

*На правах рукописи*



**СИМОНОВА Екатерина Александровна**

**ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В ТРОЙНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЕ  
Li, Ba // VO<sub>2</sub>, F И ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ β-BaV<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (ВВО) И  
ФТОРИДОБОРАТОВ**

25.00.05 – минералогия, кристаллография

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата геолого-минералогических наук

**НОВОСИБИРСК 2016**

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук (ИГМ СО РАН)

**Научный руководитель: Кох Александр Егорович**

доктор технических наук, старший научный сотрудник  
Института геологии и минералогии имени  
В.С. Соболева СО РАН

**Официальные оппоненты: Расцветаева Рамиза Кераровна**

доктор геолого-минералогических наук, главный  
научный сотрудник Института кристаллографии имени  
А.В. Шубникова РАН

**Кидяров Борис Иванович**

доктор физико-математических наук, старший научный  
сотрудник Института физики полупроводников имени  
А.В. Ржанова СО РАН

**Ведущая организация:** Геологический факультет Московского  
Государственного Университета имени  
М.В. Ломоносова

Защита состоится 17 января 2017 г. в 10<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного  
совета Д 003.067.02 в Федеральном государственном бюджетном учреждении  
науки Институте геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского  
отделения РАН (в конференц-зале).

Адрес: 630090, г. Новосибирск, просп. ак. Коптюга, 3

Факс: 8 (383) 333-21-30, 333-27-92

e-mail: gaskova@igm.nsc.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИГМ СО РАН.

Автореферат разослан 01 декабря 2016 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета

Д.Г.-М.Н.



О.Л. Гаськова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

### Актуальность исследований

Настоящая работа посвящена изучению фазовых равновесий в тройной взаимной системе Li, Ba //  $\text{VO}_2$ , 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 и больших по размеру кристаллов  $\beta$ - $\text{BaV}_2\text{O}_4$ . Поэтому поиск и модификация растворителей, обеспечивающих максимальный коэффициент выхода ( $k$  – коэффициент выхода равный весу выросшего кристалла при понижении температуры на  $1^\circ\text{C}$  и начальной загрузке ростового тигля 1 кг) и высокое оптическое качество выращиваемых кристаллов  $\beta$ - $\text{BaV}_2\text{O}_4$ , 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  $\beta$ - $\text{BaV}_2\text{O}_4$  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  $\beta$ - $\text{BaV}_2\text{O}_4$ . Поиск и оценка новых эффективных растворителей для выращивания кристаллов  $\beta$ - $\text{BaV}_2\text{O}_4$  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  $\text{BaV}_2\text{O}_4 - \text{MF}$  ( $\text{M} = \text{Li, Na, K}$ ). Определить методом визуально–политермического анализа (ВПА) температуры первичной кристаллизации  $\beta$ - $\text{BaV}_2\text{O}_4$  и обнаруженных соединений ( $\text{LiBa}_2\text{V}_5\text{O}_{10}$ ,  $\text{LiBaF}_3$ ,  $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{V}_3\text{O}_6]_2\text{F}$ ,  $\text{K}_6\text{Ba}_4\text{V}_8\text{O}_{19}$ ), 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 ее пригодность для выращивания кристаллов  $\beta$ - $\text{BaV}_2\text{O}_4$ . Сопоставить результаты серии экспериментов по выращиванию кристаллов  $\beta$ - $\text{BaV}_2\text{O}_4$  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  $\beta$ - $\text{BaV}_2\text{O}_4$ .

4. Провести эксперименты по выращиванию фторидоборатов в четверной взаимной системе  $\text{Li, Ba, V // O, F}$ .

#### **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.

Всего было 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  $\beta$ - $\text{BaV}_2\text{O}_4$  в тройной взаимной системе  $\text{Li, Ba // VO}_2, \text{F}$ .

### Защищаемые положения

1. Системы  $\text{BaV}_2\text{O}_4 - \text{MF}$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ) не являются квазибинарными. Интервалы кристаллизации  $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$  составляют 65 – 50 мол. %  $\text{BaV}_2\text{O}_4$ , 70 – 52.5 мол. %  $\text{BaV}_2\text{O}_4$ , 65 – 50 мол. %  $\text{BaV}_2\text{O}_4$  для систем  $\text{BaV}_2\text{O}_4 - (\text{LiF})_2$ ,  $\text{BaV}_2\text{O}_4 - \text{NaF}$ ,  $\text{BaV}_2\text{O}_4 - \text{KF}$ , соответственно. В тройной системе  $\text{BaV}_2\text{O}_4 - \text{BaO} - \text{BaF}_2$  впервые выращены кристаллы фазы  $\text{Ba}_3(\text{VO}_3)_{2-x}\text{F}_{3x}$  и расшифрована ее 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  $\text{Li}, \text{Ba} // \text{VO}_2, \text{F}$  поверхность ликвидуса состоит из полей первичной кристаллизации шести соединений:  $\text{BaV}_2\text{O}_4$ ,  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{LiBaF}_3$ ,  $\text{LiF}$ ,  $\text{LiVO}_2$ ,  $\text{LiBa}_2\text{V}_5\text{O}_{10}$ , разделенных кривыми совместной кристаллизации и четырьмя инвариантными точками.

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

### Научная новизна и практическая значимость

1. Изучены химические процессы и фазовые равновесия в системах  $\text{BaV}_2\text{O}_4 - \text{MF}$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ). Построены кривые ликвидуса этих разрезов. Область первичной кристаллизации  $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$  в системе  $\text{BaV}_2\text{O}_4 - (\text{LiF})_2$  лежит в интервале 65 – 50 мол. %  $\text{BaV}_2\text{O}_4$ ; в системе  $\text{BaV}_2\text{O}_4 - \text{NaF}$  – 70 – 52.5 мол. %  $\text{BaV}_2\text{O}_4$ ; в системе  $\text{BaV}_2\text{O}_4 - \text{KF}$  – 65 – 50 мол. %  $\text{BaV}_2\text{O}_4$ .

2. Проведено изучение фазообразования в тройной взаимной системе  $\text{Li}, \text{Ba} // \text{VO}_2, \text{F}$  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. %  $\text{BaV}_2\text{O}_4$  и 65–55 мол. %  $\text{BaV}_2\text{O}_4$  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:  $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$ ,  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{LiBaF}_3$ ,  $\text{LiVO}_2$ ,  $\text{LiBa}_2\text{V}_5\text{O}_{10}$ ,  $\text{LiBaVO}_3$ .

5. Подробное исследование тройной взаимной системы Li, Ba // VO, F позволило далее перейти к изучению четверной взаимной системы Li, Ba, B // O, F, в которой была определена область первичной кристаллизации нового перспективного фторидобората лития и 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 следующих научных конференциях.

5th European Workshop on Piezoelectric Materials (16–18.07.2008, France); Минералы: строение, свойства, методы исследования (г. Миасс, 16–20 марта 2009 г.); Студент и научно–технический прогресс. Международная научная студенческая конференция (г. Новосибирск, 11–15 апреля 2009 г.); Минералы: строение, свойства, методы исследования (г. Миасс, 23–26 марта 2010 г.); The 16th International Conference on Crystal Growth (ICCG–16). 8–13.08.2010, Beijing, China; 17<sup>th</sup> International Conference on Crystal Growth and epitaxy. August 11–16, 2013, Warsaw, Poland; III International Conference Crystallogeneses and mineralogy. September 27 – October 1, 2013, Novosibirsk, Russia; 6<sup>th</sup> International workshop on crystal growth technology. June 15–19, 2014, Berlin, Germany; 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 // VO<sub>2</sub>, F и доказана 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  $\beta$ -BaV<sub>2</sub>O<sub>4</sub> в тройной взаимной системе Li, Ba // VO<sub>2</sub>, 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. Бакакину, Ю.В. Сереткину, С.В. Ращенко 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 аппаратной 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.

## **СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ**

Во **введении** обосновывается актуальность темы, формулируются цели, задачи и выносимые на защиту положения диссертационной работы, отражена научная новизна, практическая значимость, достоверность результатов и личный вклад соискателя.

## **Глава 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР КРИСТАЛЛОГЕНЕЗИСА БОРАТОВ, ИХ СВОЙСТВ И УСЛОВИЙ ВЫРАЩИВАНИЯ**

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 двоякой гибридизации атомов бора,  $sp^2$ – и  $sp^3$ –, влекущей за собой образование  $(BO_3)^{3-}$ –треугольников и  $(BO_4)^{5-}$ –тетраэдров. В соединениях  $(BO_3)^{3-}$ – и  $(BO_4)^{5-}$ –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:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ , тогда как  $\text{Ba}^{2+}$ , 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  $\text{BaB}_2\text{O}_4$ : низкотемпературная нецентросимметричная  $\beta$ -форма и высокотемпературная центросимметричная  $\alpha$ -форма. Вследствие фазового перехода при  $925^\circ\text{C}$  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  $\text{LiF}$ ,  $\text{LiBaF}_3$  и  $\text{LiBaBO}_3$  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**

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 дериватографа «DERIVATOGRAPH C».

Выращивание кристаллов  $\beta$ - $\text{BaV}_2\text{O}_4$  осуществляли в прецизионной нагревательной печи, обладающей высокой симметрией и стабильностью теплового поля. Ростовые эксперименты проводили в различных подсистемах тройной взаимной системы  $\text{Li, Ba // VO}_2, \text{F}$  в условиях снижения температуры со скоростью от 0.3–1 град/сут при одностороннем вращении кристалла со скоростью 1–1.2 об/мин и 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.

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

Нами впервые были выращены кристаллы фазы  $\text{Ba}_3(\text{VO}_3)_{2-x}\text{F}_{3x}$  (рис. 1).

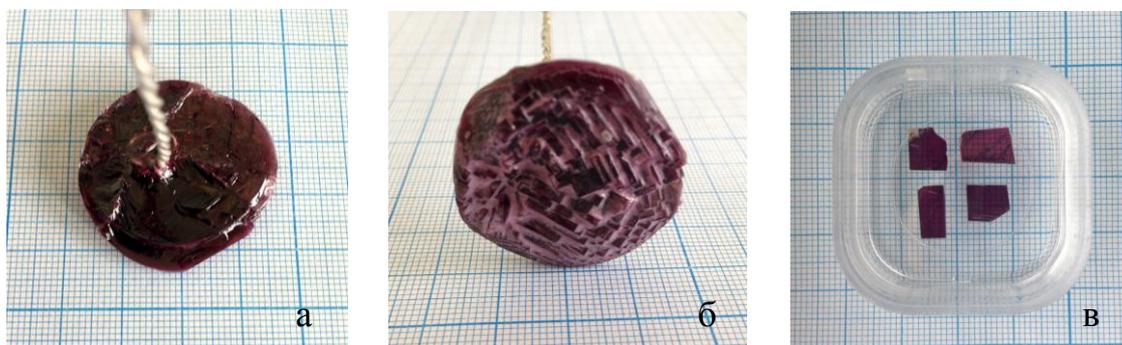


Рис. 1. Кристалл  $\text{Ba}_3(\text{VO}_3)_{2-x}\text{F}_{3x}$ , выращенный на платиновую петлю (а, б), изготовленные из него пластинки (в).

Эксперименты по спонтанной кристаллизации  $\text{Ba}_3(\text{VO}_3)_{2-x}\text{F}_{3x}$  проводили в тройной системе  $\text{BaV}_2\text{O}_4 - \text{BaO} - \text{BaF}_2$ . Рост кристаллов осуществляли из состава 0.33  $\text{BaV}_2\text{O}_4 - 0.50 \text{BaO} - 0.17 \text{BaF}_2$  (мол. %) в прецизионной

нагревательной печи, обладающей высокой симметрией и стабильностью теплового поля.

Фаза  $\text{Ba}_3(\text{VO}_3)_{2-x}\text{F}_{3x}$  обладает ромбической симметрией, принадлежит к centrosymmetric виду симметрии, пространственная группа  $Pbam$ , параметры ячейки:  $a = 13.60119(16) \text{ \AA}$ ,  $b = 13.65014(16) \text{ \AA}$ ,  $c = 14.87279(15) \text{ \AA}$ ,  $Z = 4$ . В основе структуры  $\text{Ba}_3(\text{VO}_3)_{2-x}\text{F}_{3x}$  лежит псевдотетрагональная катионная субрешетка, сложенная атомами бария и  $(\text{VO}_3)$ -треугольниками, расположенными в полостях, координированных девятью атомами Ba (рис. 2а).

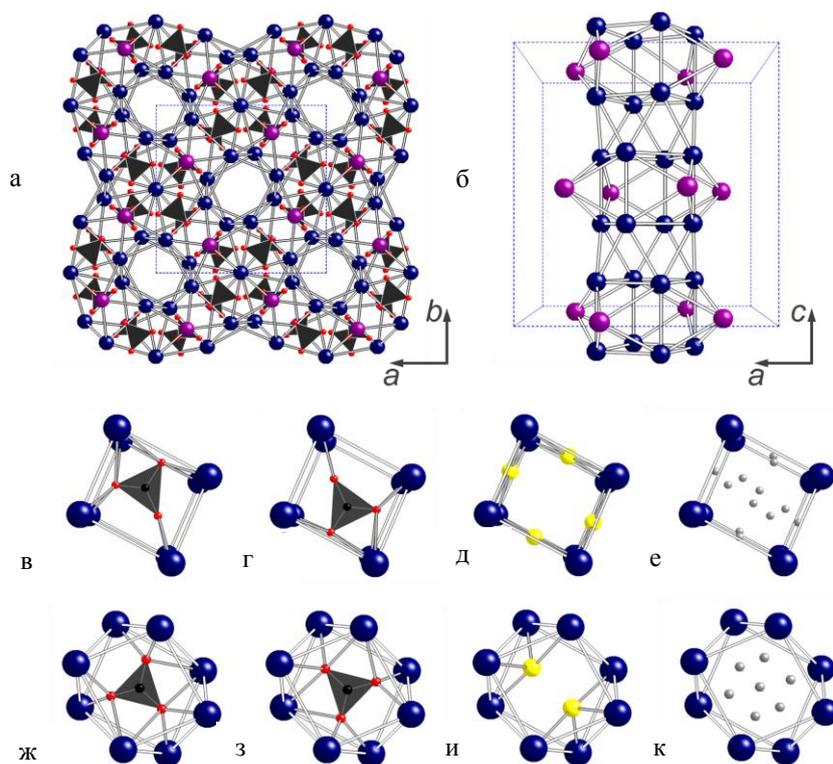


Рис. 2. Детали структуры  $\text{Ba}_3(\text{VO}_3)_{2-x}\text{F}_{3x}$ .

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

При этом более крупные полости, координированные 12 атомами Ba (четырёхшапочные кубы), образуют каналы вдоль оси  $c$  (рис. 2б), в которых размещаются разупорядоченные анионы. В частности, полости этого типа (из 12 атомов Ba) могут статистически заполняться  $(\text{VO}_3)$ -треугольниками в двух возможных ориентировках – (рис. 2в–г), либо четырьмя фтор-анионами (рис. 2д). Полости, возникающие на стыке четырёхшапочных кубов, имеют форму антикуба и также статистически заполняются разориентированными  $(\text{VO}_3)$ -треугольниками (рис. 2ж–з) либо фтор-анионами (рис. 2и).

Структурную формулу  $\text{Ba}_3(\text{VO}_3)_{2-x}\text{F}_{3x}$  можно записать как  $(\text{VO}_3)_x\text{F}_{4(1-x)}(\text{VO}_3)_y\text{F}_{2(1-y)}\text{F}_{2z}[\text{Ba}_{12}(\text{VO}_3)_6]^{6+}$ , где  $[\text{Ba}_{12}(\text{VO}_3)_6]^{6+}$  – положительно заряженный «каркас», а «гостевые» анионы  $(\text{VO}_3)^{3-}$  и  $\text{F}^-$  перечислены в прямых скобках. Величина  $x$  соответствует пропорции  $(\text{VO}_3)^{3-}/4(\text{F}^-)$  в четырёхшапочных кубах,

у – пропорции  $(\text{VO}_3)^{3-}/2(\text{F}^-)$  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  $[(\text{VO}_3)_{0.7}\text{F}_{1.2}(\text{VO}_3)_{0.5}\text{F}_{1.0}\text{F}_{0.2}][\text{Ba}_{12}(\text{VO}_3)_6]$  или упрощённо как  $\text{Ba}_3(\text{VO}_3)_{1.8}\text{F}_{0.6}$ .

#### Глава 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ И ВЫРАЩИВАНИЕ ОБЪЕМНЫХ КРИСТАЛЛОВ $\beta$ - $\text{BaV}_2\text{O}_4$ В ТРОЙНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЕ Li, Ba // $\text{VO}_2$ , F

Диаграмму составов для тройных взаимных систем принято представлять в виде квадрата – квадрат Йенеке (Jänecke, 1908). Рассмотренная нами тройная взаимная система Li, Ba //  $\text{VO}_2$ , F является частью четверной взаимной системы Li, Ba, V // O, F.

**Ограничющие системы.** Соединения  $\text{BaV}_2\text{O}_4$ ,  $\text{BaF}_2$ , LiF и  $\text{LiVO}_2$  плавятся конгруэнтно при температурах 1100, 1353, 848 и 843 °С, соответственно. Координаты эвтектики системы  $\text{BaV}_2\text{O}_4$ – $(\text{LiVO}_2)_2$   $e_1$  составляют 25 мол. %  $\text{BaV}_2\text{O}_4$  и 75 мол. %  $(\text{LiVO}_2)_2$ , 777 °С (Pan et al., 2007);  $(\text{LiVO}_2)_2$ – $(\text{LiF})_2$   $e_2$  – 59 мол. %  $\text{LiVO}_2$  и 41 мол. % LiF, 725 °С (Petit, Jaeger, 1957);  $(\text{LiF})_2$ – $\text{BaF}_2$   $e_3$  – 72 мол. % LiF и 28 мол. %  $\text{BaF}_2$ , 760 °С (Бухалова и др., 1961);  $\text{BaV}_2\text{O}_4$ – $\text{BaF}_2$   $e_4$  – 41 мол. %  $\text{BaV}_2\text{O}_4$  и 59 мол. %  $\text{BaF}_2$ , 760 °С (Беккер и др., 2012). Для уточнения координат невариантных точек системы Li, Ba //  $\text{VO}_2$ , F нами были изучены сечения  $\text{BaV}_2\text{O}_4$ – $(\text{LiF})_2$  (Simonova et al., 2015),  $\text{BaV}_2\text{O}_4$ – $\text{LiBaF}_3$  и  $\text{BaV}_2\text{O}_4$ – $(83.5 \text{ LiF} \cdot 16.5 \text{ BaF}_2)$ .

##### Фазообразование в системе $\text{BaV}_2\text{O}_4$ –LiF

При исследовании системы  $\text{BaV}_2\text{O}_4$ – $(\text{LiF})_2$  методом твердофазного синтеза в интервале от 5 до 90 мол. %  $\text{BaV}_2\text{O}_4$  было установлено, что в области концентраций больше 83.3 мол. %  $\text{BaV}_2\text{O}_4$ , обнаружены кристаллические соединения  $\text{BaV}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiBa}_2\text{V}_5\text{O}_{10}$  и  $\text{BaF}_2$  (рис. 3).

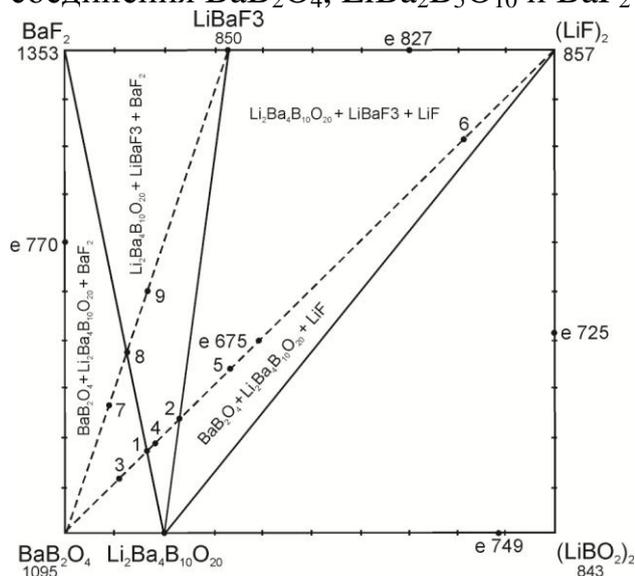


Рис. 3. Квадрат составов тройной взаимной системы Li, Ba //  $\text{VO}_2$ , F.

В области концентраций от 83.3 мол. %  $\text{BaV}_2\text{O}_4$  до 76.9 мол. %  $\text{BaV}_2\text{O}_4$  выявлены соединения  $\text{LiBa}_2\text{V}_5\text{O}_{10}$ ,  $\text{LiBaF}_3$  и  $\text{BaF}_2$ . При концентрации  $\text{BaV}_2\text{O}_4$  меньше 76.9 мол. % в твердой фазе обнаружены соединения  $\text{LiBa}_2\text{V}_5\text{O}_{10}$ ,  $\text{LiBaF}_3$  и LiF. При мольных соотношениях  $\text{BaV}_2\text{O}_4 : \text{LiF} = 83.3 : 16.7$  (мол. %) эти вещества реагируют полностью с образованием  $\text{LiBa}_2\text{V}_5\text{O}_{10}$  и  $\text{BaF}_2$ . При мольных соотношениях  $\text{BaV}_2\text{O}_4 : \text{LiF} = 76.9 : 23.1$  (мол. %) эти фазы реагируют полностью с образованием  $\text{LiBa}_2\text{V}_5\text{O}_{10}$  и  $\text{LiBaF}_3$ .

Методами ВПА и ДТА был исследован концентрационный интервал от 90 до 10 мол. %  $\text{BaV}_2\text{O}_4$  и построена фазовая диаграмма системы  $\text{BaV}_2\text{O}_4 - (\text{LiF})_2$  (рис. 4).

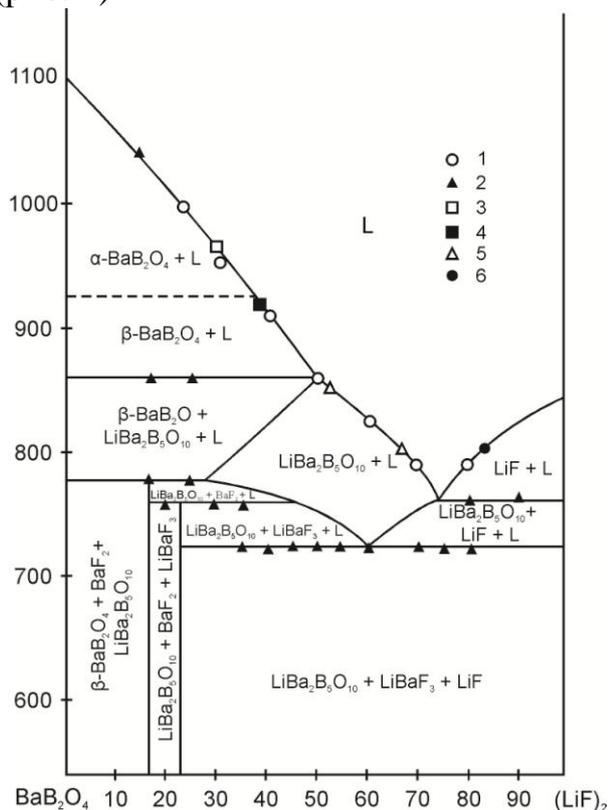


Рис. 4. Диаграмма  $\text{BaV}_2\text{O}_4 - (\text{LiF})_2$  (мол.%). Данные получены методом ВПА (1); данные получены методом ДТА (2). Фазы, выращенные на платиновую петлю: 3 –  $\alpha\text{-BaV}_2\text{O}_4$ , 4 –  $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$ , 5 –  $\text{Li}_2\text{Ba}_4\text{V}_{10}\text{O}_{20}$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

$\text{Ba}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{Li} // \text{O}$ ,  $\text{F}$  (Simonova et al., 2014). Исследования системы  $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{-LiBaVO}_3$  показали, что в области концентраций меньших 50 мол. %  $\text{LiBaVO}_3$  в твердой фазе присутствуют соединения  $\text{BaV}_2\text{O}_4$  и  $\text{Li}_2\text{Ba}_4\text{V}_{10}\text{O}_{20}$ , а при концентрациях  $> 50$  мол. %  $\text{LiBaVO}_3$  – соединения  $\text{Li}_2\text{Ba}_4\text{V}_{10}\text{O}_{20}$  и  $\text{LiBaVO}_3$ . Концентрационные интервалы 65–55 мол. %  $\text{BaV}_2\text{O}_4$  и 55–45 мол. %  $\text{BaV}_2\text{O}_4$  отвечают областям первичной кристаллизации  $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$  и  $\text{Li}_2\text{Ba}_4\text{V}_{10}\text{O}_{20}$ , соответственно.

На основании проведенных исследований по совокупности методов ДТА, ВПА и твердофазного синтеза детально изучено фазообразование в тройной взаимной системе  $\text{Li}$ ,  $\text{Ba} // \text{VO}_2$ ,  $\text{F}$  (рис. 6) и доказана ее перспективность для выращивания кристаллов бората бария.

Приведены изотермические и политермические сечения в тройной взаимной системе  $\text{Li}$ ,  $\text{Ba} // \text{VO}_2$ ,  $\text{F}$ . В исследуемой системе образуется соединение  $\text{LiBa}_2\text{B}_5\text{O}_{10}$  (плавится по перетектической реакции при  $930^\circ\text{C}$ ) и соединение  $\text{LiBaF}_3$  (температура инконгруэнтного плавления составляет  $850^\circ\text{C}$ ).

#### Фазообразование в системе $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{-LiBaF}_3$

Установлено, что в системе  $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{-LiBaF}_3$  в области концентраций больше 71 мол. %  $\text{BaV}_2\text{O}_4$  в твердой фазе присутствуют соединения  $\text{BaV}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiBa}_2\text{B}_5\text{O}_{10}$  и  $\text{BaF}_2$ , меньше 71 мол. %  $\text{BaV}_2\text{O}_4$  – соединения  $\text{LiBaF}_3$ ,  $\text{LiBa}_2\text{B}_5\text{O}_{10}$  и  $\text{BaF}_2$ . При мольных соотношениях 71 мол. %  $\text{BaV}_2\text{O}_4$  и 29 мол. %  $\text{LiBaF}_3$  исходные компоненты реагируют полностью с образованием  $\text{LiBa}_2\text{B}_5\text{O}_{10}$  и  $\text{BaF}_2$ . Концентрационные интервалы от 70 до 55 и от 55 до 45 мол. %  $\text{BaV}_2\text{O}_4$  соответствуют областям кристаллизации  $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$  и  $\text{LiBa}_2\text{B}_5\text{O}_{10}$ , соответственно (рис. 5). Нижняя граница области совместной кристаллизации  $\text{LiBa}_2\text{B}_5\text{O}_{10}$ ,  $\text{LiBaF}_3$  и  $\text{BaF}_2$  отвечает  $760 \pm 5^\circ\text{C}$ .

#### 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

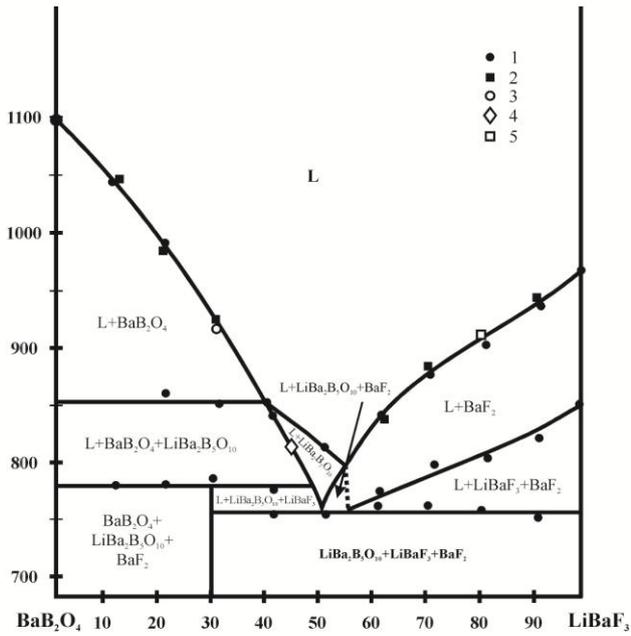


Рис. 5. Диаграмма  $\text{BaV}_2\text{O}_4 - \text{LiBaF}_3$  (мол. %). 1 – Данные, полученные методом ДТА; 2 – данные, полученные методом ВПА; фазы, выращенные на платиновую петлю: 3 –  $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$ , 4 –  $\text{LiBa}_2\text{B}_5\text{O}_{10}$ , 5 –  $\text{BaF}_2$ .

Поверхность ликвидуса системы состоит из полей первичной кристаллизации шести соединений:  $\text{BaV}_2\text{O}_4$ ,  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{LiBaF}_3$ ,  $\text{LiF}$ ,  $\text{LiVO}_2$ ,  $\text{LiBa}_2\text{B}_5\text{O}_{10}$ , разделенных кривыми совместной кристаллизации и четырьмя инвариантными точками (рис. 7). Концентрационный интервал в системе  $\text{BaV}_2\text{O}_4 - \text{LiBaVO}_3$  от 65–55 мол. %  $\text{BaV}_2\text{O}_4$  отвечает области первичной кристаллизации  $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$ .

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

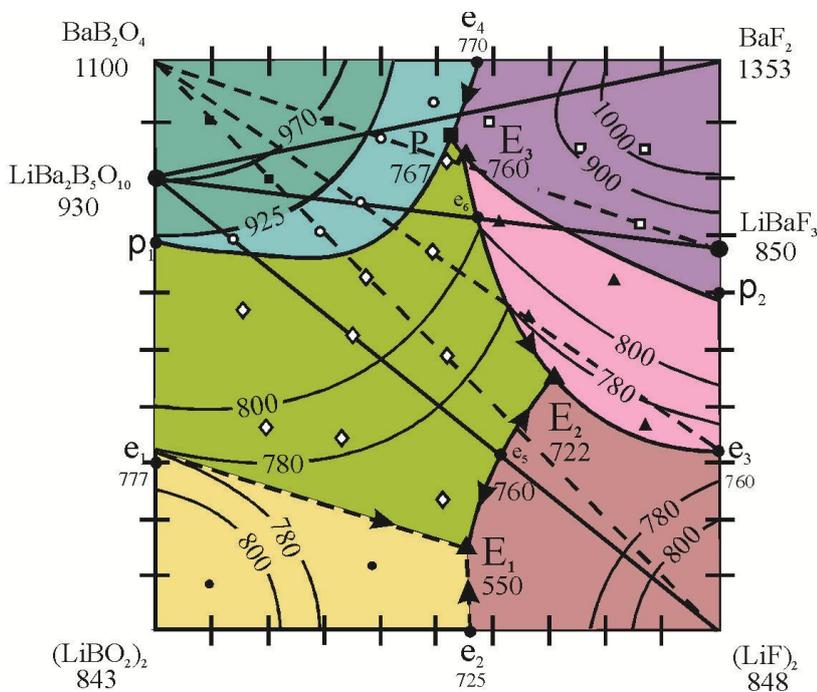


Рис. 6. Поля первичной кристаллизации фаз в тройной взаимной системе  $\text{Li, Ba} // \text{VO}_2, \text{F}$ . Спонтанные кристаллы, выращенные на платиновую петлю: 1 –  $\text{LiBO}_2$ , 2 –  $\alpha\text{-BaV}_2\text{O}_4$ , 3 –  $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$ , 4 –  $\text{LiBa}_2\text{B}_5\text{O}_{10}$ , 5 –  $\text{BaF}_2$ , 6 –  $\text{LiBaF}_3$ .



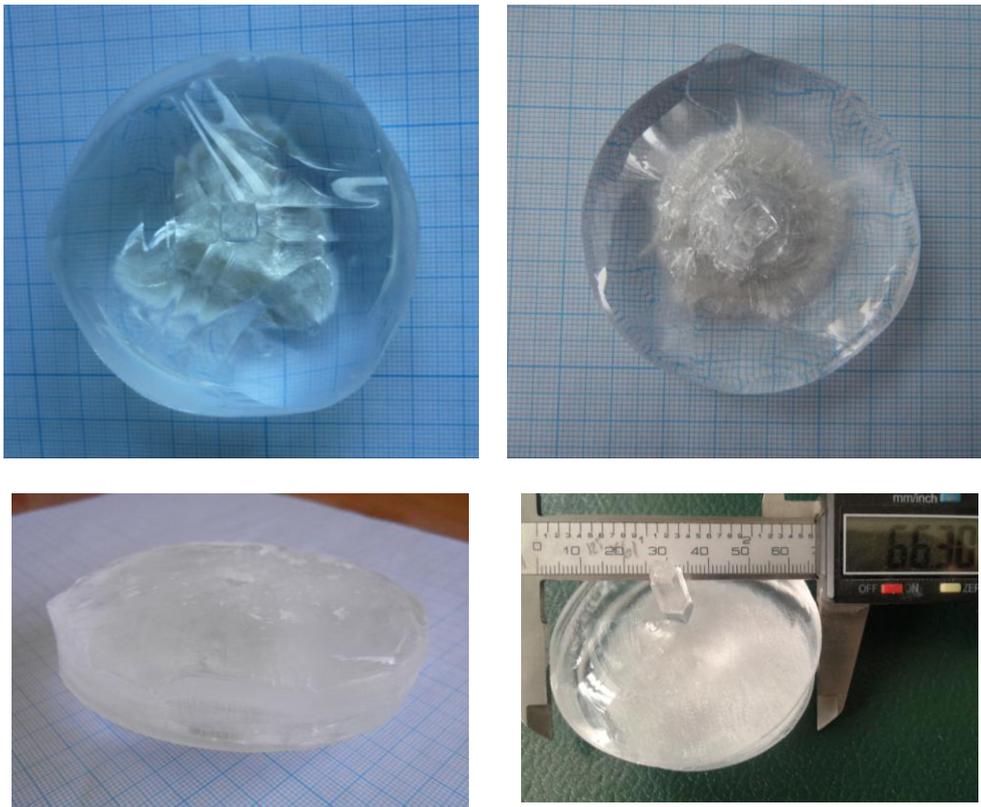
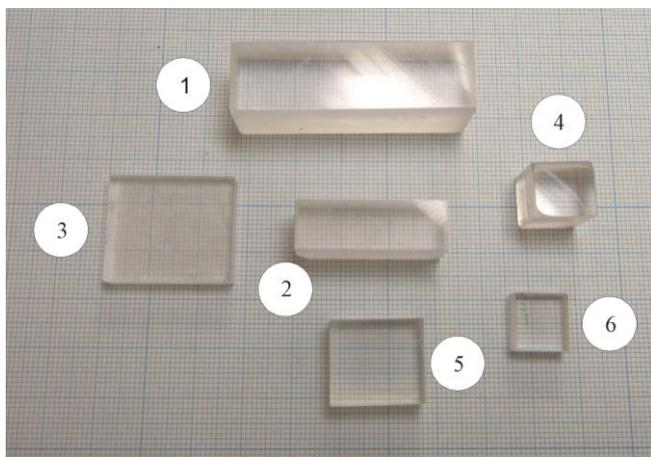


Рис. 8. Фотография кристаллов  $\beta$ - $\text{BaV}_2\text{O}_4$ , выращенных в системах:  
 а –  $\text{BaV}_2\text{O}_4$ – $\text{LiF}$ , б –  $\text{BaV}_2\text{O}_4$  – (83.5  $\text{LiF}$  – 16.5  $\text{BaF}_2$ ),  
 в –  $\text{BaV}_2\text{O}_4$ – $\text{LiBaF}_3$ , г –  $\text{BaV}_2\text{O}_4$ –(0.4  $\text{NaF}$ –0.6 $\text{LiF}$ ).

Вероятно, для получения более совершенных кристаллов в технологических целях для выращивания 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  $\text{BaV}_2\text{O}_4$  –  $\text{LiBaF}_3$  более эффективно использование только свежеприготовленных расвор–расплавов. В итоге с использованием методики разращивания затравочного кристалла в приповерхностном слое расвор–расплава получены кристаллы  $\beta$ - $\text{BaV}_2\text{O}_4$  диаметром 93 мм, высотой 34 мм и весом 520 г.

Тестирование, выращенных нами кристаллов ВВО, дало следующие результаты (рис. 9). В кристаллах  $\beta$ - $\text{BaV}_2\text{O}_4$ , выращенных из состава 0.7  $\text{BaV}_2\text{O}_4$  – 0.3  $\text{LiF}$ , присутствовали включения в некоторых частях объема, но в свободных от включений областях кристалла рассеяния лазерного излучения не наблюдалось. В кристаллах, выращенных из состава 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 наблюдалось не во всем объеме кристалла. В то время как, 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, отмечалось равномерное рассеяние лазерного луча во всем объеме кристалла. В кристаллах  $\beta$ - $\text{BaV}_2\text{O}_4$ , выращенных из состава 0.70  $\text{BaV}_2\text{O}_4$  – 0.30  $\text{LiBaF}_3$  в первом ростовом цикле, рассеяние лазерного излучения было значительно больше, чем в кристаллах, выращенных во втором цикле. Следует также отметить, что от

первого ко второму ростовому циклу коэффициент выхода уменьшился в три раза.



*Рис. 9.* Фотография образцов, изготовленных из кристаллов  $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, выращенных из составов:  
 1 – 0.70 BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> – 0.30 (40 NaF – 60 LiF), размеры 14 × 49 × 18 мм;  
 2 – 0.70 BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> – 0.30 LiBaF<sub>3</sub>, первый ростовой цикл, размеры 10 × 30 × 15;  
 3 – 0.70 BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> – 0.30 LiBaF<sub>3</sub>, второй ростовой цикл, размеры 22 × 26 × 6;  
 4 – 0.70 BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> – 0.30 LiF, размеры 12 × 19 × 8;  
 5 – 0.7 BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> – 0.3 (83.5 LiF – 16.5 BaF<sub>2</sub>), первый ростовой цикл, размеры 12 × 11 × 16;  
 6 – 0.7 BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> – 0.3 (83.5 LiF – 16.5 BaF<sub>2</sub>), второй ростовой цикл, размеры 11 × 12 × 6.

Согласно полученным данным можно сделать вывод, что наилучшим растворителем для выращивания  $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> из числа изученных является LiF, тогда как добавка фторида бария вызывает деградацию раствор–расплава и ухудшает качество кристаллов.

## Глава 5. ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ LiBa<sub>12</sub>(VO<sub>3</sub>)<sub>7</sub>F<sub>4</sub> В ЧЕТВЕРНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЕ Ba, B, Li // O, F

Устойчивый интерес к фторидоортоборатам обусловлен возможностью применения их кристаллов в разнообразных оптических системах. Выполненное нами детальное исследование тройной взаимной системы Li, Ba // VO, F позволило легко перейти к анализу четверной взаимной системы Li, Ba, B // O, F. Среди наиболее перспективных кристаллов, выращенных в этой системе, известен оптически одноосный кристалл LiBa<sub>12</sub>(VO<sub>3</sub>)<sub>7</sub>F<sub>4</sub>, обладающий тетрагональной симметрией (пространственная группа I4/mcm, параметры элементарной ячейки:  $a=13,5709(6)\text{\AA}$  и  $c=14,9908(13)\text{\AA}$  (Zhao et al., 2014).

Из раствор–расплава состава 0.3 BaCO<sub>3</sub> : 0.3 BaF<sub>2</sub> : 0.3 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> : 0.1 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> массой 100 г. был выращен кристалл LiBa<sub>12</sub>(VO<sub>3</sub>)<sub>7</sub>F<sub>4</sub> массой 28.15 г., 35 мм в диаметре и 15 мм в высоту (рис. 10). 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 обладает отчетливым эффектом дихроизма, подобным александритовому, и изменяет свою окраску от зеленовато–желтой до темно–фиолетовой (Kokh et al., 2016).

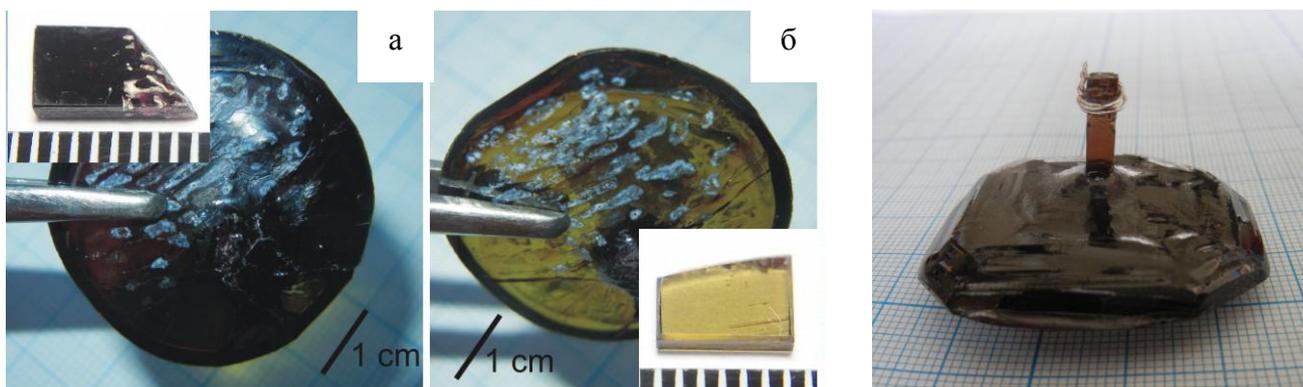


Рис. 10. Кристалл  $\text{LiBa}_{12}(\text{VO}_3)_7\text{F}_4$ , обладающий эффектом дихроизма и изменяющий свою окраску от темно-фиолетовой (а) до зеленовато-желтой (б). Рис. 11. Фотография кристалла  $\text{LiBa}_{12}(\text{VO}_3)_7\text{F}_4$  массой 49.25 г.

В четверной взаимной системе  $\text{Li}$ ,  $\text{Ba}$ ,  $\text{V} // \text{O}$ ,  $\text{F}$  из состава  $0.3 \text{ BaCO}_3 : 0.3 \text{ BaF}_2 : 0.3 \text{ H}_3\text{VO}_3 : 0.1 \text{ Li}_2\text{CO}_3$  были выращены объемные кристаллы  $\text{LiBa}_{12}(\text{VO}_3)_7\text{F}_4$ , характеризующиеся наличием эффекта избирательного поглощения (дихроизма) в видимой области спектра (рис. 11).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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

1. Модифицированным методом визуально-политермического анализа, методами спонтанной кристаллизации на платиновую петлю, твердофазного синтеза и рентгенофазового анализа были изучены химические процессы и фазовые равновесия в системах  $\text{BaV}_2\text{O}_4 - \text{MF}$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ). Установлено, что рассмотренные системы не являются квазибинарными, но пригодны для выращивания кристаллов  $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$ . 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. %  $\text{BaV}_2\text{O}_4$ ) 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. %  $\text{BaV}_2\text{O}_4$  и 65–55 мол. %  $\text{BaV}_2\text{O}_4$  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 // VO<sub>2</sub>, F экспериментально изучена впервые. Приведены изотермические и политермические сечения в тройной взаимной системе Li, Ba // VO<sub>2</sub>, F. Установлено, что поверхность ликвидуса системы состоит из полей первичной кристаллизации шести соединений: BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, BaF<sub>2</sub>, LiBaF<sub>3</sub>, LiF, LiVO<sub>2</sub>, LiBa<sub>2</sub>B<sub>5</sub>O<sub>10</sub>, разделенных кривыми совместной кристаллизации и четырьмя инвариантными точками.

5. Эксперименты по выращиванию кристаллов β-BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> из различных растворителей тройной взаимной системы Li, Ba // VO<sub>2</sub>, F и в основании призмы BaO – B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Li<sub>2</sub>O четверной взаимной системы Li, Ba, B // O, F показали, что в системах BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> – LiF, BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> – (83.5 LiF – 16.5 BaF<sub>2</sub>) и BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> – LiBaF<sub>3</sub> 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-BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 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 Ba<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>2-x</sub>F<sub>3x</sub> 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, B // O, F выращены объемные кристаллы LiBa<sub>12</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>7</sub>F<sub>4</sub>, обладающие эффектом избирательного поглощения (дихроизма) в видимой области спектра, пригодные для получения линейно–поляризованного света в оптико–электронных приборах.

### Список научных трудов по теме диссертации

#### Публикации в рецензируемых журналах

1. **Симонова** Е. А., Кох А. Е., Кононова Н. Г., Шевченко В. С., Федоров П. П. Химические взаимодействия и фазовые равновесия в системах BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>–MF (M = Li, Na, K) // Журнал неорганической химии. – 2015. – Т. 60, № 3. – С. 363–373.

2. **Simonova** E.A., Kokh A.E., Kononova N.G., Shevchenko V.S., and Kokh D.A.. Phase equilibria in BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>–LiF system and β-BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> bulk crystals growth. *J. Cryst. Res. Technol.* 2015. V. 50. No. 8. P. 654–657.

3. **Simonova** E.A., Kononova N.G., Shevchenko V.S., Kokh A.E. Investigation on the Li,Ba//VO<sub>2</sub>, F ternary reciprocal system and growth of bulk β-BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> crystals. *J. Cryst. Growth.* 2014. P.185–189.

4. Kokh A., **Simonova** E., Maillard A., Maillard R., Svetlichnyi V., Andreev Yu., Kragzhda A., Kuznetsov A., Kokh K. Linear dichroism effect in LiBa<sub>12</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>7</sub>F<sub>4</sub> crystal // *Cryst. Res. Technol.* – 2016 / DOI 10.1002/crat.201600159.

5. Кох А.Е., Кононова Н.Г., Беккер Т.Б., Федоров П.П., **Нигматулина\*** Е. А., Иванова А.Г. Исследование роста кристаллов beta-BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> в системе BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>–NaF и новый фторборат Ba<sub>2</sub>Na<sub>3</sub>(B<sub>3</sub>O<sub>6</sub>)<sub>2</sub>F. *Кристаллография.* 2009. Т. 54. № 1. С. 153–158.

*Статьи в научных сборниках и периодических научных изданиях*

1. **Симонова** Е.А. Фазовые равновесия и химические процессы в системах  $BaB_2O_4-MF$  ( $M=Li, Na, K$ ). Минералы: строение, свойства, методы исследования: Материалы II Всероссийской молодежной научной конференции (г. Миасс, 23–26 марта 2010 г.). – Екатеринбург – Миасс: УрО РАН, 2010. С. 328–330.

2. **Нигматулина\*** Е.А. Кох А.Е., Кононова Н.Г., Беккер Т.Б., Федоров П.П., Кузнецов С.В. Фазовые равновесия в системе  $BaB_2O_4-NaF$ . Минералы: строение, свойства, методы исследования: Материалы Всероссийской молодежной научной конференции. Миасс: УрО РАН. 2009. С. 234–236.

3. Кох А.Е., Кононова Н.Г., Беккер Т.Б., Федоров П.П., **Нигматулина\*** Е.А. Исследование роста кристаллов  $\beta-BaB_2O_4$  в системе  $BaO-B_2O_3-NaF-Na_2O$  и новый фторборат  $Ba_2Na_3(B_3O_6)_2F$ . Ежегодный семинар по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ЕСЭМПГ–2008), 22–23 апреля 2008 г.: Тез. докл. – М., 2008. С. 42–43.

*Публикации в материалах научных мероприятий*

1. **Simonova** E.A., Kononova N.G., Kokh A.E., Shevchenko V.S. Investigation of phase equilibria and growth of BBO ( $\beta-BaB_2O_4$ ) crystals in  $BaB_2O_4-LiF$  system. 6th International Workshop on Crystal growth Technology, June 15–19, 2014, Berlin, Germany. P. 54.

2. **Simonova** E.A., Kononova N.G., Fedorov P.P., Kokh A.E., Shevchenko V.S. Investigation on the Li, Ba //  $BO_2$ , F ternary reciprocal system and growth of bulk  $\beta-BaB_2O_4$  crystals. 7<sup>th</sup> International Conference on Crystal Growth and epitaxy. August 11–16, 2013, Warsaw, Poland. P. 108.

3. **Simonova** E.A., Kononova N.G., Fedorov P.P., Kokh A.E., Shevchenko V.S. Investigation of phase equilibria and growth of BBO ( $\beta-BaB_2O_4$ ) crystals in Li, Ba //  $BO_2$ , F ternary reciprocal system. III International Conference Crystallogenesis and mineralogy. September 27 – October 1, 2013, Novosibirsk, Russia. P. 109.

\*Нигматулина (Симонова) Е.А.

---

Подписано к печати  
Формат 60×84/32. Печать офсетная  
Печ. л. 2,0. Тираж 110. Зак. №264  
Издательство СО РАН  
630090 Новосибирск, Морской пр., 2  
Отпечатано в Издательстве СО РАН