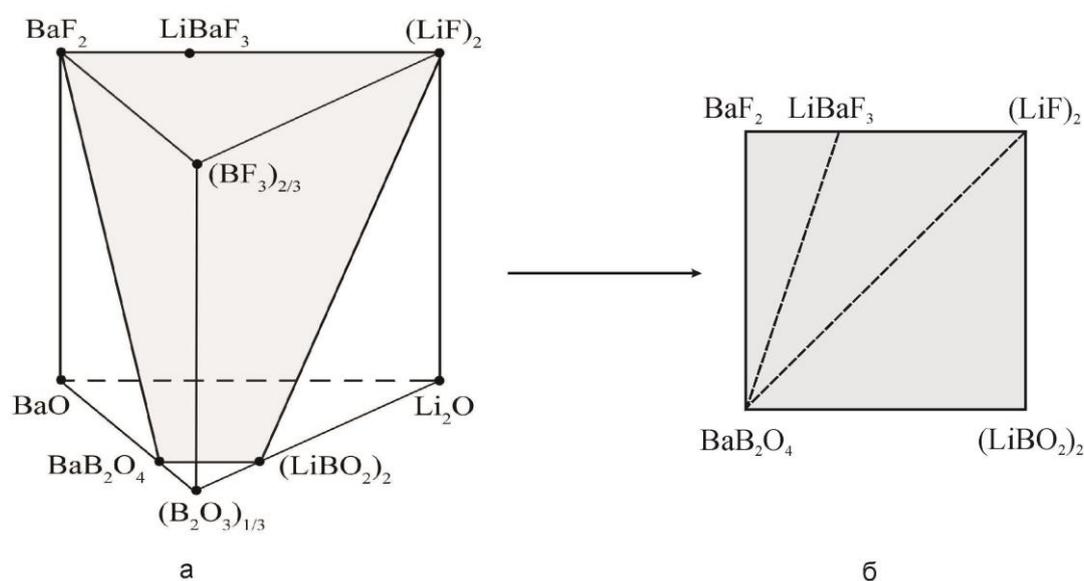


Рис. 4.2. Четверная взаимная система Ba, B, Li // O, F (а) и триангуляция тройной взаимной системы Li, Ba // VO₂, F (б).

Огранивающие системы. Соединения BaB₂O₄, BaF₂, LiF и LiBO₂ плавятся конгруэнтно при температурах 1100, 1353, 848 и 843 °С, соответственно. В данной

системе приведены четыре эвтектики с координатами: $\text{BaB}_2\text{O}_4 - (\text{LiBO}_2)_2$ e_1 составляют 25 мол. % BaB_2O_4 и 75 мол. % $(\text{LiBO}_2)_2$, 777 °С (Pan et al., 2007); $(\text{LiBO}_2)_2 - (\text{LiF})_2$ e_2 – 59 мол. % LiBO_2 и 41 мол. % LiF , 725 °С (Petit and Jaeger, 1957); $(\text{LiF})_2 - \text{BaF}_2$ e_3 – 72 мол. % LiF и 28 мол. % BaF_2 , 760 °С (Бухалова, Бережная, Бергман, 1961); $\text{BaB}_2\text{O}_4 - \text{BaF}_2$ e_4 – 41 мол. % BaB_2O_4 и 59 мол. % BaF_2 , 760 °С (Беккер и др., 2012).

Для уточнения координат неинвариантных точек системы $\text{Li, Ba // VO}_2, \text{F}$ нами изучены сечения $\text{BaB}_2\text{O}_4 - (\text{LiF})_2$ (Simonova et al., 2015), $\text{BaB}_2\text{O}_4 - \text{LiBaF}_3$ и $\text{BaB}_2\text{O}_4 - (83.5 \text{ LiF} - 16.5 \text{ BaF}_2)$ (рис. 4.3).

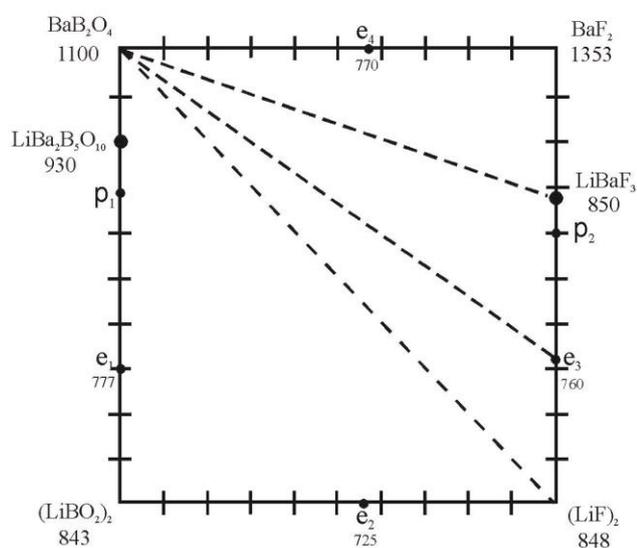


Рис. 4.3. Схема изученных разрезов в тройной взаимной системе $\text{Li, Ba // VO}_2, \text{F}$.

4.3. Фазообразование в системе ВаВ₂О₄ – LiF

При исследовании системы ВаВ₂О₄ – (LiF)₂ методом твердофазного синтеза в интервале от 5 до 90 мол. % ВаВ₂О₄ было установлено, что в области концентраций больше 83.3 мол. % ВаВ₂О₄ обнаружены кристаллические соединения ВаВ₂О₄, LiВа₂В₅О₁₀ и ВаF₂ (табл. 4.1., рис. 4.4). В области концентраций от 83.3 мол. % ВаВ₂О₄ до 76.9 мол. % ВаВ₂О₄ выявлены соединения LiВа₂В₅О₁₀, LiВаF₃ и ВаF₂. При концентрации ВаВ₂О₄ меньше 76.9 мол. % в твердой фазе обнаружены соединения LiВа₂В₅О₁₀, LiВаF₃ и LiF. При мольных соотношениях ВаВ₂О₄ : LiF = 83.3 : 16.7 (мол. %) эти вещества реагируют полностью с образованием LiВа₂В₅О₁₀ и ВаF₂. При мольных соотношениях ВаВ₂О₄ : LiF = 76.9 : 23.1 (мол. %) эти фазы реагируют полностью с образованием LiВа₂В₅О₁₀ и LiВаF₃.

Уравнения (1) и (2) отображают реакции между ВаВ₂О₄ и LiF при различных соотношениях реагентов.

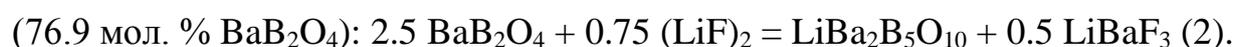
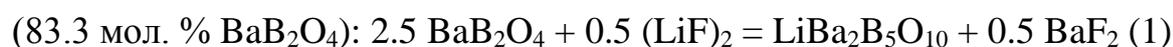


Таблица 4.1. Твердофазный синтез образцов в системе ВаВ₂О₄–LiF.

Состав шихты в мольных %	№ точки	Фазовый состав по данным РФА	Расчётные соотношения фаз				
			ВаВ ₂ О ₄	Li ₂ Ва ₄ В ₁₀ О ₂₀	ВаF ₂	LiВаF ₃	LiF
80 ВаВ ₂ О ₄ –20 LiF	3	ВаВ ₂ О ₄ , Li ₂ Ва ₄ В ₁₀ О ₂₀ , ВаF ₂	3	1	1	–	–
71.5 ВаВ ₂ О ₄ –28.5 LiF	1	Li ₂ Ва ₄ В ₁₀ О ₂₀ , ВаF ₂	–	1	1	–	–
70 ВаВ ₂ О ₄ –30 LiF	4	Li ₂ Ва ₄ В ₁₀ О ₂₀ , LiВаF ₃ , ВаF ₂	–	3	2	1	–
62.5 ВаВ ₂ О ₄ –37.5 LiF	2	Li ₂ Ва ₄ В ₁₀ О ₂₀ , LiВаF ₃	–	1	–	1	–
50 ВаВ ₂ О ₄ –50 LiF	5	Li ₂ Ва ₄ В ₁₀ О ₂₀ , LiВаF ₃ , LiF	–	1	–	1	2
10 ВаВ ₂ О ₄ –90 LiF	6	Li ₂ Ва ₄ В ₁₀ О ₂₀ , LiВаF ₃ , LiF	–	0.2	–	0.2	8.4

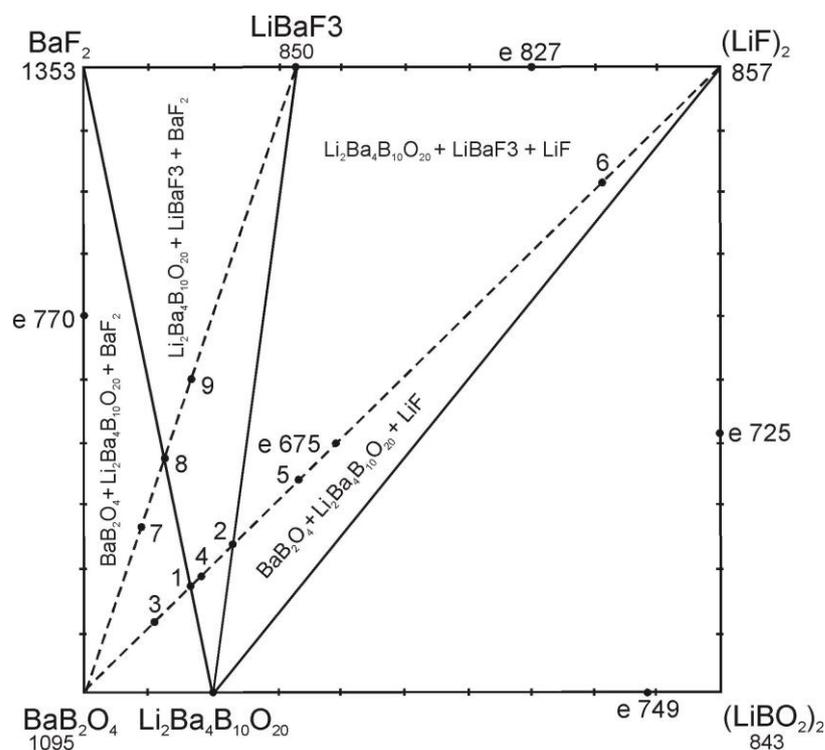


Рис. 4.4. Квадрат составов тройной взаимной системы Li, Ba // VO₂, F.

Критерием полноты прохождения реакций являлось постоянство отношений интенсивностей пиков. Оптимальное экспериментально подобранное время отжига образцов составило 3 суток при температуре 620 °С. На всех рентгенограммах присутствуют рефлексы соединения Li₂Ba₄B₁₀O₂₀. Наличие на рентгенограммах образцов рефлексов трех дополнительных соединений (Li₂Ba₄B₁₀O₂₀, LiBaF₃ и BaF₂) означает, что система BaV₂O₄ – LiF не является квазибинарной (рис. 4.5).

Методом визуально–политермического анализа был исследован концентрационный интервал от 90 до 10 мол. % BaV₂O₄. После определения температуры насыщения исходного расплава состав меняли, добавляя расчетное количество фторида лития. Было установлено, что концентрационный интервал от 65 до 50 мол. % BaV₂O₄ отвечает области первичной кристаллизации β–BaV₂O₄. При концентрации 50 мол. % BaV₂O₄ и температуре 860 °С на линии ликвидуса был зафиксирован излом, который соответствует появлению LiBa₂B₅O₁₀.

Концентрационный интервал от 50 до 25 мол. % BaB_2O_4 соответствует области первичной кристаллизации $\text{LiBa}_2\text{B}_5\text{O}_{10}$ (Simonova et al., 2015).

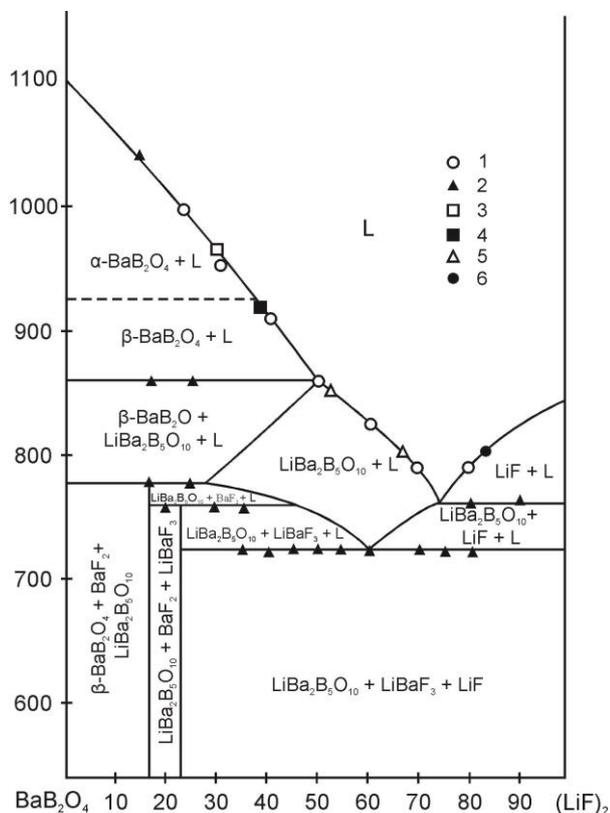


Рис. 4.5. Диаграмма $\text{BaB}_2\text{O}_4 - (\text{LiF})_2$ (мол. %). Данные получены методом ВПА (1); данные получены методом ДТА (2). Фазы, выращенные на платиновую петлю: 3 – $\alpha\text{-BaB}_2\text{O}_4$, 4 – $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$, 5 – $\text{Li}_2\text{Ba}_4\text{B}_{10}\text{O}_{20}$, 6 – LiF .

В таблице 4.2 суммированы результаты изучения разреза $\text{BaB}_2\text{O}_4 - \text{LiF}$ модифицированным методом визуально-политермического анализа, а для отдельных составов также методом последующей кристаллизации на платиновую петлю и рентгенофазовым анализом.

Таблица 4.2. Фазы, выращенные в системе $\text{BaV}_2\text{O}_4 - \text{LiF}$ на платиновую петлю.

Состав расплава (мол. %)	Температура начала кристаллизации, ВПА, °С	Закристаллизованные фазы, по данным РФА
70 BaV_2O_4 –30 LiF	940	α - BaV_2O_4
65 BaV_2O_4 –35 LiF	910	β - BaV_2O_4
50 BaV_2O_4 –50 LiF	875	$\text{Li}_2\text{Ba}_4\text{V}_{10}\text{O}_{20}$
40 BaV_2O_4 –60 LiF	800	$\text{Li}_2\text{Ba}_4\text{V}_{10}\text{O}_{20}$
25 BaV_2O_4 –75 LiF	790	$\text{Li}_2\text{Ba}_4\text{V}_{10}\text{O}_{20}$
15 BaV_2O_4 –85 LiF	800	LiF

Методом дифференциального термического анализа был исследован концентрационный интервал 10–90 мол. % BaV_2O_4 (с шагом 5 мол. %) (см. рис. 4.5). На кривых ДТА образцов в области первичной кристаллизации BaV_2O_4 при температуре 858 ± 5 °С зафиксированы термические эффекты, которые соответствуют границе между областями кристаллизации BaV_2O_4 и совместной кристаллизации BaV_2O_4 и $\text{LiBa}_2\text{V}_5\text{O}_{10}$. Раздвоение эффекта начала плавления при концентрациях 83.3–60 мол. % BaV_2O_4 и температуре 770 ± 5 °С позволило выделить область совместной кристаллизации фаз $\text{LiBa}_2\text{V}_5\text{O}_{10}$ и BaF_2 (рис. 4.6а).

Для составов 76.9–50 мол. % BaV_2O_4 нижняя граница области совместной кристаллизации $\text{LiBa}_2\text{V}_5\text{O}_{10}$ и LiBaF_3 (температура эвтектики) отвечает 722 ± 5 °С, а верхняя ее граница 755 ± 5 °С (рис. 4.6б). Для составов 30, 20, 10 мол. % BaV_2O_4 температура нижней границы области совместной кристаллизации $\text{LiBa}_2\text{V}_5\text{O}_{10}$ и LiF и верхней границы равны 722 ± 5 °С и 765 ± 5 °С, соответственно (рис. 4.6в).

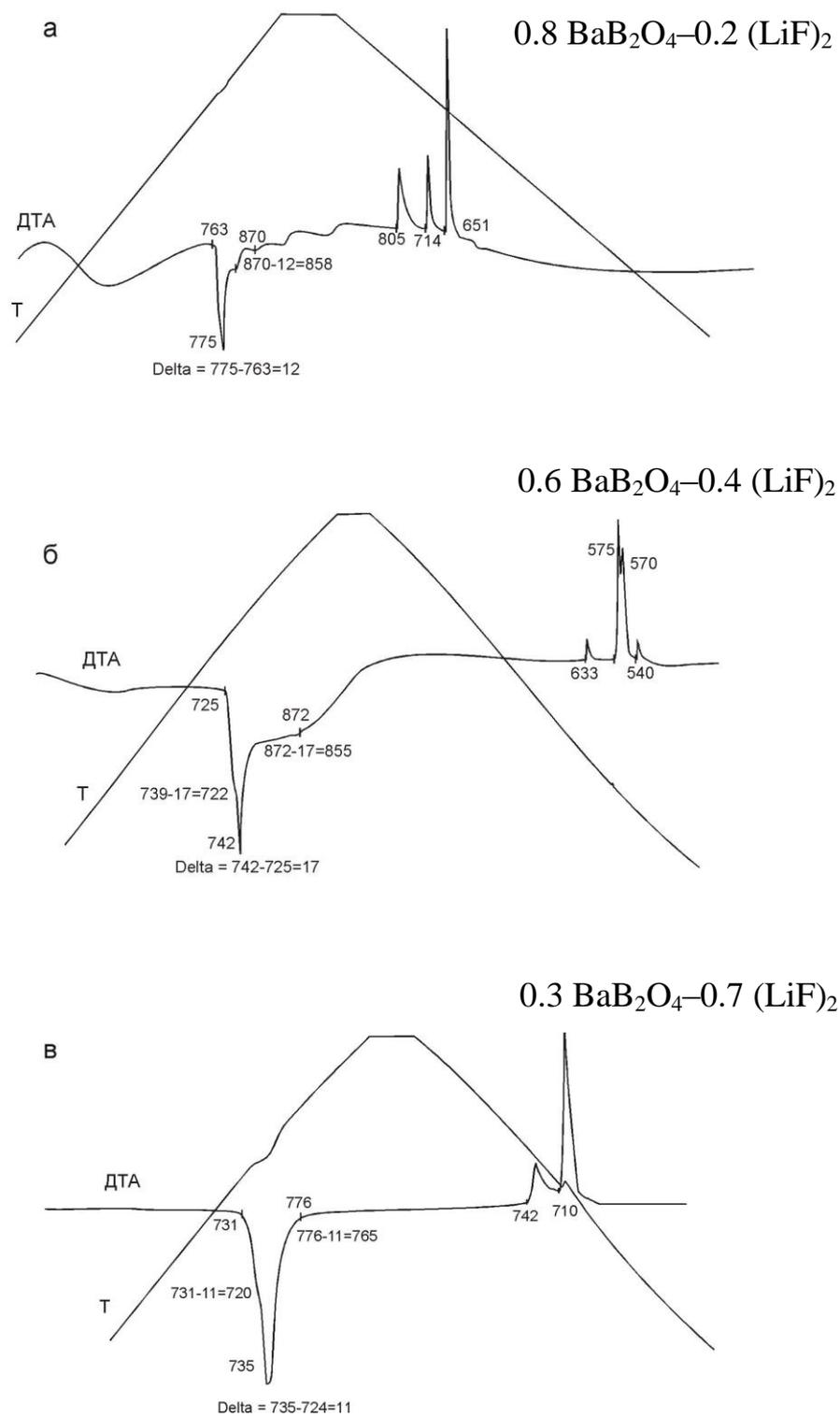


Рис. 4.6. Термограммы образцов, приготовленных методом твердофазного синтеза, составов: а – $0.8 \text{ BaB}_2\text{O}_4\text{-}0.2 (\text{LiF})_2$, б – $0.6 \text{ BaB}_2\text{O}_4\text{-}0.4 (\text{LiF})_2$, в – $0.3 \text{ BaB}_2\text{O}_4\text{-}0.7 (\text{LiF})_2$.

Таким образом, рост кристаллов β - BaV_2O_4 в системе $\text{BaV}_2\text{O}_4 - \text{LiF}$ следует осуществлять в интервале концентраций 65 – 50 мол. % BaV_2O_4 и температуре от 925 до 860 °С. В данной системе из раствор–расплава массой 80 г. на затравку была выращена буля β - BaV_2O_4 , ограниченная гранями гексагональной призмы весом 20 г. Температурный диапазон кристаллизации составил 20 градусов при скорости снижения 1 град/сут. Таким образом, несмотря на узкий концентрационный интервал кристаллизации β - BaV_2O_4 , растворитель LiF проявил себя как перспективный для выращивания объемных кристаллов ВВО. На это указывает высокий коэффициент выхода кристаллов ($k = 12.5 \text{ г/кг}\cdot^\circ\text{С}$).

4.4. Фазообразование в системе $\text{BaB}_2\text{O}_4 - \text{LiBaF}_3$

Для изучения фазообразования по разрезу $\text{BaB}_2\text{O}_4 - \text{LiBaF}_3$, предварительно было синтезировано соединение LiBaF_3 из исходных реагентов (LiF и BaF_2) при температуре 750°C в течение 3х суток. В таблице 4.3 приведены результаты исследования системы $\text{BaB}_2\text{O}_4 - \text{LiBaF}_3$ методом твердофазного синтеза. Для каждой смеси реагентов экспериментально подбирали температуру и время отжига. Синтез образцов проводили в интервале температур $680-750^\circ\text{C}$. Если на порошковых рентгенограммах отожженных образцов присутствовали пики дополнительных фаз, то время синтеза увеличивали до 3–5 суток для достижения фазового равновесия.

Исследования системы $\text{BaB}_2\text{O}_4 - \text{LiBaF}_3$ методами твердофазного синтеза и рентгенофазового анализа показали, что при концентрации $\text{BaB}_2\text{O}_4 > 71$ мол. % в твердой фазе присутствуют соединения BaB_2O_4 , $\text{LiBa}_2\text{B}_5\text{O}_{10}$ и BaF_2 , при концентрации $\text{BaB}_2\text{O}_4 < 71$ мол. % – соединения LiBaF_3 , $\text{LiBa}_2\text{B}_5\text{O}_{10}$ и BaF_2 . В точке с мольным соотношением $\text{BaB}_2\text{O}_4 : \text{LiBaF}_3 = 71 : 29$ (мол. %) исходные компоненты реагируют полностью с образованием $\text{LiBa}_2\text{B}_5\text{O}_{10}$ и BaF_2 (см. табл. 4.3).

Таблица 4.3. Результаты твердофазного синтеза в системе $\text{BaB}_2\text{O}_4 - \text{LiBaF}_3$.

Состав (мольные доли)	Т, °С	Рассчитанные соотношения фаз				Фазовый состав по данным РФА
		BaB_2O_4	$\text{LiBa}_2\text{B}_5\text{O}_{10}$	BaF_2	LiBaF_3	
10 BaB_2O_4 –90 LiBaF_3	680	–	0.4	0.6	8.6	LiBaF_3 , $\text{LiBa}_2\text{B}_5\text{O}_{10}$, BaF_2
20 BaB_2O_4 –80 LiBaF_3	680	–	0.8	1.2	7.2	
30 BaB_2O_4 –70 LiBaF_3	680	–	1.2	1.8	5.8	
40 BaB_2O_4 –60 LiBaF_3	680	–	1.6	2.4	4.4	
50 BaB_2O_4 –50 LiBaF_3	680	–	2	3	3	
60 BaB_2O_4 –40 LiBaF_3	680	–	1.2	0.8	1.8	
71 BaB_2O_4 –29 LiBaF_3	700	–	2	3	–	$\text{LiBa}_2\text{B}_5\text{O}_{10}$, BaF_2
80 BaB_2O_4 –20 LiBaF_3	750	3	2	3	–	BaB_2O_4 , $\text{LiBa}_2\text{B}_5\text{O}_{10}$, BaF_2
90 BaB_2O_4 –10 LiBaF_3	750	6.5	1	1.5	–	

Наличие на рентгенограммах образцов двух дополнительных рефлексов соединений ($\text{LiBa}_2\text{B}_5\text{O}_{10}$ и BaF_2) означает, что система $\text{BaB}_2\text{O}_4 - \text{LiBaF}_3$ не является квазибинарной (рис. 4.7).

Методом визуально-политермического анализа был исследован концентрационный интервал от 10 до 90 мол. % BaB_2O_4 . После определения температуры насыщения исходного расплава состав меняли, добавляя расчетное количество бората бария. Концентрационный интервал от 70 до 55 мол. % BaB_2O_4 отвечает области первичной кристаллизации β - BaB_2O_4 . При концентрации 60 мол. % BaB_2O_4 и температуре 860 °С на линии ликвидуса фиксируется излом. Тогда как в концентрационном интервале от 55 до 45 мол. % BaB_2O_4 осуществляется кристаллизация $\text{LiBa}_2\text{B}_5\text{O}_{10}$.

Таблица 4.4. Фазы, выращенные в системе $\text{BaB}_2\text{O}_4 - \text{LiBaF}_3$ на платиновую петлю.

Состав расплава, мол. %	Температура начала кристаллизации, ВПА, °С	Закристаллизованные фазы, по данным РФА
90 BaB_2O_4 –10 LiBaF_3	1045	α - BaB_2O_4
80 BaB_2O_4 –20 LiBaF_3	940	α - BaB_2O_4
70 BaB_2O_4 –30 LiBaF_3	910	β - BaB_2O_4
60 BaB_2O_4 –40 LiBaF_3	865	β - BaB_2O_4
55 BaB_2O_4 –45 LiBaF_3	835	$\text{Li}_2\text{Ba}_4\text{B}_{10}\text{O}_{20}$
20 BaB_2O_4 –80 LiBaF_3	760	LiBaF_3

Методом дифференциального термического анализа был исследован концентрационный интервал от 90 до 10 мол. % BaB_2O_4 (с шагом 10 мол. %) (см. рис. 4.7). На кривых ДТА образцов в области первичной кристаллизации BaB_2O_4 при температуре 855 ± 5 °С зафиксированы термические эффекты, которые соответствуют границе между областями кристаллизации BaB_2O_4 и совместной кристаллизации BaB_2O_4 и $\text{LiBa}_2\text{B}_5\text{O}_{10}$.

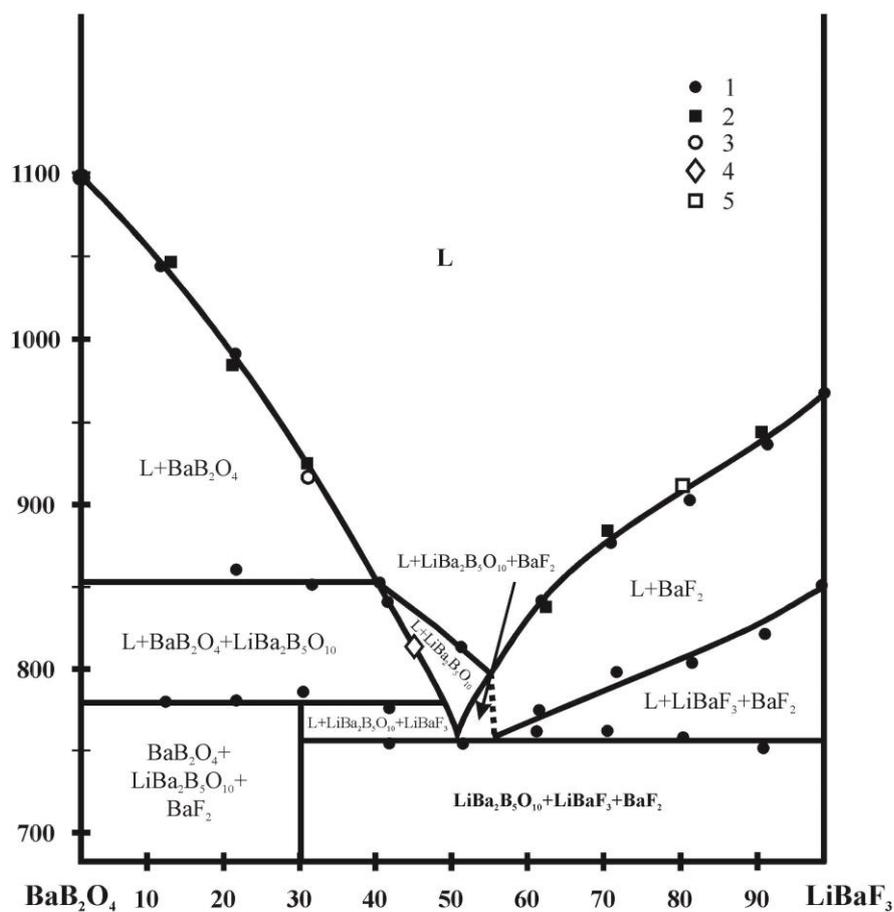


Рис. 4.7. Диаграмма $\text{BaV}_2\text{O}_4 - \text{LiBaF}_3$ (мол. %). 1 – Данные, полученные методом ДТА; 2 – данные, полученные методом ВПА; фазы, выращенные на платиновую петлю: 3 – $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$, 4 – $\text{LiBa}_2\text{B}_5\text{O}_{10}$, 5 – BaF_2 .

Раздвоение пика начала плавления при концентрациях 70–52 мол. % BaV_2O_4 и температуре $767 \pm 5^\circ\text{C}$ позволило выделить область совместной кристаллизации фаз $\text{LiBa}_2\text{B}_5\text{O}_{10}$ и LiBaF_3 . Нижняя температурная граница области совместной кристаллизации $\text{LiBa}_2\text{B}_5\text{O}_{10} + \text{LiBaF}_3 + \text{BaF}_2$ (температура эвтектики) отвечает $760 \pm 5^\circ\text{C}$. Температура ликвидуса для состава 0.55 $\text{BaV}_2\text{O}_4 - 0.45 \text{LiBaF}_3$, области кристаллизации $\text{LiBa}_2\text{B}_5\text{O}_{10}$, равна 835°C .

В системе $\text{BaO} - \text{V}_2\text{O}_3 - \text{LiBaF}_3$ из раствор–расплава массой 15 г. на платиновую петлю была выращена буля $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ весом 3.1 г. Температурный диапазон кристаллизации составил 32 градуса ($k = 6.46 \text{ г/кг}\cdot^\circ\text{C}$).

4.5. Фазообразование в системе $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{--LiBaVO}_3$

Разрез $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{--LiBaVO}_3$ лежит в основании призмы $\text{BaO--V}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{O}$ четверной взаимной системы Ba, V, Li // O, F . Для изучения фазообразования в данном разрезе предварительно синтезировали соединение LiBaVO_3 из исходных реагентов (Li_2CO_3 , BaCO_3 и HVO_2) при температуре $800\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3х суток. Исследования системы $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{--LiBaVO}_3$ методами твердофазного синтеза и рентгенофазового анализа показали, что в области концентраций < 60 мол. % LiBaVO_3 в твердой фазе присутствуют соединения BaV_2O_4 , $\text{Li}_2\text{Ba}_4\text{V}_{10}\text{O}_{20}$ и $\text{LiBa}_3\text{V}_3\text{O}_8$; при концентрации > 40 мол. % LiBaVO_3 стабильны соединения $\text{Li}_2\text{Ba}_4\text{V}_{10}\text{O}_{20}$, LiBaVO_3 и $\text{LiBa}_3\text{V}_3\text{O}_8$ (табл. 4.5). При концентрации 60 мол.% BaV_2O_4 исходные компоненты реагируют полностью с образованием $\text{Li}_2\text{Ba}_4\text{V}_{10}\text{O}_{20}$ и $\text{LiBa}_3\text{V}_3\text{O}_8$. Присутствие на рентгенограммах образцов дополнительных рефлексов соединений означает, что разрез $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{--LiBaVO}_3$ не является квазибинарным.

Таблица 4.5. Результаты твердофазного синтеза в системе $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{--LiBaVO}_3$.

Состав, мол. %	Фазовый состав по данным РФА	T, °C
90 $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{--}10\text{ LiBaVO}_3$	BaV_2O_4 , $\text{LiBa}_2\text{V}_5\text{O}_{10}$, $\text{LiBa}_3\text{V}_3\text{O}_8$	700
80 $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{--}20\text{ LiBaVO}_3$	BaV_2O_4 , $\text{LiBa}_2\text{V}_5\text{O}_{10}$, $\text{LiBa}_3\text{V}_3\text{O}_8$	700
70 $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{--}30\text{ LiBaVO}_3$	BaV_2O_4 , $\text{LiBa}_2\text{V}_5\text{O}_{10}$, $\text{LiBa}_3\text{V}_3\text{O}_8$	650
60 $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{--}40\text{ LiBaVO}_3$	$\text{Li}_2\text{Ba}_3\text{V}_2\text{O}_7$, $\text{LiBa}_2\text{V}_5\text{O}_{10}$	650
50 $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{--}50\text{ LiBaVO}_3$	LiBaVO_3 , $\text{LiBa}_2\text{V}_5\text{O}_{10}$, $\text{LiBa}_3\text{V}_3\text{O}_8$	650
40 $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{--}60\text{ LiBaVO}_3$	LiBaVO_3 , $\text{LiBa}_2\text{V}_5\text{O}_{10}$, $\text{LiBa}_3\text{V}_3\text{O}_8$	650
30 $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{--}70\text{ LiBaVO}_3$	LiBaVO_3 , $\text{LiBa}_2\text{V}_5\text{O}_{10}$, $\text{LiBa}_3\text{V}_3\text{O}_8$	650
20 $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{--}80\text{ LiBaVO}_3$	LiBaVO_3 , $\text{LiBa}_2\text{V}_5\text{O}_{10}$, $\text{LiBa}_3\text{V}_3\text{O}_8$	650
10 $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{--}90\text{ LiBaVO}_3$	LiBaVO_3 , $\text{LiBa}_2\text{V}_5\text{O}_{10}$, $\text{LiBa}_3\text{V}_3\text{O}_8$	650

Разрез $\text{BaV}_2\text{O}_4 - \text{LiBaVO}_3$ изучен модифицированным методом ВПА в интервале от 20 до 80 мол. % LiBaVO_3 . Концентрационные интервалы 65–55 мол. % BaV_2O_4 и 55–45 мол. % BaV_2O_4 отвечают областям первичной кристаллизации фаз $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$ и $\text{Li}_2\text{Ba}_4\text{V}_{10}\text{O}_{20}$, соответственно (рис. 4.8, табл. 4.6).

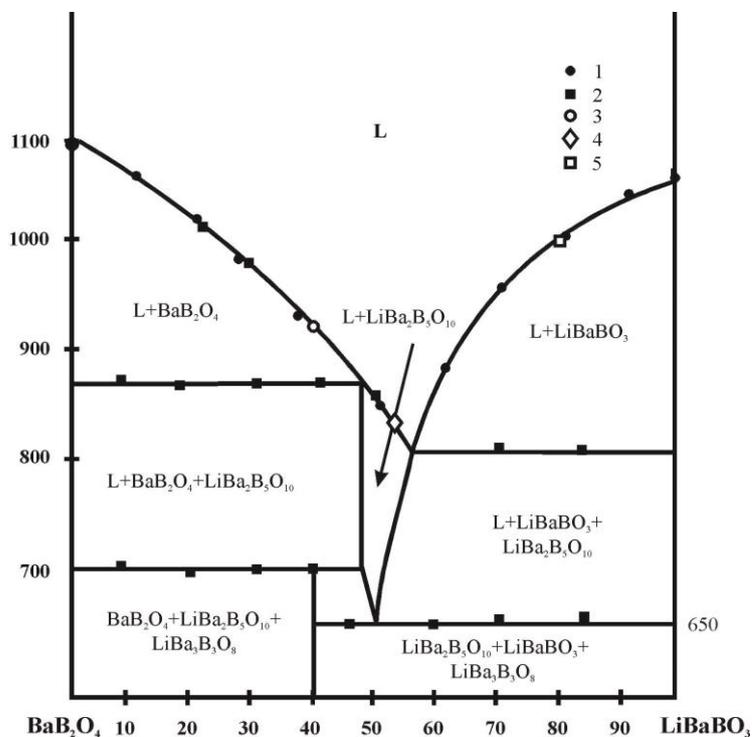


Рис. 4.8. Диаграмма $\text{BaV}_2\text{O}_4 - \text{LiBaVO}_3$. 1 – данные, полученные методом ВПА; 2 – данные, полученные методом ДТА; фазы, выращенные на платиновую петлю: 3 – $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$, 4 – $\text{Li}_2\text{Ba}_4\text{V}_{10}\text{O}_{20}$, 5 – LiBaVO_3 .

Таблица 4.6. Фазы, выращенные в системе $\text{BaV}_2\text{O}_4 - \text{LiBaF}_3$ на платиновую петлю.

Состав расплава, мол. %	Температура начала кристаллизации, ВПА, °C	Закристаллизованные фазы, по данным РФА
75 BaV_2O_4 –25 LiBaVO_3	1000	$\alpha\text{-BaV}_2\text{O}_4$
65 BaV_2O_4 –35 LiBaVO_3	950	$\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$
50 BaV_2O_4 –50 LiBaVO_3	850	$\text{Li}_2\text{Ba}_4\text{V}_{10}\text{O}_{20}$
20 BaV_2O_4 –80 LiBaVO_3	990	LiBaVO_3

В соответствии с результатами твердофазного синтеза и визуально–политермического анализа, был выбран состав для проведения спонтанной

кристаллизации на платиновую петлю. Из состава, содержащего 60 мол. % BaB_2O_4 , была выращена прозрачная буля $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ округлой формы массой 5.3 г. Вес раствор–расплава 15 г., температурный интервал кристаллизации 24 градуса.

Нами были выращены спонтанные кристаллы $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ в системах $\text{BaB}_2\text{O}_4 - \text{LiF}$, $\text{BaB}_2\text{O}_4 - \text{LiBaF}_3$ и $\text{BaB}_2\text{O}_4 - \text{LiBaBO}_3$ (табл. 4.7).

Таблица 4.7. Экспериментальные данные по росту спонтанных кристаллов $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$.

Система	Масса плава, г	Масса кристалла, г	Интервал снижения температуры, °С	Коэффициент выхода, г/кг·°С
$\text{BaB}_2\text{O}_4 - \text{LiF}$	80	20	20	12.5
$\text{BaB}_2\text{O}_4 - \text{LiBaF}_3$	15	3.1	32	6.46
$\text{BaB}_2\text{O}_4 - \text{LiBaBO}_3$	15	5.3	24	14.72

4.6. Тройная взаимная система Li, Ba // VO₂, F

Рисунок 4.9 суммирует результаты исследования тройной взаимной системы Li, Ba // VO₂, F методом твердофазного синтеза. Критерием полноты прохождения реакции являлось постоянство соотношений интенсивностей пиков. Оптимальное экспериментально подобранное время отжига образцов составило 3 суток при температуре 680 °С. В субсолидусной области были выделены четыре триангулирующих сечения, стабильные во всем интервале температур до плавления. Установлено, что на обеих диагоналях системы происходит взаимодействие между компонентами, то есть они являются нестабильными сечениями.

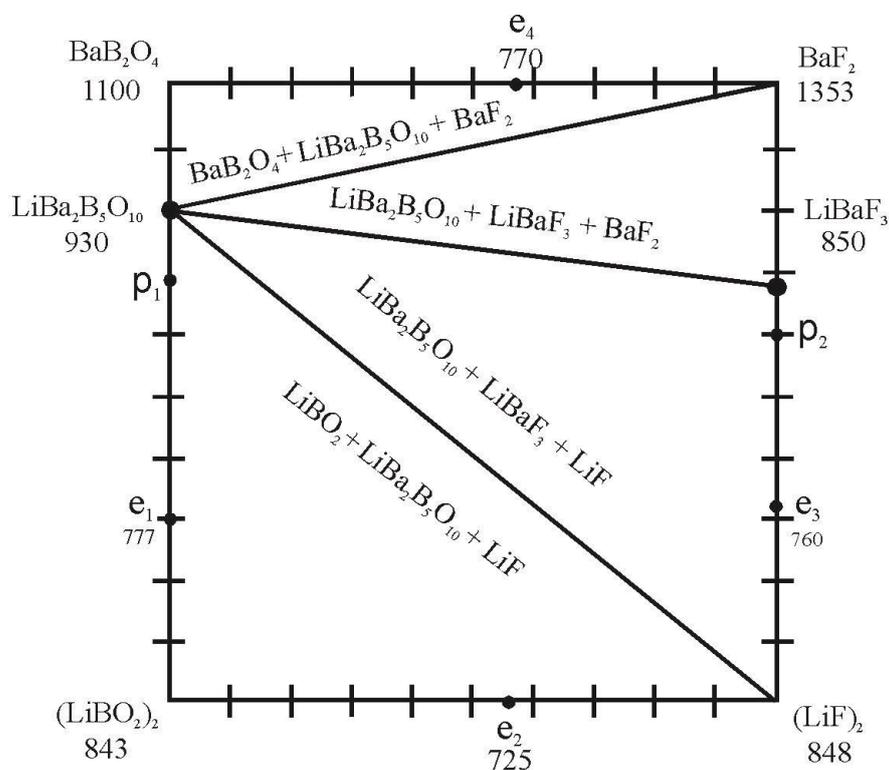
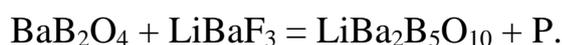


Рис. 4.9. Твердофазная триангуляция в тройной взаимной системе Li, Ba // VO₂, F.

Сечение BaB₂O₄ – LiBaF₃ пересекает поле первичной кристаллизации соединения LiBa₂B₅O₁₀. При температуре 767 °С происходит перитектическая реакция:



Фазообразование в тройной взаимной системе Li, Ba // VO_2 , F было исследовано модифицированным методом ВПА и методом ДТА.

Проведена серия экспериментов по выращиванию спонтанных кристаллов на платиновую петлю (рис. 4.10, табл. 4.8).

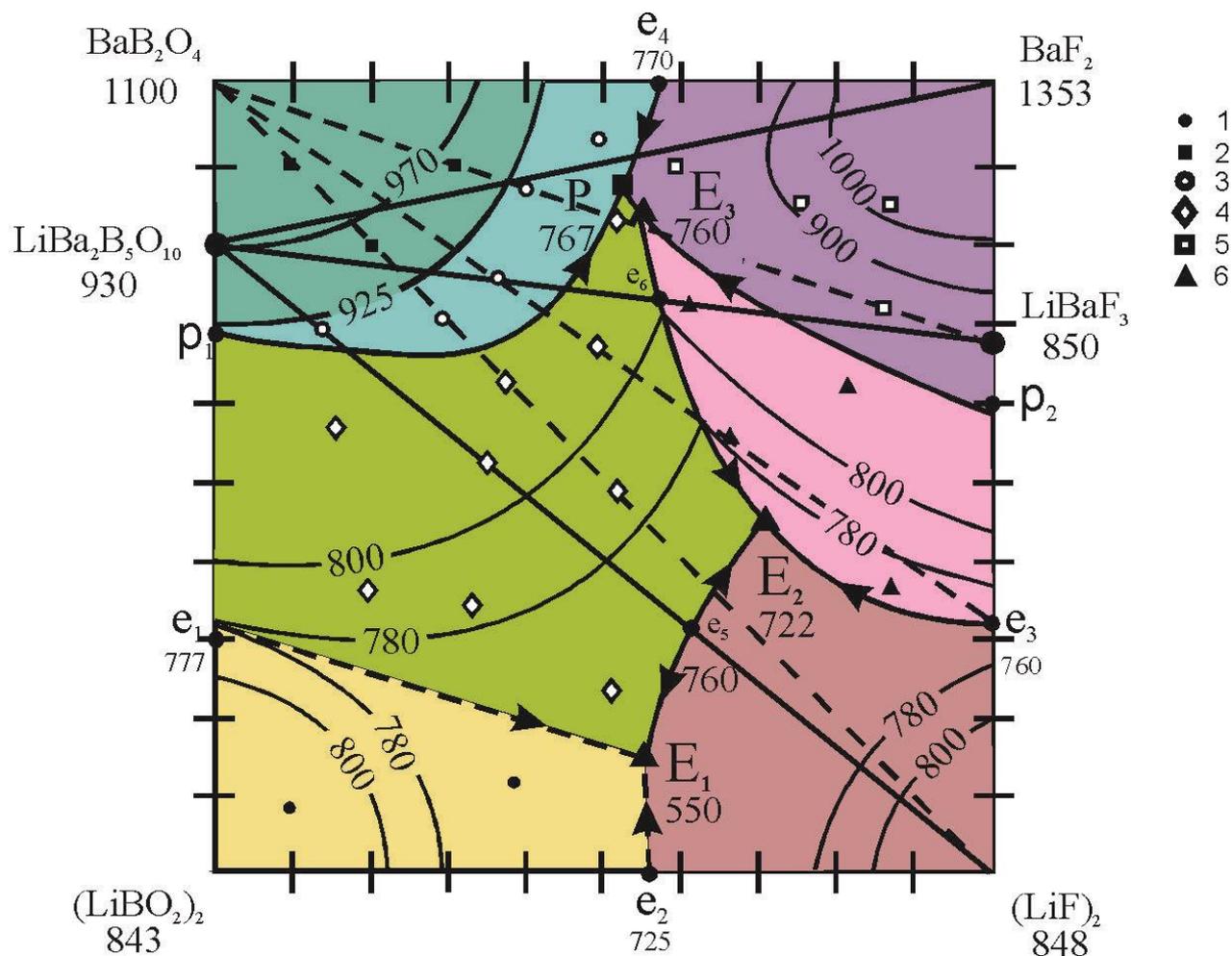


Рис. 4.10. Поля первичной кристаллизации фаз в тройной взаимной системе Li, Ba // VO_2 , F. Спонтанные кристаллы, выращенные на платиновую петлю:

1 – LiBO_2 , 2 – $\alpha\text{-BaB}_2\text{O}_4$, 3 – $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$, 4 – $\text{LiBa}_2\text{B}_5\text{O}_{10}$, 5 – BaF_2 , 6 – LiBaF_3 .

Таблица 4.8. Фазы, выращенные в тройной взаимной системы Li, Ba // BO₂, F на платиновую петлю.

Состав, мол. %	Температура начала кристаллизации, t, °C	Фаза	Облик выращенного соединения
32BaB ₂ O ₄ –52BaF ₂ –16(LiBO ₂) ₂ 18BaB ₂ O ₄ –49BaF ₂ –33(LiBO ₂) ₂ 18BaB ₂ O ₄ –35BaF ₂ –47(LiBO ₂) ₂ 18BaB ₂ O ₄ –17BaF ₂ –65(LiBO ₂) ₂ 27BaB ₂ O ₄ –34BaF ₂ –39(LiBO ₂) ₂ 37BaB ₂ O ₄ –20BaF ₂ –43(LiBO ₂) ₂ 6(LiF) ₂ –47BaF ₂ –47(LiBO ₂) ₂ 30(LiF) ₂ –20BaF ₂ –50(LiBO ₂) ₂	775 840 835 790 870 875 790 650	LiBa ₂ B ₅ O ₁₀	
57BaB ₂ O ₄ –13BaF ₂ –30(LiBO ₂) ₂ 39BaB ₂ O ₄ –30BaF ₂ –31(LiBO ₂) ₂ 36BaB ₂ O ₄ –36BaF ₂ –28(LiBO ₂) ₂ 47BaB ₂ O ₄ –40BaF ₂ –13(LiBO ₂) ₂ 42BaB ₂ O ₄ –49BaF ₂ –9(LiBO ₂) ₂	920 910 910 915 910	β-BaB ₂ O ₄	
39BaB ₂ O ₄ –33BaF ₂ –28(LiF) ₂ 35BaB ₂ O ₄ –20BaF ₂ –45(LiF) ₂ 18BaB ₂ O ₄ –43BaF ₂ –39(LiF) ₂ 13BaB ₂ O ₄ –24BaF ₂ –63(LiF) ₂	820 785 840 770	LiBaF ₃	
8BaB ₂ O ₄ –7(LiF) ₂ –85(LiBO ₂) ₂ 11BaB ₂ O ₄ –38(LiF) ₂ –51(LiBO ₂) ₂	820 700	LiBO ₂	
15BaB ₂ O ₄ –70BaF ₂ –15(LiF) ₂ 25BaB ₂ O ₄ –60BaF ₂ –15(LiF) ₂ 16BaB ₂ O ₄ –68BaF ₂ –16(LiF) ₂ 41BaB ₂ O ₄ –48BaF ₂ –11(LiF) ₂	990 920 900 860	BaF ₂	

Таблица. 4.9. Координаты невариантных точек системы Li, Ва // ВO₂, F.

Обозначение	Характеристика	Состав, мол. %				t, °C
		ВаВ ₂ О ₄	ВаF ₂	(LiF) ₂	(LiBO ₂) ₂	
P ₁	Переходная	35	53		12	767
E ₁	Эвтектика		15	40	45	550
E ₂	Эвтектика		45	26	29	722
E ₃	Эвтектика	28	56		16	760

4.7. Выращивание объемных кристаллов β - BaB_2O_4 и сравнительный анализ растворителей в тройной взаимной системе $\text{Li, Ba // VO}_2, \text{F}$

На основании изученных фазовых равновесий в тройной взаимной системе $\text{Li, Ba // VO}_2, \text{F}$ были проведены ростовые эксперименты по выращиванию более совершенных кристаллов β - BaB_2O_4 .

Выращивание кристаллов β - BaB_2O_4 производили на монокристаллическую затравку сечением 5×5 мм, ориентированную вдоль оси L_3 . После определения равновесной температуры при касании затравкой в центре поверхности раствор-расплава производили ее разращивание. Рост кристаллов осуществляли в условиях снижения температуры со скоростью от $0.3 - 1$ град/сут при одностороннем вращении кристалла со скоростью $1 - 1.2$ об/мин и его вытягивании со скоростью $- 0.2 - 0.4$ мм/сут. Процесс выращивания продолжался до тех пор, пока визуально не обнаруживалось ухудшение прозрачности кристалла. После этого кристалл отрывали от расплава и охлаждали со скоростью 15 °С/час до комнатной температуры.

Система $\text{BaB}_2\text{O}_4 - \text{LiF}$.

Из раствор-расплава состава $0.70 \text{ BaB}_2\text{O}_4 - 0.30 \text{ LiF}$ нами был выращен кристалл β - BaB_2O_4 весом 160 г, диаметром 60 мм и высотой 25 мм (рис. 4.12). Коэффициент выхода в этом случае оказался равен 7.44 г/кг·°С.



Рис. 4.12. Фотография кристалла β - BaB_2O_4 , выращенного в системе $\text{BaB}_2\text{O}_4 - \text{LiF}$ в первом ростовом цикле.

Начальная температура роста составила 920 °С, температурный интервал кристаллизации 21.5 °С (Simonova et al., 2015).

Для последующего использования раствор–расплава после ростового цикла в него добавляли синтезированный BaV_2O_4 , масса которого соответствовала массе выращенного кристалла. Во втором цикле роста диаметр кристалла составил 53 мм, высота 20 мм при весе 72 г (рис. 4.13). Коэффициент выхода равен 3.1 г/кг·°С. Начальная температура роста составила 913 °С, температурный интервал кристаллизации 23.5 °С.

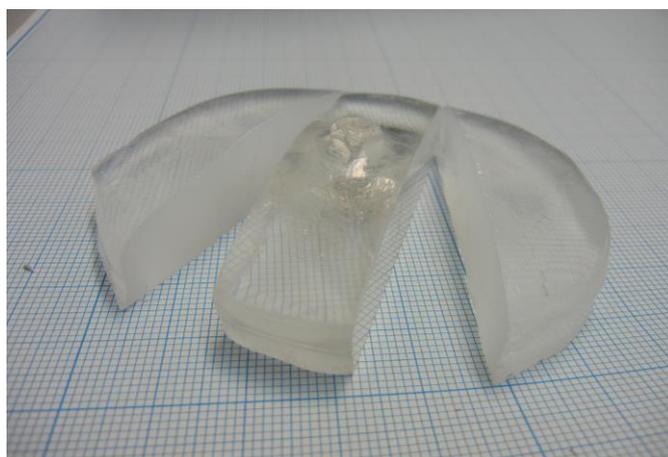


Рис. 4.13. Фотография кристалла $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$, выращенного в системе $\text{BaV}_2\text{O}_4 - \text{LiF}$ во втором ростовом цикле.

Таким образом, от первого ко второму ростовому циклу, вследствие пирогидролита LiF , происходит уменьшение коэффициента выхода и, соответственно, размеров и массы выращенных кристаллов ВВО.

Система $\text{BaV}_2\text{O}_4 - \text{LiBaF}_3$.

В платиновый тигель диаметром 145 мм и высотой 160 мм наплавляли раствор–расплав состава 0.70 $\text{BaV}_2\text{O}_4 - 0.30 \text{LiBaF}_3$ массой 4200 г.

Из этого раствор–расплава в первом ростовом цикле нами был выращен кристалл $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$ весом 520 г., 93 мм в диаметре и 34 мм в высоту (рис. 4.14). Коэффициент выхода равен 4.58 г/кг·°С. Начальная температура роста составила

918 °С, температурный интервал кристаллизации 26.8 °С. В этом кристалле присутствовали крупные включения в подзатравочной зоне, а также многочисленные макро– и микровключения в значительных частях его объема. Таким образом, выход материала оптического качества оказался невысоким (не более 1/3) (см. рис. 4.14). Ячеистый нарост в нижней части кристалла представляет собой спонтанные кристаллы β -BaV₂O₄, сцементированные серым веществом, представляющий собой, согласно результатам РФА, флюс LiBaF₃. Свободная поверхность кристаллов обычно матовая. Во втором цикле роста масса кристалла составила 320 г., диаметр – 103 мм, высота – 22.5 мм. Коэффициент выхода равен 1.52 г/кг·°С. Начальная температура роста составила 910°С, температурный интервал кристаллизации 50.25 °С. В кристалле присутствовал узкий подзатравочный столб твердофазных включений, расширяющийся к нижней части кристалла (рис. 4.15).

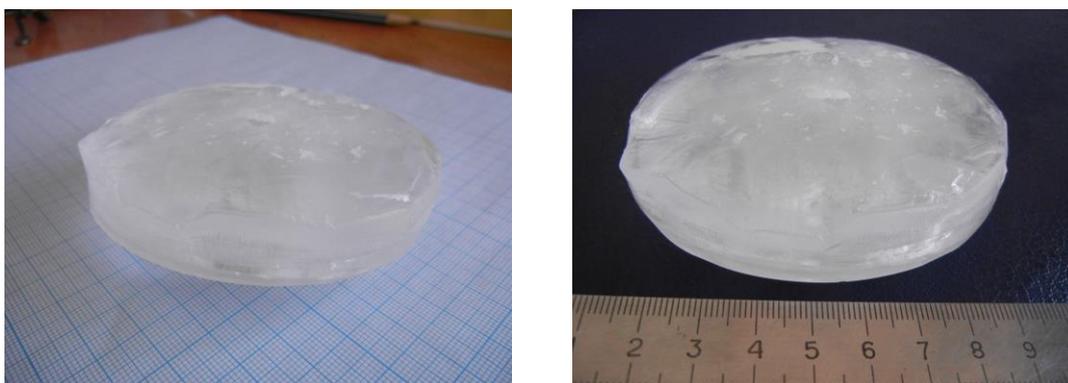


Рис. 4.14. Фотографии кристалла β -BaV₂O₄, выращенного в системе BaV₂O₄ – LiBaF₃ в первом ростовом цикле.



Рис. 4.15. Фотографии кристалла β -BaV₂O₄, выращенного в системе BaV₂O₄ – LiBaF₃ во втором ростовом цикле.

На рисунке 4.16 представлен график зависимости массы выращенных кристаллов от времени на примере ростовой установки № 43. Видно, что от первого к последующим ростовым циклам происходит значительное уменьшение массы выращенных кристаллов. Следовательно, более эффективным для роста β - BaV_2O_4 будет использование свежеприготовленных расвор–расплавов.

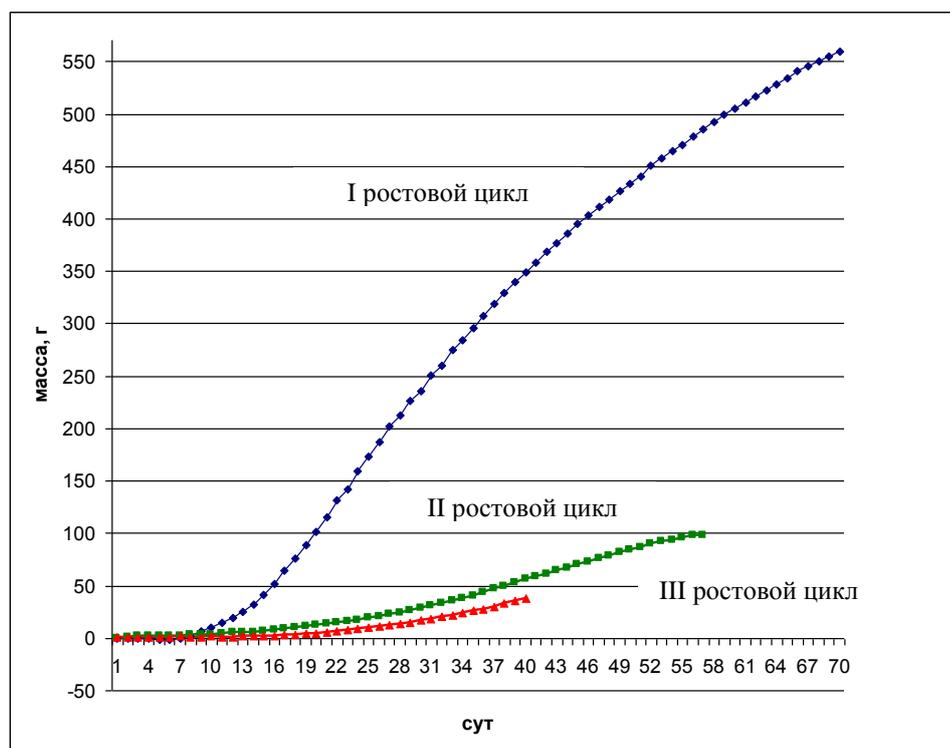


Рис. 4.16. График зависимости массы выращенных кристаллов β - BaV_2O_4 от времени на примере ростовой установки № 43.

Далее были проведены эксперименты по выращиванию кристаллов β - BaV_2O_4 по разрезу $0.7 \text{ BaV}_2\text{O}_4 - 0.3 (83.5 \text{ LiF} - 16.5 \text{ BaF}_2)$ из расвор–расплава массой 900 г. в платиновом тигле диаметром 80 мм и высотой 95 мм. Максимальный размер выращенного кристалла составил 68 мм в диаметре, 20 мм высотой, вес – 160 г (рис. 4.17). Коэффициент выхода был равен $5.55 \text{ г/кг} \cdot ^\circ\text{C}$. На верхней части кристаллов обычно четко проявляются грани тригональных пирамид. Во всех выращенных кристаллах присутствовал подзатравочный столб объемных включений (пузыри), расширяющийся к нижней части кристалла.

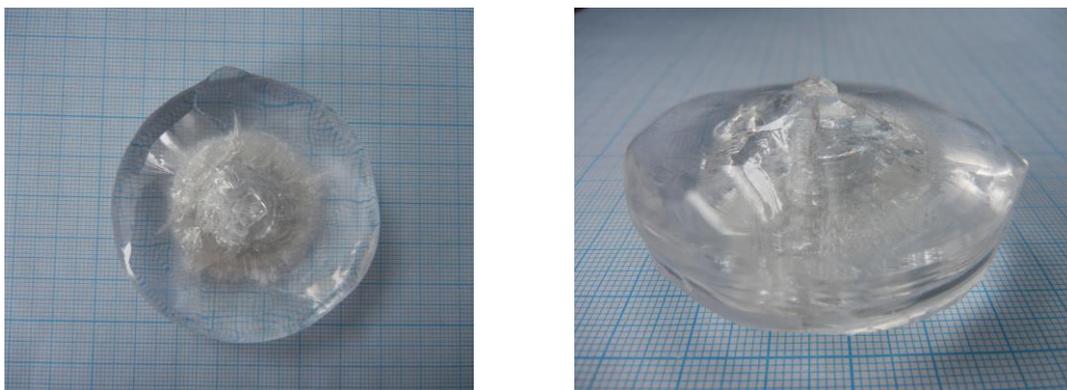


Рис. 4.17. Фотография кристалла β -BaB₂O₄, выращенного в системе 0.7 BaB₂O₄ – 0.3 (83.5 LiF – 16.5 BaF₂).

Система BaB₂O₄–LiBaBO₃.

Нами были проведены несколько экспериментов по выращиванию кристаллов β -BaB₂O₄ в системе BaB₂O₄ – LiBaBO₃. В качестве исходного состава брали 60 мол. % BaB₂O₄ и 40 мол. % LiBaBO₃. В платиновый тигель диаметром 80 мм наплавляли раствор–расплав массой 1 кг. Рост кристаллов проводили в условиях одностороннего вращения со скоростью 1 об/мин при изменении скоростей снижения температуры и вытягивания от 1 до 2 град/сут и от 0.4 до 0.2 мм/сут, соответственно. Фотографии типичного кристалла, выращенного из растворителя LiBaBO₃, приведены на рисунке 4.18. Его размер составил 75 мм в диаметре, 12 мм высотой. В целом до половины объема этих кристаллов составляла серая непрозрачная масса. Рентгенограмма верхней (прозрачной) части кристалла соответствовала практически чистой β -BaB₂O₄ фазе, тогда как образец, взятый с «подошвы» кристалла соответствовал растворителю LiBaBO₃.



Рис. 4.18. Фотография кристалла β -BaB₂O₄, выращенного в системе 0.6 BaB₂O₄ – 0.4 LiBaBO₃.

Все выращенные кристаллы β - BaV_2O_4 в системе $\text{BaV}_2\text{O}_4 - \text{LiBaVO}_3$ имели низкое качество. Поверхность их была матовой, сопровождалась глубокими трещинами и крупными включениями. На некотором этапе ростового процесса происходил переход к ячеистому росту, сопровождающийся захватом включений и образованием «подшвы».

Система $\text{BaV}_2\text{O}_4 - (0.4\text{NaF} - 0.6\text{LiF})$.

Для выращивания кристаллов β - BaV_2O_4 нами выбран состав 70 мол. % BaV_2O_4 , 30 мол. % растворителя – $(0.4 \text{ NaF} - 0.6 \text{ LiF})$. Начальная температура роста соответствовала 916°C , температурный интервал кристаллизации равен 33.5°C . Размер выращенного в этой системе кристалла ВВО составил 66 мм в диаметре, высотой 26.95 мм, масса кристалла 215 г. (рис. 4.19). Данная система характеризуется высоким значением коэффициента выхода $6.44 \text{ г/кг}\cdot^\circ\text{C}$. Кристалл обладает небольшой подошвой. В нём присутствовал только узкий подзатравочный столб твердофазных включений, тогда как в остальном объеме видимые включения отсутствовали.



Рис. 4.19. Фотография кристалла β - BaV_2O_4 , выращенного в системе $0.7 \text{ BaV}_2\text{O}_4 - 0.3 (0.4 \text{ NaF} - 0.6 \text{ LiF})$.

Проверка кристаллов β - BaV_2O_4 на наличие примесей щелочных металлов была осуществлена методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (табл. 4.10). Результаты этих анализов подтвердили высокую химическую чистоту кристаллов.

Таблица 4.10. Содержание Li, Na и K в кристаллах β -BaV₂O₄.

Концентрация, г/г	Система		
	BaV ₂ O ₄ – LiF	BaV ₂ O ₄ – (83.5 LiF – 16.5 BaF ₂)	BaV ₂ O ₄ – LiBaF ₃
Li	3.6	3.0	2.3
Na	<10	<10	<10
K	8.0	5.5	9.5

В таблице 4.11 приведены характеристики кристаллов, выращенных в системах в последовательных ростовых циклах.

Таким образом, ростовые эксперименты в четырёх системах (BaV₂O₄ – LiF, BaV₂O₄ – (40 NaF – 60 LiF), BaV₂O₄ – (83.5 LiF – 16.5 BaF₂) и BaV₂O₄ – LiBaF₃) позволяют сделать вывод, что коэффициент выхода выращенных кристаллов ВВО максимален с участием LiF в качестве растворителя, и снижается с добавлением BaF₂.

Таблица 4.11. Характеристика типичных кристаллов β -BaV₂O₄, выращенных в системах с участием растворителей LiF и BaF₂.

Система	Масса раствор-расплава, г	Масса кристалла, г	Диаметр и высота кристалла, мм	Температурный интервал кристаллизации, °С	Коэффициент выхода, г/кг·°С
I BaV ₂ O ₄ – LiF	1000	160	60 × 25	21.5	7.44
II BaV ₂ O ₄ – LiF	1000	72	53 × 20	23.5	3.1
BaV ₂ O ₄ – (40 NaF – 60 LiF)	1000	215	66 × 26.95	33.5	6.44
BaV ₂ O ₄ – (83.5 LiF – 16.5 BaF ₂)	900	165	68 × 20	33	5.55
I BaV ₂ O ₄ – LiBaF ₃	4200	520	93 × 34	27	4.58
II BaV ₂ O ₄ – LiBaF ₃	4200	320	103 × 22.5	50	1.52

I – первый ростовой цикл

II – второй ростовой цикл

4.8. Исследование кристаллов β - BaB_2O_4 , выращенных в тройной взаимной системе $\text{Li, Ba // VO}_2, \text{F}$

Оптический контроль качества. В кристаллах β - BaB_2O_4 могут присутствовать два типа дефектов: макро- и микродефекты. К первым относятся трещины, газовые и твердофазные включения, обнаруживаемые визуально, ко вторым – дефекты, обнаруживаемые при помощи инструментальных методов. С целью контроля качества из центральной части кристаллов ВВО выпиливали плоскопараллельные пластины, ориентированные перпендикулярно оси L_3 . Видимые включения во всем объеме кристалла β - BaB_2O_4 и, как следствие, неудовлетворительное его качество наблюдались в кристалле, выращенном в системе $0.6 \text{ BaB}_2\text{O}_4 - 0.4 \text{ LiBaVO}_3$. Пластины из этих кристаллов не изготавливали. Тестировали кристаллы, выращенные из составов $0.70 \text{ BaB}_2\text{O}_4 - 0.30 \text{ LiF}$, $0.70 \text{ BaB}_2\text{O}_4 - 0.30 (83.5 \text{ LiF} - 16.5 \text{ BaF}_2)$, $0.70 \text{ BaB}_2\text{O}_4 - 0.30 \text{ LiBaF}_3$ и $0.70 \text{ BaB}_2\text{O}_4 - 0.30 (40 \text{ NaF} - 60 \text{ LiF})$ были изготовлены образцы (рис. 4.20).

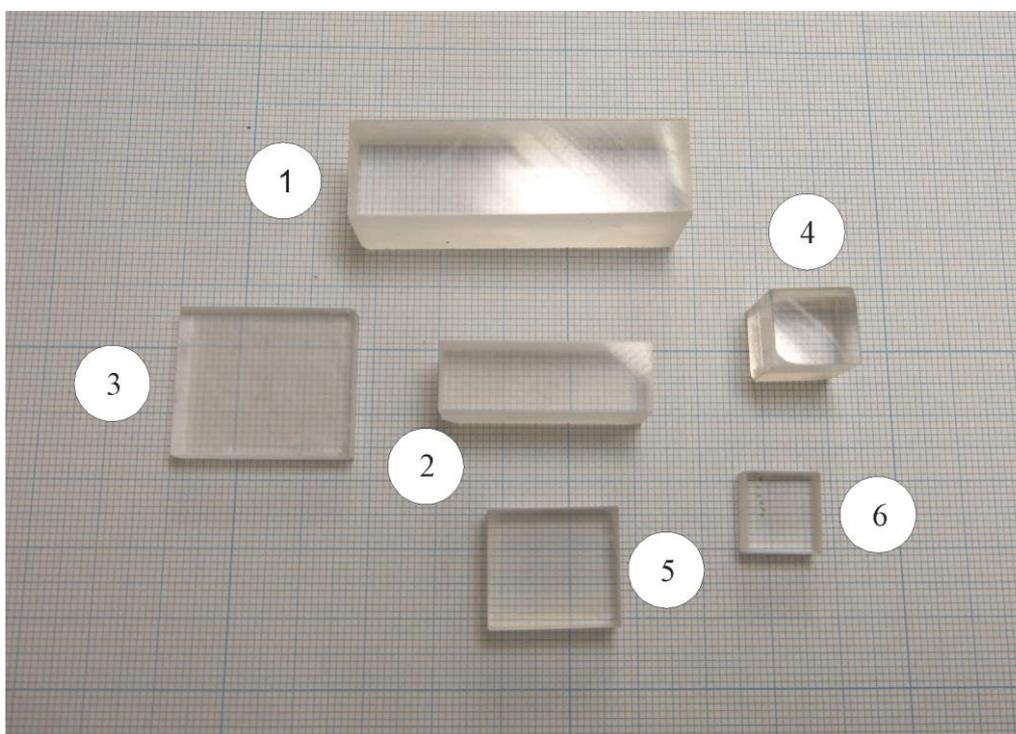


Рис. 4.20. Фотография образцов, изготовленных из кристаллов β - BaB_2O_4 , выращенных из составов: 1 – $0.70 \text{ BaB}_2\text{O}_4 - 0.30 (40 \text{ NaF} - 60 \text{ LiF})$, размеры

14 × 49 × 18 мм; 2 – 0.70 BaB₂O₄ – 0.30 LiBaF₃, первый ростовой цикл, размеры 10 × 30 × 15; 3 – 0.70 BaB₂O₄ – 0.30 LiBaF₃, второй ростовой цикл, размеры 22 × 26 × 6; 4 – 0.70 BaB₂O₄ – 0.30 LiF, размеры 12 × 19 × 8; 5 – 0.70 BaB₂O₄ – 0.30 (83.5 LiF – 16.5 BaF₂), первый ростовой цикл, размеры 12 × 11 × 16; 6 – 0.70 BaB₂O₄ – 0.30 (83.5 LiF – 16.5 BaF₂), второй ростовой цикл, размеры 11 × 12 × 6.

Исследование плоскопараллельных пластин *в поляризованном свете* позволило выявить разориентированные области в кристалле. Чередование темных и светлых полос наблюдается благодаря интерференции обыкновенной и необыкновенной волн, проходящих через кристалл. Если в кристалле отсутствуют разориентированные области, то на экране наблюдаются ровные полосы, которые при покачивании пластины сохраняют свою параллельность (рис. 4.21).

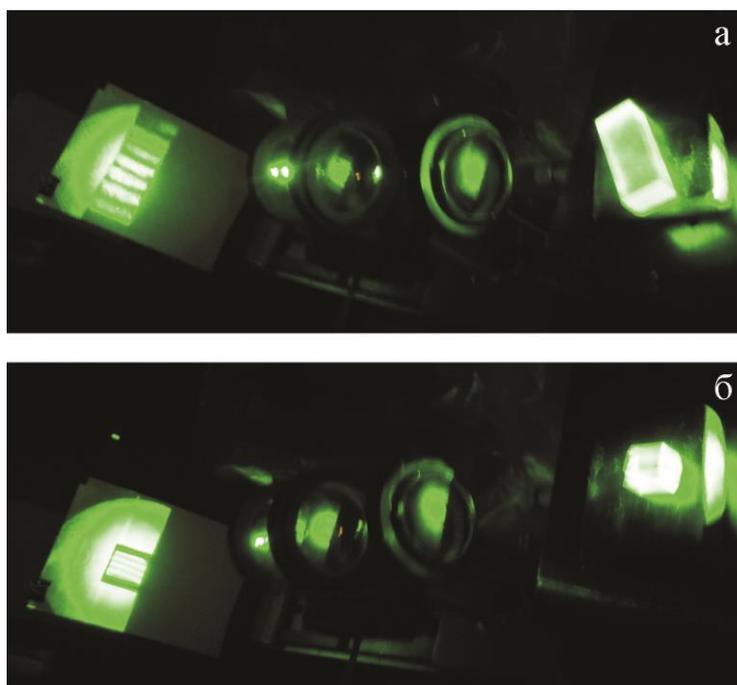


Рис. 4.21. Сопоставление интерференционных картин, полученных при прохождении света через ориентированные кристаллы β -BaB₂O₄, выращенные в системах: а – 0.70 BaB₂O₄ – 0.30 (40 NaF – 60 LiF) (блочный кристалл) и б – 0.70 BaB₂O₄ – 0.30 LiF (совершенный кристалл).

Разрывы и сдвиги интерференционных полос свидетельствуют о наличии малоугловой блочности или о наличии термоупругих напряжений. Наилучшие характеристики продемонстрировали кристаллы, выращенные в системе $\text{BaV}_2\text{O}_4 - \text{LiF}$.

Тем не менее, необходимо отметить, что отсутствие неоднородностей, остаточных термических напряжений, трещин, границ блоков и видимых включений не является достаточным условием для успешного использования кристаллов в оптоэлектронике. Важным параметром является величина рассеивания лазерного луча в кристалле, которая в значительной мере обуславливается химической неоднородностью. Она, в свою очередь, определяется чистотой исходных химических реактивов и режимом кристаллизации ВВО. На рис. 4.22 приведены фотографии образцов $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$, просвеченным лазерным лучом. На рисунке 4.22а лазерный луч, проходящий через кристалл виден четко. Следовательно, этот кристалл является лишь ограниченно пригодным для использования в лазерах с малой интенсивностью излучения. При прохождении лазерного луча через оптически однородный кристалл (рис. 4.22б) видны лишь два световые пятна на входе и выходе из кристалла.

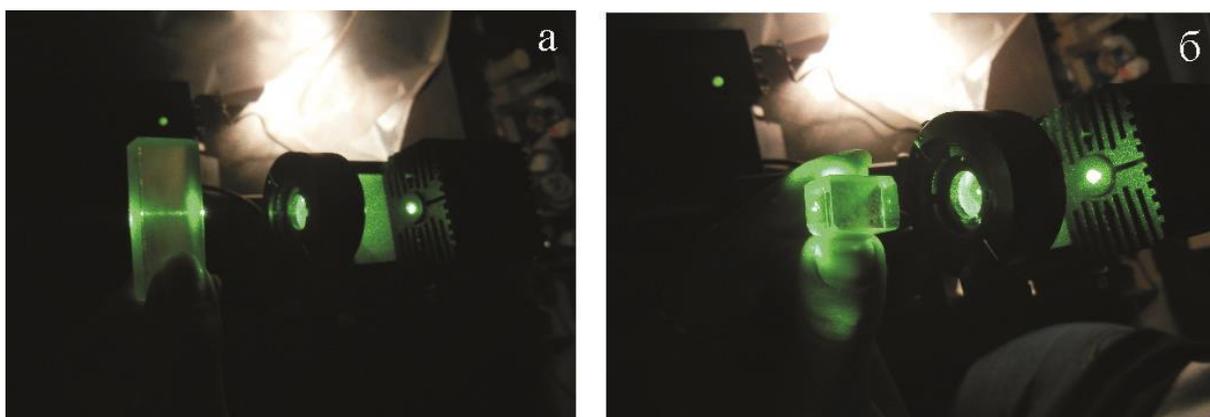


Рис. 4.22. Фотографии образцов $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$ при прохождении через них лазерного луча: а – луч рассеивается в объеме кристалла, выращенного из состава $0.70 \text{ BaV}_2\text{O}_4 - 0.30 (40 \text{ NaF} - 60 \text{ LiF})$, б – луч не виден при прохождении через кристалл, выращенный из состава $0.70 \text{ BaV}_2\text{O}_4 - 0.30 \text{ LiF}$.

Тестирование выращенных нами кристаллов ВВО дало следующие результаты. В кристаллах, выращенных из состава $0.70 \text{ BaV}_2\text{O}_4 - 0.30 (40 \text{ NaF} - 60 \text{ LiF})$ при внешнем высоком качестве и отсутствии блочности (см. рис. 4.21), наблюдалось равномерное рассеяние лазерного луча во всем объеме кристалла.

Кристаллы $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$, выращенные в системе $\text{BaV}_2\text{O}_4 - \text{LiF}$, содержали включения в некоторых частях объема, но в свободных от включений областях кристалла рассеяние лазерного излучения не наблюдалось.

В кристаллах, выращенных из состава $0.70 \text{ BaV}_2\text{O}_4 - 0.30 (83.5 \text{ LiF} - 16.5 \text{ BaF}_2)$, рассеяние лазерного излучения наблюдается не по всему объему кристалла и отсутствуют разориентированные области.

В кристаллах, выращенных из состава $0.70 \text{ BaV}_2\text{O}_4 - 0.30 \text{ LiBaF}_3$ рассеяние лазерного излучения в кристалле, полученном в первом ростовом цикле значительно больше, чем во втором. Следует подчеркнуть, что от первого ко второму ростовому циклу коэффициент выхода уменьшился в три раза (см. табл. 4.11). К недостаткам данной системы относится, как отмечалось выше, невысокое значение коэффициента выхода по сравнению с системами $\text{BaV}_2\text{O}_4 - \text{LiF}$ и $\text{BaV}_2\text{O}_4 - (83.5 \text{ LiF} - 16.5 \text{ BaF}_2)$.

Таким образом, наилучшие оптические характеристики присущи кристаллам ВВО, выращенным в системе $\text{BaV}_2\text{O}_4 - \text{LiF}$.

Заключение к главе 4

Рассмотренная нами тройная взаимная система $\text{Li, Ba} // \text{VO}_2, \text{F}$ является частью четверной взаимной системы $\text{Li, Ba, V} // \text{O, F}$. Были построены фазовые диаграммы систем $\text{BaV}_2\text{O}_4 - (\text{LiF})_2$, $\text{BaV}_2\text{O}_4 - \text{LiBaF}_3$ и $\text{BaV}_2\text{O}_4 - \text{LiBaVO}_3$. Область первичной кристаллизации $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$ для системы $\text{BaV}_2\text{O}_4 - (\text{LiF})_2$ лежит в интервале от 65 до 50 мол. % BaV_2O_4 , для системы $\text{BaV}_2\text{O}_4 - \text{LiBaF}_3$ – от 70 до 55 мол. % BaV_2O_4 , для системы $\text{BaV}_2\text{O}_4 - \text{LiBaVO}_3$ – от 65 до 55 мол. % BaV_2O_4 .

На основании проведенных исследований по совокупности методов ДТА, ВПА и твердофазного синтеза детально изучено фазообразование в тройной

взаимной системе $\text{Li, Ba // VO}_2, \text{F}$ и показана ее перспективность для выращивания кристаллов бората бария.

Приведены изотермические и политермические сечения в тройной взаимной системе $\text{Li, Ba // VO}_2, \text{F}$. В исследуемой системе образуется соединение $\text{LiBa}_2\text{V}_5\text{O}_{10}$ (плавится по перетектической реакции при 930°C) и соединение LiBaF_3 (температура инконгруэнтного плавления составляет 850°C). Поверхность ликвидуса системы состоит из полей первичной кристаллизации шести соединений: BaV_2O_4 , BaF_2 , LiBaF_3 , LiF , LiVO_2 , $\text{LiBa}_2\text{V}_5\text{O}_{10}$, разделенных кривыми совместной кристаллизации и четырьмя инвариантными точками.

Эксперименты по выращиванию кристаллов $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$ из различных растворителей тройной взаимной системы $\text{Li, Ba // VO}_2, \text{F}$ и в основании призмы $\text{BaO - V}_2\text{O}_3 - \text{Li}_2\text{O}$ четверной взаимной системы Li, Ba, V // O, F показали, что от первого ко второму ростовому циклу происходит уменьшение коэффициента выхода.

В итоге с использованием методики выращивания затравочного кристалла в приповерхностном слое раствор–расплава получены кристаллы $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$ диаметром 93 мм, высотой 34 мм и весом 520 г. Сделано практически важное заключение, что в технологических целях для получения более совершенных объемных кристаллов $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$ в системах $\text{BaV}_2\text{O}_4 - \text{LiF}$, $\text{BaV}_2\text{O}_4 - (83.5 \text{ LiF} - 16.5 \text{ BaF}_2)$ и $\text{BaV}_2\text{O}_4 - \text{LiBaF}_3$ целесообразно использовать только свежеприготовленных расвор–расплавов.

Тестирование, выращенных нами кристаллов ВВО дало следующие результаты. Кристаллы $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$, выращенные в системе $0.7 \text{ BaV}_2\text{O}_4 - 0.3 \text{ LiF}$ содержат локальную область, обогащенную включениями, вместе с тем в свободных от включений областях этих кристаллов рассеяния лазерного излучения не наблюдалось. В кристаллах, выращенных в системе $0.7 \text{ BaV}_2\text{O}_4 - 0.3 (83.5 \text{ LiF} - 16.5 \text{ BaF}_2)$, отсутствовали разориентированные области и рассеяние лазерного излучения проявлялось только в локальных участках, в то время как в кристаллах, выращенных в системе $0.70 \text{ BaV}_2\text{O}_4 - 0.30 (40 \text{ NaF} - 60 \text{ LiF})$ при их внешне высоком качестве и отсутствии блочности, отмечалось

равномерное рассеяние лазерного луча во всем объеме кристалла. В кристаллах, выращенных в системе $0.70 \text{ BaV}_2\text{O}_4 - 0.30 \text{ LiBaF}_3$, рассеяние лазерного излучения в кристалле $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$, выращенном в первом ростовом цикле значительно больше, чем во втором. Следует отметить, что от первого ко второму ростовому циклу коэффициент выхода уменьшился в три раза.

Согласно полученным данным, можно сделать вывод, что наилучшим растворителем из изученных является фторид лития, в то время как добавка фторида бария вызывает деградацию раствор–расплава и ухудшает качество кристаллов.

ГЛАВА 5. ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ $\text{LiBa}_{12}(\text{VO}_3)_7\text{F}_4$ В ЧЕТВЕРНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЕ Ba, V, Li // O, F

5.1. Фторидоборат лития–бария $\text{LiBa}_{12}(\text{VO}_3)_7\text{F}_4$

Устойчивый интерес к фторидоортоборатам обусловлен возможностью применения их кристаллов в разнообразных оптических системах. Выполненное нами детальное исследование тройной взаимной системы Li, Ba // VO, F (гл. 4) позволило легко перейти к анализу четверной взаимной системы Li, Ba, V // O, F. Среди наиболее перспективных кристаллов, выращенных в этой системе известен оптически одноосный кристалл $\text{LiBa}_{12}(\text{VO}_3)_7\text{F}_4$, обладающий тетрагональной симметрией (пространственная группа $I4/mcm$, параметры элементарной ячейки: $a=13,5709(6)$ Å и $c=14,9908(13)$ Å (Zhao et al., 2014). Особенностью структуры данного кристалла является наличие крупных октагональных каналов, ориентированных вдоль оси L_4 с располагающимися в них структурными единицами $\text{LiF}_4 - \text{VO}_3$ (рис. 5.1).

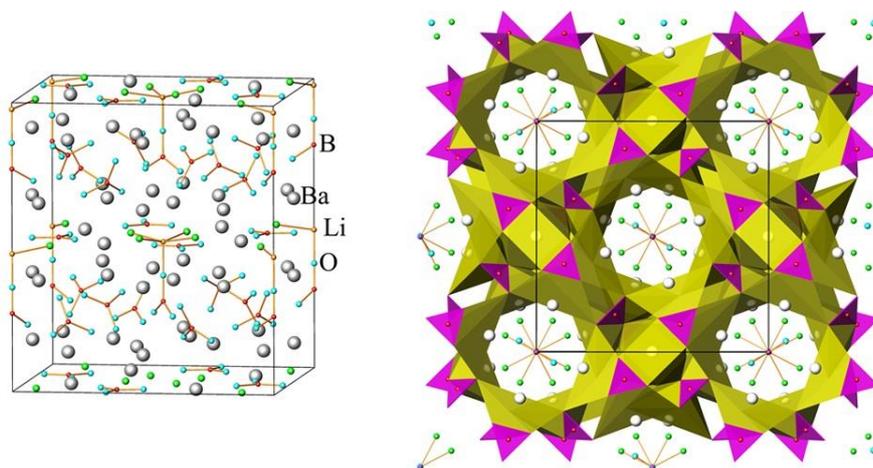


Рис. 5.1. Проекция структуры $\text{LiBa}_{12}(\text{VO}_3)_7\text{F}_4$ вдоль оси c (Zhao et al., 2014).

Авторы работы (Zhao et al., 2014) выращивали кристаллы $\text{LiBa}_{12}(\text{VO}_3)_7\text{F}_4$ методом раствор–расплавной кристаллизации из исходных компонентов, взятых в соотношении $0.3 \text{ BaCO}_3 : 0.3 \text{ BaF}_2 : 0.3 \text{ H}_3\text{BO}_3 : 0.1 \text{ Li}_2\text{CO}_3$, при охлаждении

раствор–расплава со скоростью 10 °С/сут от 910 °С. Цвет кристаллов $\text{LiBa}_{12}(\text{VO}_3)_7\text{F}_4$ описан как фиолетовый, эффектом дихроизма отмечен не был.

Для проведения нами экспериментов по выращиванию спонтанных кристаллов $\text{LiBa}_{12}(\text{VO}_3)_7\text{F}_4$ в четверной взаимной системе Ba, V, Li//O, F, в платиновый тигель диаметром 40 мм и высотой 60 мм наплавляли раствор–расплав состава 0.3 BaCO_3 : 0.3 BaF_2 : 0.3 H_3BO_3 : 0.1 Li_2CO_3 массой от 40 до 120 г. Точку насыщения определяли, снижая ступенчато температуру по 5 °С и снимая переохлаждение платиновым щупом (Kokh et al., 2016). При достижении температуры насыщения наблюдали образование кристаллических зародышей размером 0.5–1 мм, которые сохранялись или незначительно увеличивались в размере с течением времени. Для осуществления спонтанной кристаллизации в центральную часть поверхности расплава при температуре сохранения зародышей помещали платиновый стержень с петлей. Охлаждение раствор–расплава проводили со скоростью 1.2 град/сут для укрупнения спонтанного кристалла в течение 7 сут. Платиновую петлю с выросшим кристаллом извлекали из расплава и охлаждали. Из выращенного кристалла была изготовлена серия затравок, пригодных для последующих экспериментов. В таблице 5.1 приведены результаты серии экспериментов по выращиванию кристаллов $\text{LiBa}_{12}(\text{VO}_3)_7\text{F}_4$ на платиновую петлю и на затравку.

Дальнейшее выращивание кристаллов $\text{LiBa}_{12}(\text{VO}_3)_7\text{F}_4$ производили на затравку сечением 3 × 3 мм. После определения равновесной температуры при касании затравкой в центре поверхности раствор–расплава производили ее разращивание. Рост кристаллов осуществляли в условиях снижения температуры со скоростью от 1.2–2 град/сут при одностороннем вращении кристалла со скоростью 1.2 об/мин (см. табл. 5.1, оп. 48–91) и 2 об/мин (см. табл. 5.1, оп. 37–507). Продолжительность роста составила 10 и 15 суток, соответственно, после чего кристалл отрывали от расплава и охлаждали со скоростью 15 °С/час до комнатной температуры.

Из раствор–расплава состава 0.3 BaCO_3 : 0.3 BaF_2 : 0.3 H_3BO_3 : 0.1 Li_2CO_3 массой 100 г. был выращен кристалл $\text{LiBa}_{12}(\text{VO}_3)_7\text{F}_4$ массой 28.15 г., 35 мм в

диаметре и 15 мм в высоту. Коэффициент выхода составил 9.38 г/кг °С. Начальная температура роста отвечает 900 °С, температурный интервал кристаллизации 30 °С. Продолжительность роста составила 25 суток. Выращенный кристалл обладал отчетливым эффектом дихроизма, подобным александритовому и изменял свою окраску от зеленовато–желтой до темно–фиолетовой (рис. 5.2а,б, см. табл. 5.1, оп. 37–507).

Из раствор–расплава состава $0.25 \text{ BaCO}_3 : 0.25 \text{ BaF}_2 : 0.35 \text{ H}_3\text{BO}_3 : 0.15 \text{ Li}_2\text{CO}_3$ массой 40 г на платиновую петлю был выращен спонтанный кристалл массой 13.1 г без вращения. Продолжительность роста составила 16 суток при скорости снижения температуры 1.2–2 град/сут (рис. 5.2в, см. табл. 5.1, оп. 48–88). Полученный кристалл, не обладает эффектом дихроизма.

Жао с соавторами (Zhao et al., 2014) объяснили фиолетовый цвет, выращенного ими кристалла присутствием в нем хрома, заимствованного из материала нагревателя. В нашем случае дихроизм не может быть обусловлен наличием иона–хромофора Cr^{3+} , поскольку в использованных нами печах нагреватель защищен трубкой из оксида алюминия.

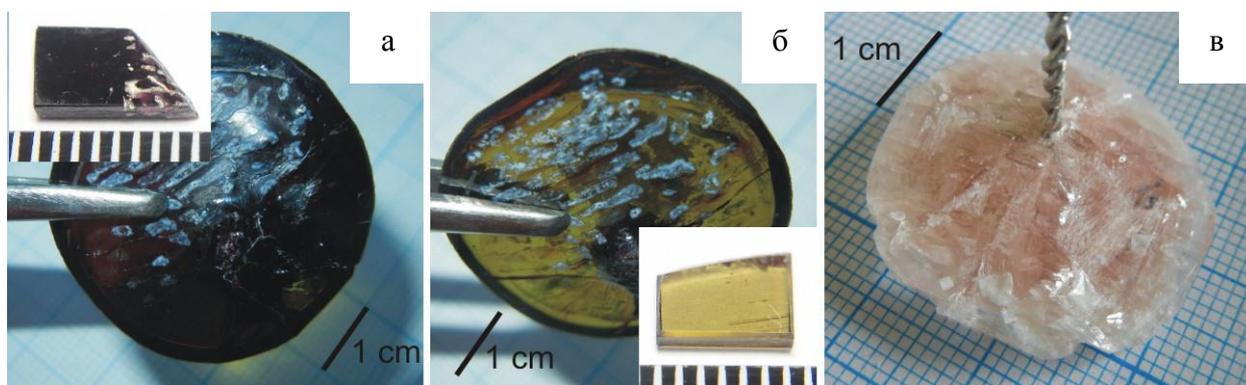


Рис. 5.2. Кристалл $\text{LiBa}_{12}(\text{VO}_3)_7\text{F}_4$, обладающий эффектом дихроизма и изменяющий свою окраску от темно–фиолетовой (а) до зеленовато–желтой (б), кристалл $\text{LiBa}_{12}(\text{VO}_3)_7\text{F}_4$, не обладающий эффектом дихроизма (в).

Таблица 5.1. Результаты серии экспериментов по выращиванию кристаллов $\text{LiBa}_{12}(\text{BO}_3)_7\text{F}_4$ на платиновую петлю и на заправку.

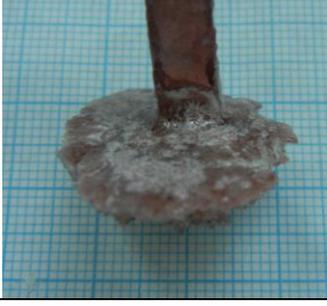
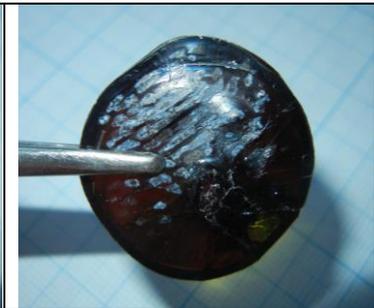
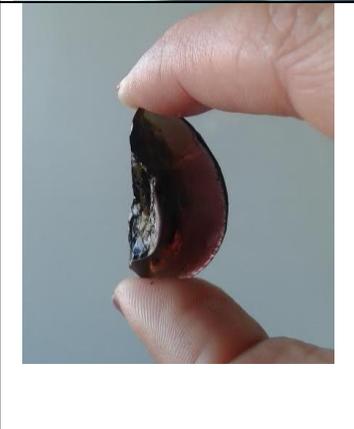
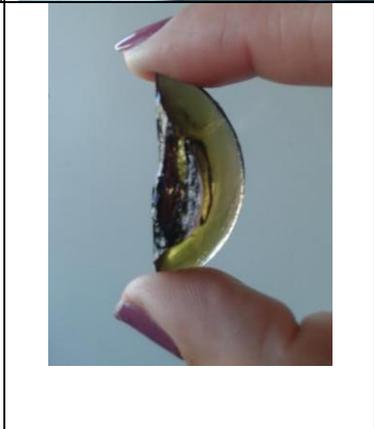
№ опыта	Состав раствор- расплава	Способ выращивания кристалла	T, °C	Цвет	Фото кристаллов	
48–88	0.25 BaCO_3 : 0.25 BaF_2 : 0.35 H_3BO_3 : 0.15 Li_2CO_3	На платиновую петлю	807	Светло-розовый		
48–89	0.3 BaCO_3 : 0.3 BaF_2 : 0.3 H_3BO_3 : 0.1 Li_2CO_3	На заправку из оп. 48–88	805	Темно-розовый		
48–90	0.3 BaCO_3 : 0.3 BaF_2 : 0.3 H_3BO_3 : 0.1 Li_2CO_3	На заправку из оп. 37–504 + вращение = 4 об/мин	825	Темно-розовый		

Таблица 5.1. Результаты серии экспериментов по выращиванию кристаллов $\text{LiBa}_{12}(\text{BO}_3)_7\text{F}_4$ на платиновую петлю и на затравку (продолжение).

№ опыта	Состав раствор– расплава	Способ выращивания кристалла	Т, °С	Цвет	Фото кристаллов	
48–91	0.3 BaCO_3 : 0.3 BaF_2 : 0.3 H_3BO_3 : 0.1 Li_2CO_3	На затравку из оп. 37–507 + вращение = 1.2 об/мин	896	Светло– зеленый / темно– фиолетовый		
37–503	0.3 BaCO_3 : 0.3 BaF_2 : 0.3 H_3BO_3 : 0.1 Li_2CO_3	На платиновую петлю	890	Бордовый		
37–504	0.3 BaCO_3 : 0.3 BaF_2 : 0.3 H_3BO_3 : 0.1 Li_2CO_3	На затравку из оп. 37–503	882	Бордовый		

Таблица 5.1. Результаты серии экспериментов по выращиванию кристаллов $\text{LiBa}_{12}(\text{BO}_3)_7\text{F}_4$ на платиновую петлю и на затравку (окончание).

№ опыта	Состав раствор- расплава	Способ выращивания кристалла	Т, °С	Цвет	Фото кристаллов	
37–507	0.3 BaCO_3 : 0.3 BaF_2 : 0.3 H_3BO_3 : 0.1 Li_2CO_3	На затравку из оп. 37–503 + вращение = 2 об/мин	916	Светло- зеленый / темно- фиолетовый		
37–508	0.3 BaCO_3 : 0.3 BaF_2 : 0.3 H_3BO_3 : 0.1 Li_2CO_3	На затравку из оп. 37–507 + вращение = 2 об/мин	890	Темно-бордовый		

Состав всех кристаллических фаз был определен с помощью рентгенофазового анализа. На рисунке 5.3 приведено сравнение дифрактограмм кристаллов $\text{LiBa}_{12}(\text{VO}_3)_7\text{F}_4$, выращенных нами и соединения, синтезированного в работе (Zhao et al., 2014).

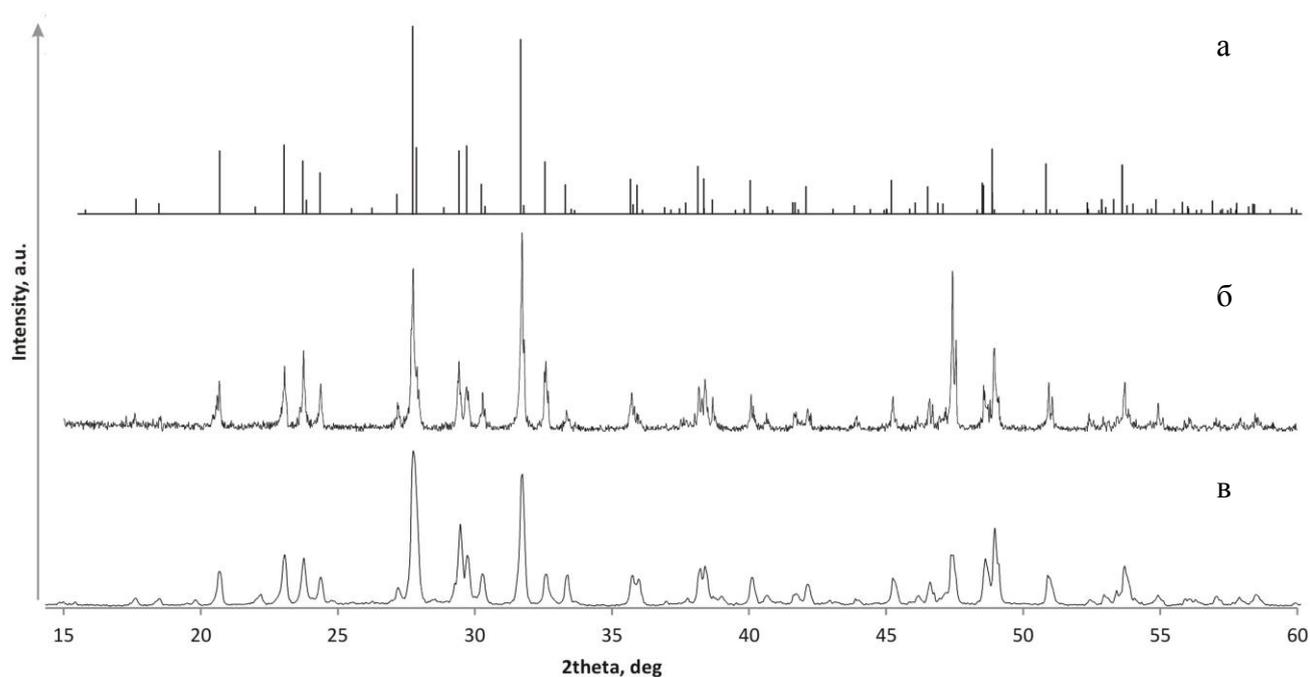


Рис. 5.3. а – дифрактограмма соединения $\text{LiBa}_{12}(\text{VO}_3)_7\text{F}_4$, синтезированного в работе (Zhao et al., 2014), б – порошковая дифрактограмма кристалла $\text{LiBa}_{12}(\text{VO}_3)_7\text{F}_4$, изображенного на рисунке 5.2 (а, б) и в – порошковая дифрактограмма кристалла $\text{LiBa}_{12}(\text{VO}_3)_7\text{F}_4$, изображенного на рисунке 5.2 (в).

Для изучения спектров пропускания, из выращенного кристалла $\text{LiBa}_{12}(\text{VO}_3)_7\text{F}_4$ с эффектом дихроизма были изготовлены 2 пластинки (см. рис. 5.2), ориентированные перпендикулярно и параллельно оптической оси. Спектры пропускания из этих пластинок регистрировали с помощью спектрометра Cary 100, Varian: рабочий диапазон составляет 200–900 нм, спектральное разрешение 0.1 нм и ИК-спектрометр Nicolet 6700, Thermo Fisher Scientific: рабочий диапазон 1100–370 cm^{-1} , спектральное разрешение 1 cm^{-1} (рис. 5.4).

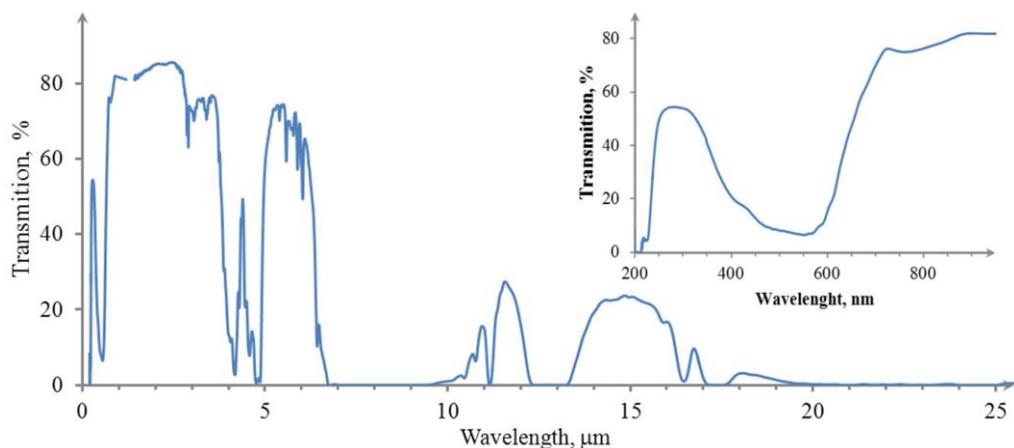


Рис. 5.4. Спектры пропускания пластинки из кристалла $\text{LiBa}_{12}(\text{BO}_3)_7\text{F}_4$ толщиной 0.60 мм, вырезанной перпендикулярно оптической оси.

На рисунке 5.4 видно, что прозрачность окна $\text{LiBa}_{12}(\text{BO}_3)_7\text{F}_4$ расположена в диапазоне длин волн 0.7–3.5 and 5.5–6.5 μm . Спектры пропускания для пластины толщиной 0.60 мм были записаны с помощью поляризованного светового луча. Направление поляризации падающего излучения было параллельно e - (т.е. поляризация вдоль оптической оси) и o -волны (т.е. поляризация перпендикулярна к оптической оси).

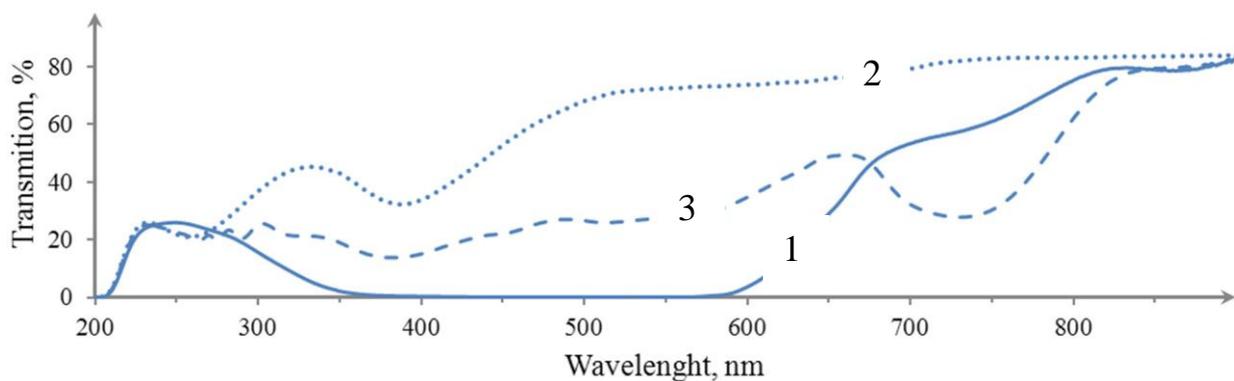


Рис. 5.5. Спектры пропускания пластинки из кристалла $\text{LiBa}_{12}(\text{BO}_3)_7\text{F}_4$ толщиной 1.80 мм, вырезанной вдоль оптической оси для: 1 – параллельно оси L_4 , 2 – перпендикулярно оси L_4 , 3 – под углом 45° к оси L_4 .

На рисунке 5.5 отчетливо видно, что спектры пропускания сильно зависят от поляризации света. o -волна, имеющая поляризацию,

перпендикулярную к оптической оси сильно поглощается. Поглощение электронной волны при $0.35\text{--}0.6\ \mu\text{м}$ сильно зависит от направления распространения, что может быть использовано при проектировании поляризатора.

5.2. Выращивание объемных кристаллов $\text{LiBa}_{12}(\text{VO}_3)_7\text{F}_4$

Для проведения экспериментов по выращиванию объемных кристаллов $\text{LiBa}_{12}(\text{VO}_3)_7\text{F}_4$ в четверной взаимной системе Ba, B, Li//O, F в платиновый тигель диаметром 80 мм и высотой 90 мм наплавляли раствор–расплав состава $0.3 \text{ BaCO}_3 : 0.3 \text{ BaF}_2 : 0.3 \text{ H}_3\text{VO}_3 : 0.1 \text{ Li}_2\text{CO}_3$ массой от 500 г. Всего было проведено 4 ростовых эксперимента. Выращивание кристаллов осуществляли в условиях снижения температуры со скоростью от 1.2–1.5 град/сут при одностороннем вращении кристалла со скоростью 1.2 об/мин. Продолжительность роста составила 24–28 суток, после чего кристалл отрывали от расплава и охлаждали со скоростью 15 °С/час до комнатной температуры. Фотографии типичных кристаллов представлены на рисунках 5.6 и 5.7.

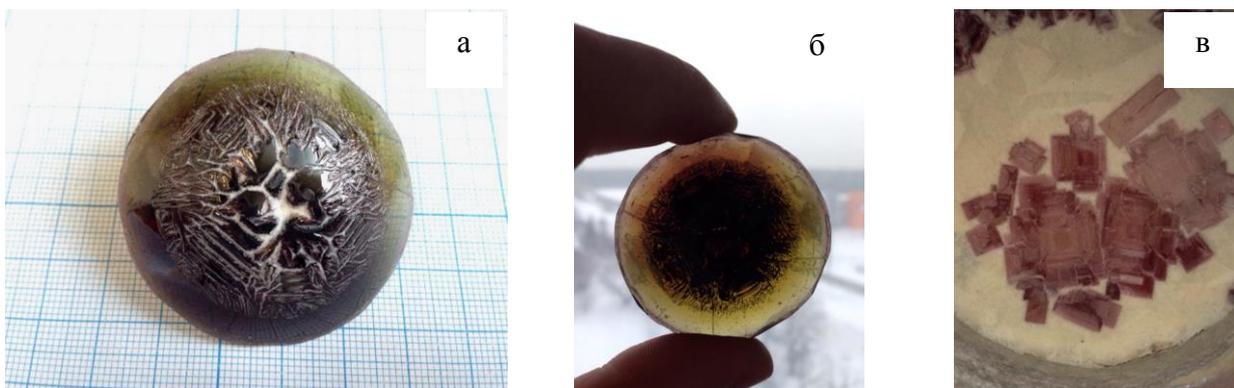


Рис. 5.6. Фотография кристалла $\text{LiBa}_{12}(\text{VO}_3)_7\text{F}_4$ (44.76 г.) (а, б), обладающего эффектом дихроизма и тигля (в) после ростового процесса.



Рис. 5.7. Фотография кристалла $\text{LiBa}_{12}(\text{BO}_3)_7\text{F}_4$ (49.25 г.), обладающего эффектом дихроизма.

Наличие эффекта избирательного поглощения у кристаллов $\text{LiBa}_{12}(\text{BO}_3)_7\text{F}_4$, т.е. эффекта дихроизма, обеспечивает возможность их применения в качестве дихроичных поляризаторов.

Дихроичный поляризатор на кристалле $\text{LiBa}_{12}(\text{BO}_3)_7\text{F}_4$ будет представлять собой плоскопараллельную пластинку, ориентированную таким образом, что оптическая ось L_4 (ось поглощения) будет расположена в плоскости пластинки. Если перпендикулярно поверхности пластинки направить луч неполяризованного (натурального) света в диапазоне 200–800 нм, то на выходе из пластинки мы получим луч поляризованного света в плоскости, перпендикулярной оптической оси кристалла. Толщина пластинки должна быть оптимизирована в соответствии с поставленными задачами. Таким образом, устройства, изготовленные из кристалла $\text{LiBa}_{12}(\text{BO}_3)_7\text{F}_4$ могут найти свое применение для получения линейно-поляризованного света в оптико-электронных приборах: поляриметрах, эллипсометрах, дихрометрах, фотоэлектрических автоколлиматорах, модуляторах световых потоков, устройствах индикации, отображения и хранения информации, элементов памяти.

Заключение к главе 5

Неизменный интерес к фторидоортоборатам определен возможностью применения их кристаллов в различных оптических системах. Среди наиболее перспективных кристаллов, выращенных в четверной взаимной системе Li, Ba, B // O, F был известен оптически одноосный кристалл $\text{LiBa}_{12}(\text{BO}_3)_7\text{F}_4$, обладающий тетрагональной симметрией (пространственная группа $I4/mcm$, параметры элементарной ячейки: $a=13,5709(6) \text{ \AA}$ и $c=14,9908(13) \text{ \AA}$.

В четверной взаимной системе Li, Ba, B // O, F из состава $0.3 \text{ BaCO}_3 : 0.3 \text{ BaF}_2 : 0.3 \text{ H}_3\text{BO}_3 : 0.1 \text{ Li}_2\text{CO}_3$ нами выращены объемные кристаллы $\text{LiBa}_{12}(\text{BO}_3)_7\text{F}_4$, характеризующиеся наличием эффекта дихроизма (избирательного поглощения) в видимой области спектра, что обеспечивает возможность их применения в качестве дихроичных поляризаторов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Фактологическую основу данной работы составляют систематические исследования фазовых равновесий в тройной взаимной системе $\text{Li, Ba // VO}_2, \text{F}$, которые показали ее перспективность для выращивания кристаллов $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$. Полученные результаты являются новыми, они имеют как фундаментальный, так и несомненный прикладной характер. Основные результаты данной работы состоят в следующем.

1. Модифицированным методом визуально–политермического анализа, методами спонтанной кристаллизации расплава на платиновую петлю, твердофазного синтеза и рентгенофазового анализа были изучены химические процессы и фазовые равновесия в системах $\text{BaV}_2\text{O}_4 - \text{MF}$ ($\text{M} = \text{Li, Na, K}$). Установлено, что рассмотренные системы не являются квазибинарными, но пригодны для выращивания $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$. Построены ликвидусы систем и определены интервалы кристаллизации $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$.

2. Выбор оптимального растворителя в исследуемых областях потребовал изучения шести разрезов. В соответствии с результатами экспериментально-исследовательских работ была построена фазовая диаграмма системы $\text{BaV}_2\text{O}_4 - (\text{LiF})_2$. Удалось доказать, что система $\text{BaV}_2\text{O}_4 - (\text{LiF})_2$ является перспективной для роста кристаллов ВВО несмотря на узкий концентрационный интервал кристаллизации $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$ (65 – 50 мол. % BaV_2O_4) Коэффициент выхода кристаллов $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$ в этой системе высок и составляет 7.44 г/кг·°С.

3. Детально изучено фазообразование в системах $\text{BaV}_2\text{O}_4 - \text{LiBaF}_3$ и $\text{BaV}_2\text{O}_4 - \text{LiBaVO}_3$. Установлено, что каждая из них пригодна для выращивания кристаллов $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$. Концентрационные интервалы 70–55 мол. % BaV_2O_4 и 65–55 мол. % BaV_2O_4 отвечают областям первичной кристаллизации $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$ в системах $\text{BaV}_2\text{O}_4 - \text{LiBaF}_3$ и $\text{BaV}_2\text{O}_4 - \text{LiBaVO}_3$, соответственно. Построены фазовые диаграммы систем $\text{BaV}_2\text{O}_4 - \text{LiF}$ и $\text{BaV}_2\text{O}_4 - \text{LiBaF}_3$.

4. Тройная взаимная система Li, Ba // VO₂, F экспериментально изучена впервые. Приведены изотермические и политермические сечения в тройной взаимной системе Li, Ba // VO₂, F. Установлено, что поверхность ликвидуса системы состоит из полей первичной кристаллизации шести соединений: BaV₂O₄, BaF₂, LiBaF₃, LiF, LiVO₂, LiBa₂V₅O₁₀, разделенных кривыми совместной кристаллизации и четырьмя инвариантными точками.

5. Эксперименты по выращиванию кристаллов β-BaV₂O₄ из различных растворителей тройной взаимной системы Li, Ba // VO₂, F и в основании призмы BaO – V₂O₃ – Li₂O четверной взаимной системы Li, Ba, V // O, F показали, что в системах BaV₂O₄ – LiF, BaV₂O₄ – (83.5 LiF – 16.5 BaF₂) и BaV₂O₄ – LiBaF₃ от первого ко второму ростовому циклу происходит уменьшение коэффициента выхода кристаллов ВВО в два и три раза, соответственно. На этом основании были даны рекомендации использовать для выращивания объемных кристаллов β-BaV₂O₄ только свежеприготовленные раствор–расплавы. Согласно полученным данным наилучшим растворителем для роста ВВО признан фторид лития, тогда как добавка фторида бария вызывает деградацию раствор–расплава.

6. Впервые выращены кристаллы фазы Ba₃(VO₃)_{2-x}F_{3x} и расшифрована их структура (ромб. с., *Pbam*, $a = 13.60119(16) \text{ \AA}$, $b = 13.65014(16) \text{ \AA}$, $c = 14.87279(15) \text{ \AA}$, $Z = 4$)

7. В четверной взаимной системе Li, Ba, V // O, F выращены объемные кристаллы LiBa₁₂(VO₃)₇F₄, обладающие эффектом избирательного поглощения (дихроизма) в видимой области спектра, пригодные для получения линейно–поляризованного света в оптико–электронных приборах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Азулянский А.И., Бессонова В.А.* Плавкость солевых систем содержащих фториды лития, бария и лантана // Журн. неорганической химии. – 1982. – Т. 27, № 4. – С.1029–1032.
- Беккер Т.Б.* Фазообразование и рост кристаллов в четверной взаимной системе Na, Ba, B // O, F: дисс. докт. г.–м. наук / Т.Б. Беккер; Институт минералогии и петрографии. – Новосибирск, 2002. – 271 с.
- Беккер Т.Б., Федоров П.П., Кох А.Е.* Фазообразование в системе BaB_2O_4 – BaF_2 // Кристаллография. – 2012. – Т. 57, № 4. – С. 643–647.
- Бергман А.Г., Бухалова Г.А.* Термодинамические взаимоотношения в тройных взаимных системах с комплексобразованием // Изв. сектора физ.–хим. анализа. – 1952. – Т. 21. – С. 228–249.
- Бергман А. Г., Домбровская Н. С.* Об обменном разложении в отсутствие растворителя // Журн. русск. физ.-хим. общ. – 1929. – Т. 61. Вып. 8. – С 451–1478.
- Бубнова Р.С., Филатов С.К.* Высокотемпературная кристаллохимия боратов и боросиликатов. – СПб.: Наука, 2008. – 760 с.
- Бухалова Г.А., Бережная В.Т., Бергман А.Г.* Тройные системы из фторидов кальция, бария и щелочных металлов // Журн. неорганической химии. – 1961. – Т. VI. – Вып. 10. – С. 2359–2363.
- Быков А.Б., Дозмаров В.В., Мельников О.К.* Выращивание монокристаллов β - BaB_2O_4 из фторсодержащих раствор–расплавов // Кристаллография. – 1994. – Т. 39, № 4. – С. 720–724.
- Годовиков А.А.* Минералогия. М.: Недра, 1983. 647 с.
- Диаграммы плавкости солевых систем. Тройные взаимные системы /* Под ред. В.И. Посыпайко и Е.А. Алексеевой. – М.: Химия, 1976. – 392 с.
- Казанская Е.В., Чемодина Т.Н., Егоров–Тисменко Ю.К., Симонов М.А., Белов Н.В.* Уточненная кристаллическая структура пентагидроборита $Ca[V_2O(OH)_6] \cdot 2H_2O$ // Кристаллография. – 1977. – Т.22, №1. – С. 66–68.

- Каплун А.Б., Галашов Е.Н., Вшивкова Г.Д.* Система $\text{BaF}_2\text{--BaB}_2\text{O}_4$ // Неорганические материалы. – 1991. – Т. 21, № 8. – С. 1723–1725.
- Каплун А.Б., Галашов Е.Н., Вшивкова Г.Д., Мешалкин А.Б.* Кристаллообразование $\beta\text{--BaB}_2\text{O}_4$ в системе $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{--Na}_2\text{O}\cdot\text{BaB}_2\text{O}_4$ // Кристаллография. – 1994. – Т. 30, № 4. – С. 521–524.
- Каплун А.Б., Линьков С.П.* Исследование процессов кристаллизации и плавления вибрационным методом. – В кн. Фазовые переходы в чистых кристаллах и бинарных сплавах: Сб. научн. тр. – Новосибирск, 1980. С. 92–116.
- Каплун А.Б., Мешалкин А.Б.* Исследование фазовых равновесий в системе оксид лития – оксид бора // Неорганические материалы. – 1999. – Т. 35, № 11. – С. 1349–1354.
- Кононова Н.Г., Кох А.Е.* Способ приготовления раствор–расплава для выращивания монокристаллов $\beta\text{--BaB}_2\text{O}_4$. Патент RU №2195520. Бюл. №36, 27.12.2002.
- Кононова Н.Г., Кох А.Е., Федоров П.П.* Способ исследования фазовых превращений. Патент RU №2229702. Бюл. №15, 27.05.2004.
- Кох А.Е., Кох В.Е., Кононова Н.Г.* Устройство для подпитки растущего кристалла // Приборы и техника эксперимента. – 1999. – № 2. – С. 145–147.
- Кох А.Е.* Метод управления процессами тепломассопереноса при выращивании кристаллов посредством изменения симметрии и вращения теплового поля: дисс. докт. техн. наук / А.Е. Кох; Институт минералогии и петрографии. – Новосибирск, 2002. – 271 с.
- Кох А.Е., Кононова Н.Г., Федоров П.П., Боярков В.С., Закалюкин Р.М., Чубаренко В.А.* О вхождении примесей щелочных металлов в монокристаллы метабората бария $\beta\text{--BaB}_2\text{O}_4$ // Кристаллография. – 2002. – Т. 47, № 4. – С. 616–622.
- Кох А.Е., Кононова Н.Г., Беккер Т.Б., Каргин Ю.Ф., Фурманова Н.Г., Федоров П.П., Кузнецов С.В., Ткаченко Е.А.* Фазовая диаграмма системы $\text{BaO--BaB}_2\text{O}_4$ // ЖНХ. – 2005. – Т. 50, № 11. – С. 1868–1872.

Кох А.Е., Кононова Н.Г., Беккер Т.Б., Федоров П.П., Нигматулина Е.А., Иванова А.Г. Исследование роста кристаллов β - BaB_2O_4 в системе BaB_2O_4 - NaF и новый фторборат $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$ // Кристаллография. – 2009. – Т. 54, №1. – С. 125–131.

Леонюк Н.И., Леонюк Л. И. Кристаллохимия безводных боратов, М.: Изд-во МГУ, 1983. – 215 с.

Маноменова В.Л., Руднева Е.Б., Волошин А.Э. Кристаллы простых и сложных сульфатов никеля и кобальта как оптические фильтры для приборов солнечно-слепой технологии // Успехи химии. – 2016. – Т.85, №6. – С.585–609.

Расцветаева Р.К., Пущаровский Д.Ю., Пеков И.В., Волошин А.В. Кристаллическая структура “калькибеборосилита” и ее место в изоморфном ряду датолит – гадолинит // Кристаллография. – Т.41, № 2. – С. 235–239.

Рез И.С., Поплавко Ю.И. Диэлектрики. Основные свойства и применение в электронике. М.: Радио и связь, 1989. – 288 с.

Симонова Е.А., Кох А. Е., Кононова Н. Г. , Шевченко В. С., Федоров П. П. Химические взаимодействия и фазовые равновесия в системах BaB_2O_4 -MF (M = Li, Na, K) // Журнал неорганической химии. – 2015. – Т. 60, № 3. – С. 363–373.

Словарь-справочник по физико-химическому анализу / Сост. Гаркушин И.К., Истомова М.А. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2012. – 237 с.

Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей / Под ред. Воскресенской Н.К. М.–Л.: Изд-во АН СССР, 1961. Т.2.

Урусов В.С., Еремин Н.Н. Кристаллохимия: учебник. М.: Издательство Московского университета, 2010. – 256 с.

Федоров П.И., Федоров П.П., Дробот Д.В. Физико-химический анализ безводных солевых систем. М.: МИХМ-МИТХТ, 1987. – 90 с.

Федоров П.П., Зибров И.П., Соболев Б.П., Шишкин И.В., Федоров П.И., Свицерский М.Ф., Петранин Н.П. Физико-химическое изучение систем LiF - InF_3 и YbF_3 - InF_3 // Ж. неорган. химии. – 1989. – Т.34, №3. – С.741–743.

Федоров П.П., Бучинская И.И., Серафимов Л.А. Фазовые портреты тройных взаимных систем с непрерывными твердыми растворами // Журн. неорганической химии. – 2002. – Т. 47, №8. – С. 1371–1377.

Федоров П.П., Кох А.Е., Кононова Н.Г. Метаборат бария β -BaB₂O₄ – материал для нелинейной оптики // Успехи химии. – 2002. – Т.71, №8. – С. 741–763.

Федоров П.П., Кононова Н.Г., Кох А.Е., Соболев А.А., Каргин Ю.Ф., Боярков В.С., Закалюкин Р.М., Ткаченко Е.А. Фазовые равновесия при выращивании монокристаллов метабората бария β -BaB₂O₄ // Журнал неорганической химии. – 2002. – Т.47, №7. – С. 1150–1158.

Филатов С. К. Высокотемпературная кристаллохимия. Л.: Недра, 1990. – 288 с.

Шашкин Д. П., Симонов М. А., Белов Н. В. Кристаллическая структура кальциборита CaB₂O₄ = Ca₂[BO₃BO]₂ // ДАН СССР. – 1970. – Т. 195, № 2. – С. 345–347.

Becker P., Liebertz J., Bohaty L. Top-seeded growth of bismuth triborate, BiB₃O₆ // J. Cryst. Growth. – 1999. – V. 203. – P. 149–155.

Bekker T.B., Kokh A.E., Popov V.N., Mokrushnikov P.V., Kokh K.A. Hydrothermal crystal growth under rotation of external heat field // J. Cryst. Growth. – 2005. – V. 275, № 1–2. – P. e1481–e1486.

Bekker T.B., Kokh A.E., Kononova N.G., Fedorov P.P., Kuznetsov S.V. Crystal growth and phase equilibria in the BaB₂O₄–NaF system // Cryst. Growth Des. – 2009. – V. 9, № 6. – P. 4060–4063.

Bengisu M. Borate Glasses for Scientific and Industrial Applications: A Review // J. of Materials Science. – 2016. – V. 51. – P. 2199–2242.

Bensalah A., Shimamura K., Nakano K., Fujita T., Fukuda T. Growth and characterization of BaLiF₃ single crystal as a new optical material in the VUV region // J. Cryst. Growth. – 2001. – V. 231. – P. 258–262.

Berul, S. I. and Nikonova, I. I. Reaction of boric anhydride with the fluorides of barium and lithium // *Zh. Neorg. Khim.* – 1966. – V.11, № 4. – P.910–915.

BORON: Mineralogy, petrology and geochemistry. Mineralogical society of America, 1996. – V.33. – 892 p.

Cordfunke E.H.P., *Konings* R.J.M., *Vanderlaan* R.R. & *Ouweltjes* W. The thermochemical properties of $\text{Ba}_3\text{B}_2\text{O}_6(\text{s})$ // *J. of Chemical Thermodynamics.* – 1993. – V. 25. –P. 343–347.

Chen C.T., *Wu* Y.C., *Jiang* A.D., *Wu* B.C., *You* G., *Li* R.K., *Lin* S.J. New nonlinear optical crystal LiB_3O_5 // *J. Opt. Soc. Am. B.* – 1989. – V.6, №4. – P. 616–621.

Chen C.T., *Wang* Y.B., *Wu* B.C., *Wu* K., *Zeng* W., *Yu* L.H. Design and synthesis of an ultraviolet transparent nonlinear optical crystal $\text{Sr}_2\text{Be}_2\text{B}_2\text{O}_7$ // *Nature.* – 1995. – V. 373. – P. 322–324.

Chen C., *Xu* Z., *Deng* D., *Zhang* J., *Wong* G.K.L., *Wu* Y., *Ye* N., *D. Tang*. The vacuum ultraviolet phase-matching characteristics of nonlinear optical $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ crystal // *Appl. Phys. Lett.* – 1996. – V. 68. – P. 2930.

Chen Wei, *Jiang* A., *Wang* G. Growth of high-quality and large-sized $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ crystal // *J. Cryst. Growth.* – 2003. – V. 256. – P. 383–386.

Chen C., *Sasaki* T., *Li* R., *Wu* Z., *Lin* Z., *Mori* Y., *Hu* Z., *Wang* J., *Uda* S., *Yoshimura* M., *Kaneda* Y. Nonlinear Optical Borate Crystals, Principles and Applications. Wiley–VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. – 2012. – 387 p.

Cheng L.K., *Bosenberg* W., *Tang* C.L. Growth and characterization of low temperature phase barium metaborate // *J. Cryst. Growth.* – 1986. – V. 89. – P. 553–559.

Cheng L.K., *Bosenberg* W., *Tang* C.L. Growth and characterization of nonlinear optical crystals suitable for frequency conversion // *Prog. Cryst. Growth Charact.* – 1990. – V. 20. – P. 9–57.

Cheng W.–D., *Lu* J.–X. *Chinese J. Struct. Chem.* – 1997. – V.16. – P. 81.

Christ C.L. Crystal chemistry and systematic classification of hydrated borate minerals // *Amer. Miner.* – 1960. – V. 45. – P. 334–340.

Christ C.L., Clark J.P. A crystal–chemical classification of borate structures with emphasis on hydrated borates // *Phys. Chem. Miner.* – 1977. – V. 2. – P. 41–116.

Clark J. R. Boron–oxygen polyanion in the crystal structure of tunellite // *Science.* – 1963. – V. 141. P. 1178–1179.

Dal Negro A., Ungaretti L., Sabelli C. The crystal structure of aksaite // *Amer. Miner.* – 1971. – V. 56, N 9/10. – P. 1553–1566.

Eufinger J.–P., Schmidt A., Lerch M. & Janek J. Novel anion conductors – conductivity, thermodynamic stability and hydration of anion–substituted mayenite–type cage compounds $C_{12}A_7:X$ ($X = O, OH, Cl, F, CN, S, N$) // *Physical Chemistry Chemical Physics.* – 2015. – V. 17. – P. 6844–6857.

Erd R. C., McAllister J. F., Vlisidis A. C. Nobleite, another new hydrous calcium borate from the Death Valley region, California // *Amer. Mineral.* – 1961. – V. 46. – P. 560–571.

Fang S. M. The crystal structure sodium metaborate, $Na_3(B_3O_6)$ // *Z. Kristallogr.* – 1938. – Bd 99. – S. 1–8.

Farrugia L. J. WinGX suite for single crystal small molecule crystallography // *J. Appl. Cryst.* – 1999. – V. 32. – P. 837–838.

Feigelson R.S., Raymakers R.J., Route R.K. Solution growth of barium metaborate crystals by top seeding // *J. Cryst. Growth.* – 1989. – V. 97. – P. 352–366.

Feigelson R.S., Raymakers R.J., Route R.K. Growth of nonlinear crystals for frequency conversion // *Prog. Cryst. Growth Charact.* – 1990. – V. 20. – P. 115–160.

French R.H., Ling J.W., Ohuchi F.S., Chen C.T. Electronic structure of β - BaB_2O_4 and LiB_3O_5 nonlinear optical crystals // *Phys. Rev. B.* – 1991. V. 44. – P. 8496–8502.

Frohlich R. Crystal structure of β - BaB_2O_4 // *Z.Kristallogr.* – 1984. – V. 168. – P. 109–115.

Gualtieri D.M. and Chai B.H.T. Growth of β -barium borate from $NaCl$ – Na_2O solutions // *J. Cryst. Growth.* – 1989. – V. 97. – P. 613–616.

Gmelin Hadbuch der Anorgabischen Chemie. – 1975. – P. 59.

- Goldschmidt V. M., Hauptmann H.* Isomorphic von boraten und carbonaten // Nachr. Ges. Wiss. Gettingen, Math. Phys. – 1932. – Bd K1. – S. 53–72.
- Hübner K.H.* Über die borate $2\text{BaO}\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$, Tief– $\text{BaO}\cdot \text{B}_2\text{O}_3$, $2\text{BaO}\cdot \text{B}_2\text{O}_3$ und $4\text{BaO}\cdot \text{B}_2\text{O}_3$ // Neues Jahrbuch für Mineralogie Monatsh. – 1969. – S. 335–343.
- Huang Q.-Z. and Liang J.K.* // Acta Phys. Sin. – 1981. – V.30. – P.559 (in Chinese).
- Itoh K., Marumo F., Kuwano Y.* β -barium borate single crystal growth by a direct Czochralski method // J. Cryst. Growth. – 1990. – V. 106. – P. 728–731.
- Filatov S. K, Bubnova R. S.* Borate crystal chemistry // Phys. Chem. Glasses. – 2000. – V. 41. – P. 216–224.
- Jänecke E.* // Z. Phys. Chem. – 1908. – Bd. 64, 343. – S.1.5.
- Jänecke E.* // Z. Phys.Chem. – 1912. – Bd. 80. – S.1.
- Jiang A., Cheng F., Lin Q., Cheng G., Zheng Y.* Flux growth of large single crystals of low temperature phase barium metaborate // J. Cryst. Growth. – 1986. – V. 79. – P. 963–969.
- Kokh A.E., Kononova N.G.* Crystal growth under heat field rotation conditions // Solid–State Electron. – 2000. – V. 44, №5. – P. 819–824.
- Kokh A.E., Kononova N.G., Bekker T.B., Kargin Yu.F., Furmanova N.G., Fedorov P.P., Kuznetsov S.V., Tkatchenko E.A.* $\text{BaO}\text{--}\text{BaB}_2\text{O}_4$ phase diagram. // Russian J. Inorg. Chem. – 2005. – V. 50, № 11. – P. 1749–1753.
- Kokh A.* Crystal growth through forced stirring of melt or solution in Czochralski configuration // J. Cryst. Growth. – 1998. – V. 191, №4. – P.774–778.
- Kokh A.E., Kononova N.G.* Crystal growth under heat field rotation conditions // Solid–State Electron. – 2000. – V. 44, № 5. – P.819–824.
- Kokh A.E., Kononova N.G., Mokruchnikov P.W.* An azimuthal pattern of heat field in $\beta\text{--BaB}_2\text{O}_4$ crystal growth // J. Cryst. Growth. – 2000. – V. 216. – P. 359–362.
- Kokh A., Simonova E., Maillard A., Maillard R., Svetlichnyi V., Andreev Yu., Kragzhda A., Kuznetsov A., Kokh K.* Linear dichroism effect in $\text{LiBa}_{12}(\text{BO}_3)_7\text{F}_4$ crystal // Cryst. Res. Technol. – 2016 / DOI 10.1002/crat.201600159.

- Kouta H., Kuwano Y., Ito K., Marumo F.* β -BaB₂O₄ single crystal grown by Czochralski method // *J. Cryst. Growth.* – 1991. – V. 114. – P. 676–682.
- Kozuki Y., Itoh M.* Metastable crystal growth of the low temperature phase of barium metaborate from the melt // *J. Cryst. Growth.* – 1991. – V. 114. – P. 683–686.
- Kidyarov B.I. and Makukha V.* Structural and Physical Systematization of the Nonlinear–Optical Borate Crystals // *Proceedings of IFOST–2016. 11-th International Forum on Strategic Technology (IFOST). June 1–3, 2016. Novosibirsk, Novosibirsk State Technical University Russia. Part 2, P. 539–543.*
- Kimura H., Feigelson R.S.* Phase formation of BaB₂O₄ from melts in graphite crucible // *J. Alloys Compd.* – 1996. – V. 234, № 2. – P. 187–192.
- Lehmann H.–A., Muhmel K., Sun Dzui–Fang.* Uber ein niederes Hydrat und eine neue Tieftemperatur–form des barium (1:1) barates // *Z. Anorg. Allg. Chemie.* – 1967. – B. 355. – P. 238–241.
- Leonyuk N.I., Filimonov A.A.* Nonlinear optical properties of isomorphic family of crystals with yttrium–aluminium borate (YAB) structure // *Kristal. Tech.* – 1974. – V. 9, № 1. – P. 63–66.
- Leonyuk N.I., Koporulina E.V., Maltsev V.V., Mokhov A.V., Pilipenko O.V.* High temperature crystallization of NdAl₃(BO₃)₄ and YAl₃(BO₃)₄ doped with Sc³⁺ and Ga³⁺ // *J. Cryst. Growth.* – 2005. – V. 281, № 2–4. – P. 587–591.
- Levin E.M., McMurdie H.F.* The system BaO–B₂O₃ // *J. Res. Nat. Bur. Stand.* – 1949. – V.42, №2. – P. 131–138.
- Levin E.M., McMurdie H.F., Robbins C.R.* Phase Diagrams for Ceramists. NBS, Washington, 1964.
- Liebertz J., Stahr S.* Zur tieftemperaturephase von BaB₂O₄ // *Z. Kristallogr.* – 1983. – V. 165. – P. 91–93.
- Lin J., Lin M.–H., Lin Z.P., Chen C.T., Pickard C.J.* Mechanism for linear and nonlinear optical effects in β -BaB₂O₄ crystals // *Phys .Rev. B* – 1999. – V. 60, № 19. – P. 13380–13389.

- Luginets A.M., Guretskii S.A., Ges A.P., Milovanov A.S., Markova L.V., Burak V.S.* The influence of growth conditions on the optical properties of barium metaborate single crystals // *J. Cryst. Growth.* – 1996. – V. 162. – P. 89–94.
- Marezio M., Plettinger H. A., Zachariasen W. H.* Refinement of the calcium metaborate structure // *Acta Crystallogr.* – 1963b. – V. 16. – P. 390–392.
- Meyerhoffer V.* *Sitzungsber. Wein. Akad. d. Wiss.* – 1895. – Bd. 104, Abt. 11. – S. 840.
- Mori Y., Kuroda I., Nakajima S., Sasaki T., Nakai S.* New nonlinear–optical crystal: cesium lithium borate // *Appl. Phys. Lett.* – 1995. – V. 67, № 13. – P. 1818–1820.
- Mighell A.D., Perloff A., Block S.* The crystal structure of the high temperature form of barium borate, $\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ // *Acta Crystallogr.* – 1966. – V. 20. – P. 819–823.
- Nikl M., Bohacek P., Mihokova E.* Radiation damage processes in wide–gap scintillating crystals. New scintillation materials // *Nuclear Physics B (Proc. Suppl.)*. – 1999. – V. 78. P. 471–478.
- Nikogosyan D.N.* *Nonlinear optical crystals: A complete survey.* N.Y.: Springer, 2005. – 427 p.
- Nikolov V., Peshev P.* On the growth of $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ (BBO) single crystals from high–temperature solutions: I. Study of solvents of the $\text{BaO}\text{-Na}_2\text{O}\text{-B}_2\text{O}_3$ system // *J. Solid State Chem.* – 1992. – V. 96. – P. 48–52.
- Nikolov V., Peshev P.* The effect of variation of thermal field on the morphology of $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ single crystals grown by top–seeded solution growth // *J. Cryst. Growth.* – 1995. – V. 147. – P. 117–122.
- Oseledchik Y.S., Osadchuk V.V., Prosvirnin A.L., Selevich A.F.* Growth of high–quality barium metaborate crystals from $\text{Na}_2\text{O}\text{-NaF}$ solution // *J. Cryst. Growth.* – 1993. – V. 131. – P. 199–203.
- Palacios L., De La Torre Ä.G., B. Sebastia´n, Garcı´a–Munoz J. L., Granda S. G., Sheptyakov D., and Aranda M. A. G.* *Crystal Structures and in–Situ Formation*

- Study of Mayenite Electrides // Inorganic Chemistry. – 2007. – V. 46. – P. 4167–4176.
- Pan S., Smit J. P., Lanier C. H., Marvel M. R., Marks L. D., and Poeppelmeier K. R.* Optical Floating Zone Growth of β -BaB₂O₄ from a LiBa₂B₅O₁₀-Based Solvent // J. Cryst. Growth & Design. – 2007. – V. 7, № 10. – P. 1561–1564.
- Penin N., Touboul M., Nowogrocki G.* Na₆B₁₃O_{22.5}, a new noncentrosymmetric sodium borate // J. Solid State Chem. – 2003. – V. 256. – P. 334–340.
- Perloff A., Block S.* The crystal structure of the strontium and lead tetraborates, SrO(B₂O₃)₂ and PbO(B₂O₃)₂ // Acta Crystallogr. – 1966. – V. 20. – P. 274–279.
- Perlov D., Livneh S., Czechowicz P., Goldgirsh A., Loiacono D.* Progress in growth of large β -BaB₂O₄ single crystals // Cryst. Res. Technol. – 2011. – V. 46, №4. – P. 651–654.
- Petit M.G., Jaeger M.* Determination des chaleurs de fusion de quelques borates alcalins // C. R. Acad. Sci. – 1957. – V. 244, №13. – P.1734.
- Roth M., Perlov D.* Growth of barium borate crystals from sodium fluoride solutions // J. Cryst. Growth. – 1996. – V. 169. – P.734–740.
- Sastry B.S.R., Hummel F.A.* Studies in lithium oxide systems: Li₂O·B₂O₃–B₂O₃ // J. Am. Ceram. Soc. – 1957. – V.41, №1. – P.7–17.
- Sato H., Bensalah A., Solovieva N. Beitlerova A., Vedda A., Martini M., Nikl M., Fukuda T.* X-ray damage characterization in BaLiF₃, KMgF₃ and LiCaAlF₆ complex fluorides // Radiat. Meas. – 2004. – V. 3. – P. 463–466.
- Sheldrick G. M.* A short history of SHELX // Acta Crystallogr. – 2008. – A64. – P. 112–122.
- Schlaeger M., Hoppe R.Z.* Darstellung und Aufbau von BaLi[BO]₃ // Anorg. Allg.Chem. – 1993. – V. 619. – P.976.
- Simonova E.A., Kononova N.G., Shevchenko V.S., Kokh A.E.* Investigation on the Li,Ba//BO₂, F ternary reciprocal system and growth of bulk β -BaB₂O₄ crystals // J. Cryst. Growth. – 2014. – V. 401. – P.185–189.

- Simonova E.A., Kokh A.E., Kononova N.G., Shevchenko V.S., and Kokh D.A.* Phase equilibria in BaB₂O₄–LiF system and β–BaB₂O₄ bulk crystals growth // *J. Cryst. Res. Technol.* – 2015. – V. 50, №. 8. – P. 654–657.
- Solntsev V.P., Tsvetkov E.G., Gets V.A., Antsygin V.D.* Growth of β–BaB₂O₄ single crystals from melts at various compositions: comparison of optical properties // *J. Cryst. Growth.* – 2002. – V. 236. – P. 290–296.
- Song Y, Huang Z.* Phase relationships in the Li₂O–BaO–B₂O₃ system // *Materials Letters.* – 1991. – V. 12. – P. 363.
- Takeuchi Y.* The crystal structure of magnesium pyroborate // *Acta Crystallogr.* – 1952. – V. 5. – P. 574–581.
- Tang D.Y., Ling S.T.* *J. Synt. Crystals.* – 1985. – V. 14. – P. 148.
- Tsvetkov E.G., Tyurikov V.I., Khranenko G.G.* The major problems of seeding and growth of barium borate crystals in terms of new data on phase relations in BaO–B₂O₃–Na₂O system // *J. Cryst. Growth.* – 2002. – V. 237–239. – P. 658–662.
- Tsvetkov E.G., Davydov A.V., Kozlova S.G., Yudaev I.V.* Structural units of polycomponent melts modeled using diffraction, spectroscopy, and computation techniques // *J. Cryst. Growth.* – 2007. – V. 303. – P. 44–48.
- Wang G.F. and Huang Q.Z.* Studies of phase equilibrium relation in pseudo–binary systems BaB₂O₄–K₂O and BaB₂O₄–K₂B₂O₄ // *Acta Phys.Sin.* – 1985. – V. 34, № 4. – P. 562–566.
- Wang B.–G., Lu Z.–P., Voigt A.* On the iso–diameter growth of β–BaB₂O₄ (BBO) crystals by flux pulling method // *Cryst. Res. Technol.* – 2000. – V. 35. – P. 1141–1149.
- White C. E., Hoffman D. E.* Characteristics of Boron–Benzoin Complex // *Anal. Chem.* – 1957. – V. 29. – P. 1105–1108.
- Wright A. C.* My Borate Life: An Enigmatic Journey // *International Journal of Applied Glass Science.* – 2015. – P. 45–63.
- Xue D., Betzler K., Hesse H., Lammers D.* Nonlinear optical properties of borate crystals // *Solid State Commun.* – 2000. – V. 114. – P. 21–25.

- Yamaguchi* O., *Tominaga* K., *Shimizu* K. // *Ceramurgia Int.* – 1980. – V. 6. – P. 103–105.
- Ye* N., *Zeng* W.L., *Wu* B.C., *Chen* C.T. Two new nonlinear optical crystals: $\text{BaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ and $\text{K}_2\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$. *Proc. SPIE*, 1998. 3556. P. 21–23.
- Zachariasen* W.H. The crystalline structure of hambergite $\text{Be}_2\text{BO}_3(\text{OH})$ // *Z. Kristallogr.* – 1931. – Bd 76. – S. 289–302.
- Zachariasen* W.H. The crystal lattice of boric acid, BO_3H_3 // *Z. Kristallogr.* – 1934. – Bd 88, N 2. – S. 150–161.
- Zachariasen* W.H. The crystal structure of potassium metaborate, $\text{K}_3(\text{B}_3\text{O}_6)$ // *J. Chem. Phys.* – 1937. – V. 5. – P. 919–922.
- Zachariasen* W.H. The crystal structure of potassium acid dihydronium pentaborate $\text{KH}_2(\text{H}_3\text{O})_2\text{B}_5\text{O}_{10}$ (potassium pentaborate tetrahydrate) // *Z. Kristallogr.* – 1938. – Bd 98. – S. 266–274.
- Zhao* J., *Li* R.K. Two new barium borate fluorides $\text{AB}_{12}(\text{BO}_3)_7\text{F}_4$ (A = Li and Na) // *Inorg. Chem.* – 2014. – V. 53, № 5. – P. 2501–2505.
- Zhou* Y., *Yue* Y.C., *Wang* J.N., *Yang* F., *Cheng* X.K., *Cui* D.F., *Peng* Q.J., *Hu* Z.G., *Xu* Z.Y. Nonlinear optical properties of $\text{BaAlBO}_3\text{F}_2$ crystal // *Opt. Exp.* – 2009. – V. 17. – P. 20033–20038.