

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ И МИНЕРАЛОГИИ им. В.С. СОБОЛЕВА
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

БЕККЕР Татьяна Борисовна

**ФАЗООБРАЗОВАНИЕ И РОСТ КРИСТАЛЛОВ В ЧЕТВЕРНОЙ
ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЕ Na, Ba, B // O, F**

25.00.05 – минералогия, кристаллография

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
доктора геолого-минералогических наук

НОВОСИБИРСК – 2015

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. ОБОСНОВАНИЕ ВЫБОРА ОБЪЕКТА ИССЛЕДОВАНИЯ (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ)	13
1.1 Краткие сведения о минералогии бора	13
1.1.1 Физико-химические свойства бора	13
1.1.2 Геохимия и минералогия бора	16
1.1.3 Системы классификации боратов	23
Выводы к разделу 1.1	26
1.2 Бораты как основной материал нелинейной оптики УФ диапазона	27
1.2.1 Нелинейно-оптическое преобразование излучения	27
1.2.1.1 Понятие о нелинейных восприимчивостях	27
1.2.1.2 Преобразование частоты в нелинейных кристаллах (на примере генерации второй гармоники в одноосных кристаллах)	33
1.2.1.3 Ширина фазового синхронизма	38
1.2.2 Нелинейно-оптические бораты	40
1.2.2.1 Нелинейно-оптические бораты с точки зрения теории анионных групп	40
1.2.2.2 Важнейшие нелинейно-оптические кристаллы УФ диапазона	47
Выводы к разделу 1.2	64
1.3. Низкотемпературная модификация бората бария β -BaB ₂ O ₄	65
1.3.1 Система BaO–B ₂ O ₃ , бораты бария	65
1.3.2 Полиморфизм и кристаллическая структура BaB ₂ O ₄	70
1.3.3 Особенности кристаллизации расплава BaB ₂ O ₄	74
1.3.4 Свойства кристалла β -BaB ₂ O ₄	76
1.3.5 Методы выращивания кристаллов β -BaB ₂ O ₄	80
Выводы к разделу 1.3	90
ГЛАВА 2. ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В ЧЕТВЕРНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЕ Na, Ba, B // O, F	91
2.1 Методы исследования	93
2.1.1 Исследование фазовых равновесий	93
2.1.2 Выращивание кристаллов β -BaB ₂ O ₄	97
2.2 Тройная система BaO–B ₂ O ₃ –Na ₂ O	100
2.2.1 Соединение NaBa ₄ (BO ₃) ₃	102

2.2.2 Соединение $Ba_5(BO_3)_2(B_2O_5)$	106
2.2.3 Фазовые равновесия в системе $BaO-B_2O_3-Na_2O$	108
Выводы к разделу 2.2	116
2.3 Система $BaB_2O_4-BaF_2-BaO$	117
2.3.1 Фазовые равновесия и выращивание кристаллов β - BaB_2O_4 в системе $BaB_2O_4-BaF_2$	117
2.3.2 Обсуждение результатов: пиролиз BaF_2 и переход к системе $BaB_2O_4-BaF_2-BaO$	121
2.3.3 Экспериментальное исследование системы $BaB_2O_4-BaF_2-BaO$	122
Выводы к разделу 2.3	130
2.4 Разрез $BaB_2O_4-(NaF)_2$	131
2.4.1 Выращивание кристаллов β - BaB_2O_4 на разрезе $BaB_2O_4-(NaF)_2$	131
2.4.2 Фазовые равновесия по разрезу $BaB_2O_4-(NaF)_2$	132
Выводы к разделу 2.4	136
2.5 Тройная взаимная система $Na, Ba // BO_2, F$	138
2.5.1 Общая характеристика и существующие системы классификации тройных взаимных систем	138
2.5.2 Фазовые равновесия в системе $Na, Ba // BO_2, F$	146
Выводы к разделу 2.5	156
2.6 Фторидоборат бария-натрия $Ba_2Na_3[B_3O_6]_2F$	157
2.6.1 Структура и рост кристаллов $Ba_2Na_3[B_3O_6]_2F$	157
2.6.2 Оптические свойства $Ba_2Na_3[B_3O_6]_2F$	161
2.6.2.1 Методика эксперимента	161
2.6.2.2 Результаты экспериментов	163
Выводы к разделу 2.6	173
ГЛАВА 3. ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ β - BaB_2O_4 В СИСТЕМЕ $Na, Ba, B // O, F$	174
3.1. Сравнительный анализ растворителей и кристаллов β - BaB_2O_4 , выращенных в системе $Na, Ba, B // O, F$	174
3.1.1 Сравнительная характеристика различных растворителей системы $Na, Ba, B // O, F$	174
3.1.2 Исследование кристаллов, выращенных в различных подсистемах четверной взаимной системы $Na, Ba, B // O, F$	180

Выводы к разделу 3.1	186
3.2 Исследование свойств кристаллов β -BaB ₂ O ₄ допированных ионами Tb ³⁺ и Yb ³⁺	187
Выводы к разделу 3.2	194
ГЛАВА 4. ФТОРИДИБОРАТЫ С НОВЫМ ТИПОМ АНИОННОГО ИЗОМОРФИЗМА	196
4.1 Особенности анионного изоморфизма во фторидоортоборатах	197
4.1.1 Структура соединения Ba ₅ (BO ₃) ₃ F	197
4.1.2 Структура соединения Ba ₇ (BO ₃) _{4-y} F _{2+3y}	200
4.1.3 Соединение Ba _{4-x} Sr _{3+x} (BO ₃) _{4-y} F _{2+3y}	205
4.1.4 Механизм замещения (BO ₃) ³⁻ ↔ 3F ⁻ в структурах с различным типом катионов	214
4.1.5 О возможном участии ортоборат-анионов в изоморфных замещениях в мантийных минералах	219
4.1.6 Моделирование <i>ab initio</i> анионной группы [F ₄] ⁴⁻ в структурах с крупными катионами M ²⁺	221
Выводы к разделу 4.1	223
4.2 Исследование оптических и магнитных свойств новых фторидоортоборатов	225
4.2.1 Методика эксперимента	225
4.2.2 Оптические и магнитные свойства Ba ₅ (BO ₃) ₃ F	227
4.2.3 Оптические и магнитные свойства Ba ₇ (BO ₃) _{4-y} F _{2+3y}	235
Выводы к разделу 4.2	244
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	246
ЛИТЕРАТУРА	249

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследования

Кристаллохимия оксидных соединений бора чрезвычайно разнообразна, что определяется возможностью двойкой гибридизации атомов бора, sp^2 - и sp^3 -, образованием $[\text{BO}_3]^{3-}$ -треугольников и $[\text{BO}_4]^{5-}$ -тетраэдров, соответственно. В соединениях $[\text{BO}_3]^{3-}$ - и $[\text{BO}_4]^{5-}$ -группы могут находиться как изолированно, так и полимеризоваться через мостиковые атомы кислорода, образуя островные, цепочечные, слоистые и каркасные структуры. Расшифрованы структуры около двухсот природных (Strunz, 1997; BORON, 1996) и тысячи синтетических боратов (Леонюк Н.И., Леонюк Л.И., 1983; Бубнова, Филатов, 2008; и др.).

В настоящее время именно боратные системы рассматривают как наиболее перспективные для создания новых оптических материалов УФ-диапазона. Связано это с уникальными свойствами боратов, в частности, широким диапазоном прозрачности, высокими значениями нелинейно-оптических коэффициентов, высоким порогом интенсивности разрушающего излучения и, конечно, с поразительным многообразием существующих структурных мотивов (Chen et al., 2012).

Актуальность и практическая значимость исследований связана с тем, что система Na, Ba, B // O, F объединяет основные растворители для выращивания одного из важнейших нелинейно-оптических кристаллов УФ диапазона – низкотемпературной модификации бората бария β -BaB₂O₄ (ВВО), а также представляет потенциальный интерес для поиска новых боратов и фторидоборатов с перспективными оптическими и нелинейно-оптическими свойствами.

Соединение BaB₂O₄ является солью ромбической модификации метаборной кислоты α -HBO₂, кубическая модификация которой соответствует одному из простейших минералов бора *метабориту*. Основной структуры BaB₂O₄ (α - и β -модификаций) являются изолированные метаборатные кольца $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$. Согласно теории анионных групп (Chen et al., 1989b; Chen et al., 2006; Chen et al., 2012), среди боркислородных соединений именно эта группа характеризуется наиболее высокими значениями квадратичной нелинейно-оптической восприимчивости. Природных аналогов *метаборатов* – соединений, в структуре которых присутствуют изолированные $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$ кольца, – обнаружить не удалось. Барий не является основным

минералообразующим катионом в боратах, известно весьма ограниченное количество редких боросиликатов бария.

Исследование системы Na, Ba, B // O, F привело к открытию новых боратов и фторидоборатов с перспективными свойствами, в том числе, *фторидоортоборатов*, проявляющих анионный гетеровалентный изоморфизм. Известно, что изоморфные замещения являются мощным и гибким способом управления свойствами соединений, стабилизации желательного структурного типа. Наиболее распространен изовалентный изоморфизм, основные закономерности которого сформулированы еще Гольдшмидтом. Также известны различные виды гетеровалентного изоморфизма: гетеровалентный катионный изоморфизм с изменением числа ионов в элементарной ячейке (Fedorov, 2000); сопряженный катионный и катионно-анионный изоморфизм (Урусов, 1977). Случаи анионного гетеровалентного изоморфизма чрезвычайно редки. Сравнительный анализ структур ряда природных и синтетических фторидоортоборатов позволил выявить механизм анионного группового замещения $[(\text{BO}_3)\text{F}]^{4-} \leftrightarrow [\text{F}_4]^{4-}$, а также структурное сходство групп $[\text{X}_4]^{4-}$ с четырехзарядным тетраэдрическим анионом $[\text{SiO}_4]^{4-}$. Обнаруженная цепочка изоморфных замещений имеет непосредственное отношение к давней минералогической дискуссии о возможности изоморфного вхождения бора в силикаты (Белов, 1960), предлагая конкретный кристаллохимический механизм для реализации как этого процесса, так и вхождения гидроксила в силикаты.

Сочетание свойств β -BaB₂O₄ – широкий диапазон прозрачности (от 185 до 2500 нм); высокое значение коэффициента нелинейной восприимчивости (d_{22} (1064нм) = 2.20 пм/В); большое двупреломление ($\Delta n = 0.113$, 1064 нм), низкая дисперсия в диапазоне от 204 до 1500 нм; хорошие физические, химические и механические свойства – делают кристалл ВВО одним из наиболее востребованных нелинейно-оптических кристаллов, оптимальным для генерации четвертой и пятой гармоник лазеров на неодиме (с длинами волн 266 и 213 нм, соответственно) (Rehse, Lee, 2002; Гурздян и др., 1991; Nikogosyan, 2005). Другим важнейшим применением являются электрооптические ячейки Покельса.

Вследствие фазового перехода основным методом выращивания кристаллов β -BaB₂O₄ является кристаллизация из высокотемпературных растворов. Ключевым моментом, определяющим реальную структуру и оптическое качество кристаллов, является выбор оптимального по своим свойствам растворителя. Результаты исследований показывают, что используемые для выращивания кристаллов β -BaB₂O₄ системы не являются квазибинарными и химически стабильными, что негативно

сказывается на качестве кристаллов. Имеющиеся в литературе данные по фазовым равновесиям в системах носят отрывочный и противоречивый характер, что обуславливает необходимость системного комплексного подхода.

Цель работы: Определить фазовые равновесия и оптимизировать состав растворителя для выращивания кристаллов β - BaV_2O_4 , а также новых оптических сред в четверной взаимной системе Na, Ba, V // O, F. Для достижения поставленной цели решались следующие основные **задачи**:

1. Методами физико-химического анализа определить фазовые равновесия в подсистемах: тройных $\text{BaO}-\text{V}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}$, $\text{BaO}-\text{BaF}_2-\text{BaV}_2\text{O}_4$, тройной взаимной Na, Ba // VO_2 , F.

2. Сопоставить результаты серии экспериментов по выращиванию объемных кристаллов β - BaV_2O_4 в различных подсистемах четверной взаимной системы Na, Ba, V // O, F.

3. На основании результатов комплексного физико-химического исследования системы и экспериментов по выращиванию объемных кристаллов β - BaV_2O_4 оптимизировать состав растворителя.

4. Определить кристаллохимические особенности новых боратов и фторидоборатов.

5. Выявить кристаллохимические закономерности гетеровалентного анионного изоморфизма во фторидоортоборатах.

6. Разработать методику получения объемных кристаллов новых фторидоборатов, изучить их свойства и взаимосвязь с кристаллохимическими особенностями соединений.

Фактический материал и методы исследования

В основу работы положены результаты более 3000 экспериментов по исследованию фазовых диаграмм борсодержащих систем и результаты нескольких сотен экспериментов по выращиванию объемных кристаллов β - BaV_2O_4 , проведенных самим автором или совместно с коллегами из лаборатории роста кристаллов ИГМ СО РАН в 2002-2014 гг., а также многочисленные данные по всестороннему изучению продуктов экспериментов. Исследование фазовых равновесий проводили методами твердофазного синтеза, дифференциального термического анализа, рентгенофазового анализа, модифицированным методом визуально-политермического анализа, спонтанной кристаллизацией на платиновую петлю; исследование кристаллических фаз

– методами рентгеноструктурного анализа, оптической спектроскопии, фото-, рентгено- и термолюминесценции, комбинационного рассеяния и электронно-парамагнитного резонанса.

Работа выполнена на аппаратурной и приборной базе Института геологии и минералогии СО РАН, а также Института кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН, университета Людвиг-Максимилиана, Мюнхен, Германия.

Защищаемые положения

1. Вследствие обменного взаимодействия в тройной взаимной системе Na, Ba // VO_2 , F образуется новое тройное соединение – *фторидометаборат бария-натрия* $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$. Фазовый комплекс данной системы состоит из полей первичной кристаллизации пяти соединений (NaF , BaF_2 , NaVO_2 , BaB_2O_4 , $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$), разделенных кривыми моновариантного плавления и восемью нонвариантными точками: четырьмя двойными эвтектиками, двумя тройными эвтектиками и двумя тройными перитектиками. Тройная взаимная система Na, Ba // VO_2 , F представляет собой новый тип тройных взаимных систем, в которых образуется тройное соединение при отсутствии двойных.

2. При выращивании кристаллов $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ в системе $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-BaF}_2$ в стандартной атмосфере вследствие пирогидроллиза BaF_2 происходит изменение состава исходного высокотемпературного раствора и переход к системе $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-BaF}_2\text{-BaO}$, что приводит к сокристаллизации соединений BaB_2O_4 и $\text{Ba}_5\text{B}_4\text{O}_{11}$. В системе $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-NaF}$ между BaB_2O_4 и NaF происходит химическое взаимодействие с образованием продуктов реакции BaF_2 и $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$. Последующий пирогидроллиз BaF_2 приводит к изменению состава высокотемпературного раствора. В системе $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-NaBaVO}_3\text{-Ba}_2\text{Na}_3(\text{B}_3\text{O}_6)_2\text{F}$ существует область составов, не подверженных пирогидроллизу и химическому взаимодействию компонентов друг с другом, позволяющая воспроизводимо получать кристаллы $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ высокого оптического качества.

3. Изоморфизм $[(\text{BO}_3)\text{F}]^{4-} \leftrightarrow [\text{F}_4]^{4-}$ является основным механизмом замещения аниона $(\text{BO}_3)^{3-}$ анионами фтора во фторидоортоборатах, примерами которых являются новые фазы $\text{Ba}_7(\text{BO}_3)_{4-y}\text{F}_{2+3y}$, $\text{Ba}_{4-x}\text{Sr}_{3+x}(\text{BO}_3)_{4-y}\text{F}_{2+3y}$. Появление фиолетовой окраски в облученных рентгеновскими лучами кристаллах фторидоортоборатов $\text{Ba}_7(\text{BO}_3)_{4-y}\text{F}_{2+3y}$, $\text{Ba}_{4-x}\text{Sr}_{3+x}(\text{BO}_3)_{4-y}\text{F}_{2+3y}$ связано с переходами между p -подуровнями иона O_{x1}^- в позиции

F_{x1}^- дефектного $[F_4]^{4-}$ -тетраэдра, который является специфической особенностью структуры и изоморфно замещается группой $[(BO_3)F]^{4-}$.

Научная новизна

1. В тройной системе $Na_2O-BaO-B_2O_3$ открыты новые соединения: $NaBa_4(BO_3)_3$ (*Ia3d*, $a = 15.783 \text{ \AA}$, $Z = 16$), (PDF 01-073-4248) и $Ba_5(BO_3)_2(B_2O_5)$ ($BaO:B_2O_3=2.5:1$) (*P2₁2₁2₁*, $a = 9.590 \text{ \AA}$, $b = 16.659 \text{ \AA}$, $c = 22.919 \text{ \AA}$, $Z = 12$), (PDF 01-075-5108). Построены фазовые диаграммы подсистем: $Ba_3B_2O_6-NaBaBO_3-BaB_2O_4$, $BaB_2O_4-NaBaBO_3-(NaBO_2)_2$.

2. Установлено, что система BaB_2O_4-NaF не является квазибинарной, как это считалось ранее. В системе происходит химическое взаимодействие с образованием нового *фторидометабората* бария-натрия $Ba_2Na_3[B_3O_6]_2F$ (*P6₃/m*, $a = 7.346(1) \text{ \AA}$, $c = 12.636(2) \text{ \AA}$, $Z = 2$), в полюс которого смещается центр триангуляции тройной взаимной системы Na, Ba // BO_2 , F. Построена фазовая диаграмма системы Na, Ba // BO_2 , F, которая относится к новому типу тройных взаимных систем.

3. Построены фазовые диаграммы подсистем $BaB_2O_4-BaF_2$, $BaF_2-Ba_3B_2O_6$. В системе $BaF_2-Ba_3B_2O_6$ открыты соединения $Ba_5(BO_3)_3F$ (*Pnma*, $a = 7.60788(12) \text{ \AA}$, $b = 14.8299(2) \text{ \AA}$, $c = 10.28650(16) \text{ \AA}$, $Z = 4$) и твердые растворы $Ba_7(BO_3)_{4-y}F_{2+3y}$ (*P6₃*).

4. Открытие нецентросимметричных твёрдых растворов $Ba_{4-x}Sr_{3+x}(BO_3)_{4-y}F_{2+3y}$ и $Ba_7(BO_3)_{4-y}F_{2+3y}$ в сочетании с детальным исследованием структуры ряда природных и синтетических фторидоортоборатов позволило прояснить кристаллохимию замещения $(BO_3)^{3-} \leftrightarrow 3F^-$. Установлено, что замещение $(BO_3)^{3-} \leftrightarrow 3F^-$ приурочено к тетраэдрическим анионным группам $[(BO_3)F]^{4-}$ и происходит с формированием необычных ассоциатов $[F_4]^{4-}$, структурно подобным четырехзарядным тетраэдрическим анионам $[SiO_4]^{4-}$.

5. Разработаны методики выращивания кристаллов $Ba_2Na_3[B_3O_6]_2F$, $Ba_5(BO_3)_3F$, $Ba_7(BO_3)_{4-y}F_{2+3y}$, $Ba_{4-x}Sr_{3+x}(BO_3)_{4-y}F_{2+3y}$ оптического качества, изучены оптические и магнитные свойства. Установлено, что появление фиолетовой окраски в облученных кристаллах $Ba_7(BO_3)_{4-y}F_{2+3y}$ и $Ba_{4-x}Sr_{3+x}(BO_3)_{4-y}F_{2+3y}$ связано с переходами между *p*-подуровнями иона O_{x1}^- в позиции F_{x1}^- дефектного $[F_4]^{4-}$ -тетраэдра. Наведенная окраска исчезает при воздействии излучением с длинами волн от 300 до 450 нм или при нагревании до 300-450 К, что позволяет легко управлять пространственным распределением центров окраски.

Практическая значимость работы

1. Комплексное исследование фазовых равновесий четверной взаимной системы Na, Ba, B // O, F привело к открытию новых соединений, представляющих практический интерес. Новый фторидометаборат $Ba_2Na_3[B_3O_6]_2F$ в терагерцовом диапазоне от 0.2 до 2 ТГц характеризуется более предпочтительными свойствами для поляризационных применений, чем широко используемая в настоящее время высокотемпературная модификация бората бария: α - BaB_2O_4 $\Delta n/n = 0.22/2.73 = 0.08$, $Ba_2Na_3[B_3O_6]_2F$ $\Delta n/n = 0.45/2.85 = 0.16$. Разработана методика выращивания кристаллов $Ba_2Na_3[B_3O_6]_2F$ оптического качества, заявка на изобретение находится на рассмотрении.

2. На основании результатов исследования фазовых диаграмм и экспериментов по выращиванию кристаллов β - BaB_2O_4 в различных подсистемах четверной взаимной системы Na, Ba, B // O, F определена область составов растворителей в системе BaB_2O_4 - $NaBaBO_3$ - $Ba_2Na_3[B_3O_6]_2F$, позволяющая воспроизводимо получать кристаллы β - BaB_2O_4 высокого оптического качества.

3. Структурное сходство анионных групп $[(BO_3)F]^{4-}$, $[F_4]^{4-}$ и $[SiO_4]^{4-}$, проявляющееся не только в существовании силикатных аналогов фторидоортоборатов, но и непосредственно в изоморфизме по схеме $[(BO_3)F]^{4-} \leftrightarrow [F_4]^{4-} \leftrightarrow [SiO_4]^{4-}$ (минерал *перцевит*), может быть использовано для дизайна фторидоборатных материалов на основе различных ортосиликатных структур, а также для создания смешанных галогенидо-ортоборато-ортосиликатных композиций.

4. Кристаллы $Ba_{4-x}Sr_{3+x}(BO_3)_{4-y}F_{2+3y}$ и $Ba_7(BO_3)_{4-y}F_{2+3y}$ могут быть использованы в качестве детекторов рентгеновского излучения.

Работа выполнена в соответствии с программой приоритетных направлений фундаментальных исследований РАН «Программа П.7.5. Функциональные материалы и структуры для приборов твердотельной техники. Электроника, оптика, системы памяти, сенсоры», а также в рамках проекта РФФИ 06-02-08000-офи (2006-2007 гг.) «Исследование механизма и кинетики роста кристаллов LiB_3O_5 (LBO) и BaB_2O_4 (BBO) для широкоапертурных преобразователей лазерного излучения»; Интеграционного проекта №5.36 «Нелинейно-оптические кристаллы больших размеров для усилительных каскадов мультитераваттных и петаваттных лазерных систем»; международного контракта (2007-2012 гг.) «Исследование, усовершенствование, оптимизация и разработка методики выращивания кристаллов LiB_3O_5 (LBO) и BaB_2O_4

(ВВО) в статических и динамически изменяющихся тепловых полях различной симметрии», Crystal Laser, Нанси, Франция; проекта DAAD (2012) A1200737, «Исследование фазовых равновесий в четверной взаимной системе Na,Ba,B//O,F», Университет Людвига-Максимилиана, Мюнхен, Германия, руководитель; проекта РФФИ 13-03-12158-офи-м (2013-2015 гг.) «Гетеровалентный анионный изоморфизм как способ кристаллохимического дизайна фторидоборатов с заданными свойствами», руководитель.

Апробация результатов исследования

Основные результаты исследований, изложенные в диссертации, были представлены автором на многочисленных научных конференциях, в том числе на 12, 13, и 14 Международных школах по росту кристаллов (Берлин, Германия, 2004; Парк Сити, США, 2007; Далянь, Китай 2010) и 14, 15, 16 и 17 Международных конференциях по росту кристаллов (Гренобль, Франция, 2004; Солт-Лейк-Сити, США, 2007; Пекин, Китай, 2010; Варшава, 2013), Национальной конференции по росту кристаллов (Москва, 2008), Национальной румынской конференции по новым материалам (Брашов, Румыния, 2009), IX и X Международном Курнаковском совещании по физико-химическому анализу (Пермь, 2010; Самара, 2013), XVII Международном совещании по кристаллохимии, рентгенографии и спектроскопии минералов (Санкт-Петербург, 2011), XXII Конгрессе и Международной ассамблее союза кристаллографов (Мадрид, Испания, 2011), III Международной конференции «Кристаллогенезис и минералогия» (Новосибирск, 2013).

Личный вклад соискателя

Постановка задач, программа экспериментов, расшифровка результатов, их анализ, выводы, формулировки защищаемых положений, научной новизны и практической значимости сделаны лично автором. Эксперименты по исследованию фазовых диаграмм и ростовые эксперименты проведены лично автором или при его непосредственном участии.

Публикации

Материалы диссертации опубликованы в 27 статьях в рецензируемых журналах по перечню ВАК, получено одно авторское свидетельство, еще одна заявка на изобретение находится на рассмотрении.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы из 423 наименований. Объем диссертации составляет 279 страниц, в том числе 145 рисунков и 40 таблиц.

Благодарности

Автор выражает глубокую признательность и благодарность профессору П.П. Федорову за неоценимую помощь в работе над диссертацией, обсуждение планов и результатов исследований, заведующему лабораторией роста кристаллов №447 ИГМ СО РАН А.Е. Коху за постоянную всестороннюю поддержку и содействие, коллективу специалистов по рентгеноструктурному анализу В.В. Баакину, Ю.В. Сереткину, С.В. Ращенко за плодотворное сотрудничество в области кристаллохимических исследований, А.П. Елисееву и В.П. Солнцеву за исследование оптических и магнитных свойств новых соединений и обсуждение результатов, Л.И. Исаенко за обсуждение работы и ценные советы, профессору Питеру Гилле за совместные исследования, С.В. Кузнецову за съемку термограмм и помощь в интерпретации фазовых равновесий, а также внимательнейшее отношение к тексту работы, Н.Г. Кононовой и В.С. Шевченко за полезные дискуссии и советы, С.Ю. Стоноге за помощь в проведении экспериментов, Е.А. Симоновой за активное участие в оформлении диссертации, Д.А. Нагорскому, В.Е. Коху, В.А. Влезко, А.С. Вакуленко за создание необходимой аппаратной базы для проведения экспериментов, а также всем сотрудникам лаборатории №447. Отдельную благодарность за высокий профессионализм и отзывчивость автор выражает замечательному коллективу оптического участка и лично М.А. Юровской и О.Е. Сафоновой.

ГЛАВА 1. ОБОСНОВАНИЕ ВЫБОРА ОБЪЕКТА ИССЛЕДОВАНИЯ (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ)

1.1. Краткие сведения о минералогии бора

Четверная взаимная система Na, Ba, B // O, F объединяет основные растворители для выращивания нелинейно-оптических кристаллов низкотемпературной модификации бората бария β -BaB₂O₄. В настоящее время именно боратные системы рассматриваются как наиболее перспективные для создания новых оптических материалов УФ-диапазона, что связано с сочетанием свойств боратов и многообразием бор-кислородных анионов.

Исследования, представленные в данной работе, привели к открытию ряда новых соединений боратов с перспективными для практических приложений свойствами. Прежде чем перейти к рассмотрению синтетических борсодержащих соединений, представляется целесообразным кратко обозначить основные кристаллохимические особенности природных соединений бора, а также существующие подходы к классификации боратов.

1.1.1 Физико-химические свойства бора

Бор – химический элемент III группы периодической системы, атомный номер 5, атомная масса 10.811. Бор является кайносимметричным *p*-элементом и в этом отношении существенно отличается от других элементов III A группы (Al, Ga, In и др.). Различие в свойствах обусловлено сравнительно малым размером атома и высоким потенциалом ионизации. Радиус нейтрального атома бора: 0.88 Å; радиус B³⁺ 0.15 Å для ^[3]B, 0.25 Å для ^[4]B (Shannon, 1976); первый потенциал ионизации: 8.298 эВ (BORON, 1996). Электроотрицательность бора по шкале электроотрицательности Полинга 2.04, он находится почти в середине шкалы, поэтому может быть, как окислителем, так и восстановителем. В основном состоянии атомы бора имеют конфигурацию $2s^2 2p^1$ с одним неспаренным электроном и двумя вакантными *p*-орбиталями. В соединениях они находятся в состоянии sp^2 - или sp^3 -гибридизации с одной вакантной *p*- или sp^3 - орбиталью, соответственно. Благодаря наличию в небольшом по размеру атоме бора свободной орбитали, бор – один из сильнейших акцепторов неподеленных электронных пар. Использование этой орбитали в донорно-акцепторном взаимодействии позволяет координационному числу атома бора увеличиваться до 4.

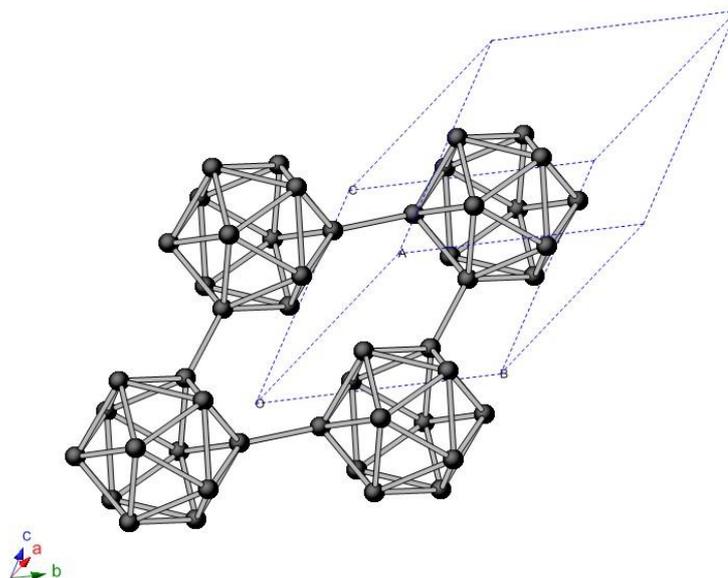


Рис. 1.1_1. Кристаллические решетки всех модификаций бора построены из икосаэдров B_{12} . Фрагмент структуры тригональной модификации бора, $R\bar{3}m$, $a = 5.05098 \text{ \AA}$, $\alpha = 58.04074^\circ$. Проекция структуры построена по данным работы (Lejaeghere et al., 2014).

Как следует из зонной теории, наличие вакантной валентной орбитали, а значит, отсутствие в твердом теле запрещенной зоны должно приводить к появлению в этом теле делокализованных электронов. Однако бор является единственным электронно-дефицитным элементом, простое вещество которого не проявляет металлических свойств (Никольский, Суворов, 2001). Бор – полупроводник, ширина запрещенной зоны составляет 1.53 эВ, диамагнитен. Плотность бора – 2.31-2.35 г/см³.

Суммарная энергия ионизации атома бора столь велика (71.384 эВ), что появление иона B^{3+} практически исключается, и бор, подобно углероду, склонен образовывать ковалентные связи.

Бор известен в аморфной и кристаллической формах. Существует более десяти аллотропных модификаций бора. Основной структурной единицей служат двадцатигранники (икосаэдры), в вершинах каждого из которых находятся 12 атомов бора (рис. 1.1_1). Икосаэдры соединяются между собой непосредственно или через промежуточные атомы бора, не входящие в состав какого-либо икосаэдра. При таком строении оказывается, что атомы бора имеют разные координационные числа: 4, 5, 6 и $5 + 2$ (5 ближних «соседей» и 2 более далёких). В соответствии с современными представлениями, в кристаллах бора осуществляется особый тип ковалентной связи – многоцентровая связь с дефицитом электронов. В результате образуется атомная

решетка, лишь немногим уступающая по твердости алмазу. В целом кристаллохимия бора необычна и характеризует его как переходный элемент между металлами и неметаллами (Угай, 1989; Карапетьянц, Дракин, 1981).

Вследствие значительной реакционной способности и высокой температуры плавления бор трудно получить в виде монокристаллов высокой чистоты и в виде определенных модификаций. По-видимому, по этой же причине различаются данные о внешнем виде и температуре плавления бора. В различных источниках приводятся температуры плавления от 2075 до 2300 °С.

Для бора наиболее характерно образование соединений в степени окисления +3. Обладающий очень прочной кристаллической решеткой бор в обычных условиях малоактивен и взаимодействует только со фтором с образованием трифторида бора BF_3 . При нагревании бор реагирует с другими галогенами с образованием тригалогенидов. При сильном накаливании бор вытесняет свободные элементы даже из таких устойчивых оксидов, как P_2O_5 , CO_2 и SiO_2 , а также из оксидов многих металлов. При сплавлении бора с некоторыми металлами образуются бориды (HfB_2 , TaB_2 , MgB_2 и др.). Диборид магния MgB_2 является высокотемпературным (39 К) сверхпроводником.

При нагревании в атмосфере кислорода или на воздухе бор сгорает с большим выделением теплоты с образованием прочного оксида B_2O_3 , который характеризуется высоким значением энтальпии и изобарного потенциала образования. Оксид бора – типичный кислотный оксид. Он реагирует с водой с образованием ортоборной кислоты H_3BO_3 , которая по химическим свойствам является одной из самых слабых. При нагревании борная кислота теряет молекулу воды и превращается в тоже очень слабую метаборную кислоту HBO_2 .

Нитрид бора BN получают, прокаливая технический бор или оксид бора B_2O_3 в атмосфере аммиака при температуре выше 1200 °С. Соединение известно в нескольких полиморфных модификациях. Представляет особый интерес сходство гексагональной ($P\bar{6}mc$, $a = 2.50399 \text{ \AA}$, $c = 6.66120 \text{ \AA}$, PDF 73-2095, 1952) и кубической ($F\bar{4}3m$, $a = 3.61500 \text{ \AA}$, PDF 74-1906, 1957) модификаций нитрида бора с графитом или алмазом. Это связано с тем, что атомы бора и азота по электронной конфигурации совместно имитируют два атома углерода. Алмазоподобный нитрид бора получают при давлениях выше 6.5 ГПа и температурах 1700-1800 °С. По твердости он сравним с алмазом, при этом более термостоек – разлагается при температуре 2000 °С, алмаз же загорается при 700-800 °С, а также лучше, чем алмаз, противостоит действию ударных нагрузок – не

столь хрупок. Кубический BN – высокотемпературный полупроводник, сохраняющий это свойство до 500-600°C.

Карбид бора B_4C ($B_{12}C_3$)_n образуется в виде черных блестящих кристаллов при прокаливании смеси бора (или борного ангидрида B_2O_3) с углем. Он отличается тугоплавкостью (2360 °C) и близкой к алмазу твердостью. Каркас структуры образуют икосаэдры из 12 атомов бора, внутри которых располагается линейная группа из трех связанных между собой атомов углерода. Известны также и другие карбиды бора, например, $B_{12}C_3$, $B_{13}C_2$.

С водородом бор напрямую не взаимодействует, однако, известно большое число бороводородов (боранов) различного состава (B_2H_6 , B_4H_{10} , B_5H_9 и др.), получаемых при обработке боридов щелочных или щелочноземельных металлов кислотой.

Элементарный бор получают металлотермией (восстановлением оксида бора активными металлами) и крекингом бороводородов. Наиболее чистый бор получают восстановлением BCl_3 водородом при 1200 °C или разложением BBr_3 на танталовой проволоке, раскалённой до 1500 °C.

1.1.2 Геохимия и минералогия бора

В природе бор существует в виде смеси двух изотопов ^{10}B и ^{11}B , содержание которых в природной изотопной смеси составляет, соответственно, 19.8 % и 80.2 %. Изотопный состав бора в различном природном сырье иногда отличается на 2 %, что является следствием процессов растворения, химических превращений соединений бора и перекристаллизации, при которых может происходить фракционирование (Полевой, 1990). Изотопы бора обладают близкими физико-химическими свойствами и совершенно различны по своим ядерно-физическим свойствам: легкий изотоп бора ^{10}B является эффективным поглотителем, а тяжелый изотоп ^{11}B – очень хорошим отражателем и замедлителем нейтронов (Чабак, Полевой, 2005).

Бор известен в морских водах, в водах соляных озёр, горячих источников и грязевых вулканов. В свободном виде бор в природе не встречается и при достаточно низкой концентрации в земной коре $1.2 \cdot 10^{-3}$ % (Виноградов, 1956) образует большое число соединений.

Кристаллохимия оксидных соединений бора чрезвычайно разнообразна, что связано с его способностью находиться как в *тройной*, так и в *четверной* координации, а также в той и другой совместно. При sp^2 -гибридизации для бора характерно образование плоских треугольных ионов типа $[BO_3]^{3-}$, при sp^3 -гибридизации

образуются тетраэдрические радикалы $[\text{BO}_4]^{5-}$. Треугольники и тетраэдры бора могут присутствовать изолированно, либо полимеризоваться между собой через общий атом кислорода. В этом проявляется некоторое сходство с кремнием, также склонным к sp^3 -гибридизации и образованию полимерных кремнекислородных анионов (Годовиков, 1983).

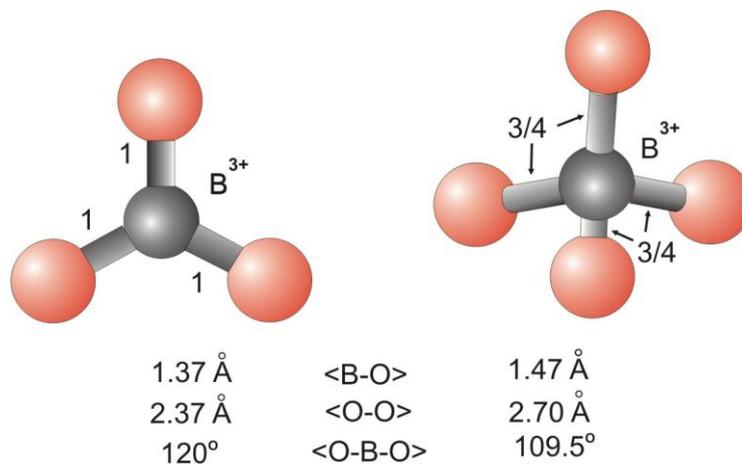


Рис. 1.1_2. Кристаллохимическая характеристика борокислородных координационных полиэдров: треугольник $[\text{BO}_3]^{3-}$ и тетраэдр $[\text{BO}_4]^{5-}$ (Бубнова, Филатов, 2008).

На рис. 1.1_2 приведены средние значения межатомных расстояний и углов борокислородных полиэдров (Hawthorne, Burns, Grice, 1996; Бубнова, Филатов, 2008). Длины связей В-О в треугольниках $[\text{BO}_3]^{3-}$ изменяются в интервале 1.351-1.403 Å, длины связей О-О – 2.08-2.52 Å. Разброс значений углов <О-В-О> составляет 114-126°, среднее значение близко к 120° (угол связи в правильном треугольнике). В случае треугольной координации три валентных электрона атома бора формируют три связи В-О, валентные усилия связи равны в среднем 1 в.е. (валентная единица), разброс валентных усилий – от 1.19 до 0.86 в.е. Если угол <О-В-О> меньше 120°, то атомы бора находятся над плоскостью, проведенной по атомам кислорода, образуя так называемую зонтичную форму. Среднее значение отклонения от плоскости О-О-О составляет 0.026 Å, однако, встречаются и существенно бóльшие отклонения. Так, в соединении с общей формулой $\text{M}_3(\text{BO}_3)_2$, где $\text{M} = \text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$ отклонения от плоскости достигают 0.046-0.057 Å. Следующий четвертый атом кислорода находится на расстоянии В-О 2.45-2.60 Å, и на него всегда направлена вершина зонтичной треугольной пирамиды, образованной треугольником О-О-О и атомом бора в вершине (Бубнова, Филатов, 2008; Hawthorne, Burns, Grice 1996; Brown, 1981). В случае тетраэдрической координации $(\text{BO}_4)^{5-}$ те же три электрона образуют четыре связи со средним усилием 0.75 в.е.,

разброс значений – 0.95-0.69 в.е. Это меньше чем в треугольнике $[\text{BO}_3]^{3-}$, поэтому длины связей В-О в тетраэдре больше и варьируют от 1.462 до 1.512 Å. Разброс значений углов $\langle \text{O-B-O} \rangle$ – 104-115°, среднее значение равно 109.5° (угол связи в правильном тетраэдре). В «Очерках по структурной минералогии» Николай Васильевич Белов (1976) отмечает, что тетраэдры встречаются как правильной формы, «так и такие, в которых одна из вершин отстоит от атома бора несколько дальше, чем три остальные вершины (в борците это составляет 1.78 Å против 1.39 Å; в B_2O_3 – даже 2.05 Å против 1.55 Å), т.е. налицо компромисс между тройной и четверной координацией». Это – предельные случаи искажения тетраэдров, чаще различие в длинах связей не так велико, хотя тенденция «три связи против одной» сохраняется (Бубнова, Филатов, 2008).

Отметим, что бор обнаружен и в уникальной *двойной* координации в полости структуры борооксопатита (Calvo et al., 1975). Длина связи В-О 1.25 Å, угол связи – В-О-В равен 180°. В других соединениях бор в подобной координации не описан.

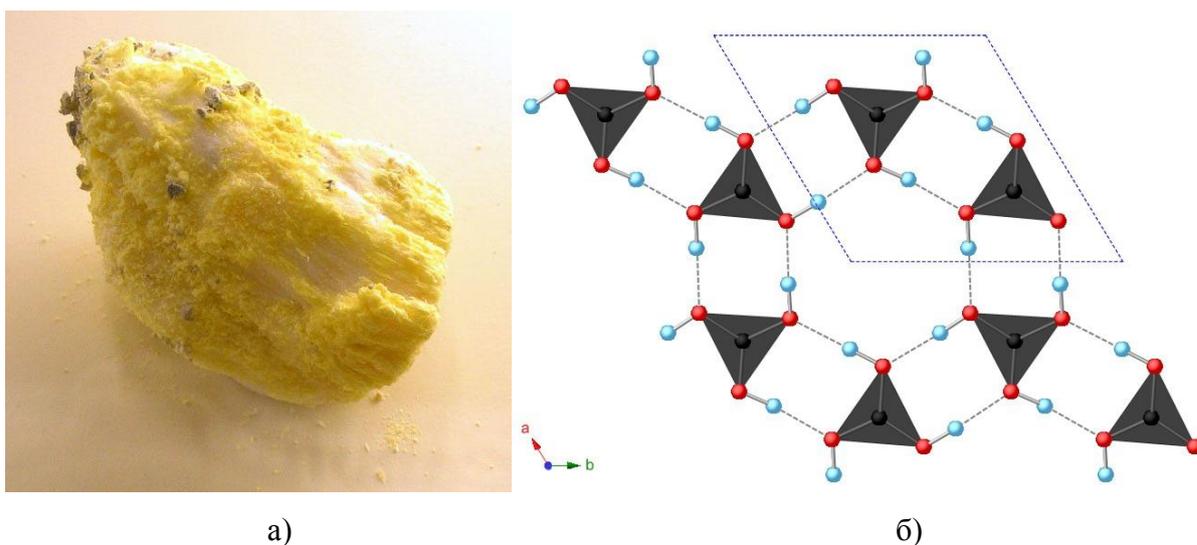


Рис. 1.1_3. (а) фотография минерала сассолина H_3BO_3 , о. Стромболи, Италия; (б) проекция структуры H_3BO_3 перпендикулярно оси c : плоские молекулы $\text{B}(\text{OH})_3$ связаны друг с другом в слое водородными связями. BO_3 -треугольники показаны черным цветом, атомы бора, кислорода и водорода – черным, красным и голубым цветом, соответственно. Проекция структуры построена по данным работы (Gajhede et al., 1986).

Известно около 200 природных боратов – солей ортоборной H_3BO_3 , метаборной HBO_2 , и не выделенных в свободном состоянии полиборных кислот с общей формулой $x\text{B}_2\text{O}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$. Одним из простейших природных соединений бора, играющих большую роль в образовании боратов, является минерал *сассолин* H_3BO_3 (рис. 1.1_3а). Минерал встречается среди продуктов фумарольной деятельности в ассоциации с серой,

сульфатами, галитом, нашатырем (вул. Безымянный, Камчатка), в зоне выветривания боратных месторождений с мирабилитом, гипсом (м-е Крамер, Френсис-Крик, США). Соединение кристаллизуется в триклинной сингонии $P\bar{1}$, $a = 7.0187(14) \text{ \AA}$, $b = 7.035(2) \text{ \AA}$, $c = 6.3472(12) \text{ \AA}$, $\alpha = 92.49(12)^\circ$, $\beta = 101.46(2)^\circ$, $\gamma = 119.76(2)^\circ$, $Z=4$ (Gajhede et al., 1986). В структуре сассолина практически плоские треугольные молекулы $B(OH)_3$ связаны друг с другом в слои водородными связями, слои удерживаются ван-дер-ваальсовыми силами (рис. 1.1_3б). В структуре выделяют две независимых $B(OH)_3$ молекулы.

При 150°C ортоборная кислота H_3BO_3 отщепляет воду с образованием метаборной кислоты HBO_2 . Полиморфные модификации метаборной кислоты являются ярким примером многообразия кристаллических структур боратов, связанным с наличием треугольной и тетраэдрической координации бора и способностью полиэдров к полимеризации (Таблица 1.1_1, рис. 1.1_4). Структура низкотемпературной модификации α - HBO_2 , $Pbnm$, $a = 8.019 \text{ \AA}$, $b = 9.703 \text{ \AA}$, $c = 6.13 \text{ \AA}$, $Z=$ (Peters, Milberg, 1964), образована только треугольниками, которые, соединяясь вершинами, образуют изолированные тройные кольца $(B_3O_3(OH)_3)$. У концевых атомов кислорода вторая связь – водородная, которая объединяет кольца в слои. Структура β - HBO_2 , $P2_1c$, $a = 6.758(1) \text{ \AA}$, $b = 8.844(1) \text{ \AA}$, $c = 7.075(2) \text{ \AA}$, $Z = 12$ (Freyhardt et al., 2000) сложена тройными кольцами из двух треугольников и тетраэдра. Каждый из атомов кислорода гидроксильных групп и молекул воды связан с одним атомом бора, остальные – с двумя. Это – первая структура, в которой установлена связь между атомами бора и атомами кислорода молекул воды. Вдоль оси b формируются бесконечные зигзагообразные цепочки $B_3O_4(OH)(OH_2)_\infty$, связанные в слои водородными связями. В структуре γ - HBO_2 , $P\bar{4}3n$, $a = 8.8811(3) \text{ \AA}$, $Z = 24$ (Freyhardt et al., 2000), все атомы бора координированы четырьмя атомами кислорода. Тетраэдры образуют триборатные кольца, объединенные в трехмерный каркас. Гамма модификация метаборной кислоты соответствует природному минералу *метабориту*, обнаруженному в соляных куполах Северного Прикаспия. Из анализа структур полиморфных модификаций метаборной кислоты следует, что повышение температуры благоприятствует процессу поликонденсации и переходу от тройной к четверной координации бора (Годовиков, 1983; Леонюк Н.И., Леонюк Л.И., 1983; Бубнова, Филатов, 2008).

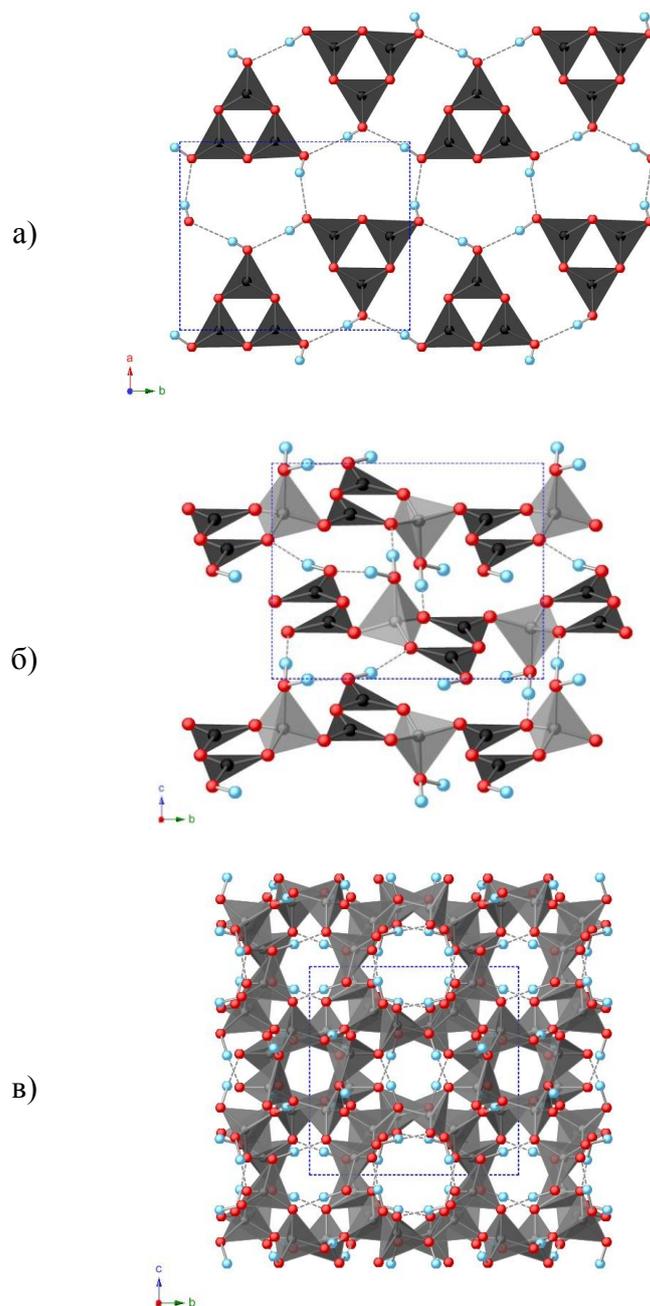


Рис. 1.1_4. Проекция структуры полиморфных модификаций метаборной кислоты. (а) α -HBO₂ образована треугольниками (BO₃)³⁻, объединенными в изолированные тройные кольца (B₃O₆H₃). Кольца связаны в слое водородными связями. Проекция построена по данным работы (Peters, Milberg, 1964); (б) β -HBO₂ сложена тройными кольцами из двух треугольников (BO₃)³⁻ и тетраэдра (BO₄)⁵⁻, образующими бесконечные зигзагообразные цепочки вдоль оси *b*. Цепочки связаны водородными связями. (в) в γ -HBO₂ BO₄-тетраэдры образуют триборатные кольца, объединенные в трехмерный каркас. Проекция структуры построены по данным работы (Freyhardt et al., 2000). Атомы бора в треугольной координации изображены черным цветом, в тетраэдрической – серым, атомы кислорода и водорода изображены красным и голубым цветом, соответственно.

Таблица 1.1_1. Характеристики полиморфных модификаций HBO_2 (Годовиков, 1983).

Полиморф	КЧ (В)	Сингония	$T_{\text{пл}}$, °К	Плотность, г/см ³
α - HBO_2	3	ромбическая	449.1±0.2	1.78
β - HBO_2	3 и 4	моноклинная	474±0.5	2.044
γ - HBO_2	4	кубическая	509±1	2.486

Для минералов бора характерно широкое распространение смешанных анионных радикалов, содержащих наряду с $[\text{BO}_3]^{3-}$ -треугольниками и $[\text{BO}_4]^{5-}$ -тетраэдрами кремнекислородные $[\text{SiO}_4]^{4-}$ и алюмокислородные $[\text{AlO}_4]^{5-}$ тетраэдры, а также сульфат $[\text{SO}_4]^{2-}$, фосфат $[\text{PO}_4]^{3-}$, арсенат $[\text{AsO}_4]^{3-}$ и карбонат $[\text{CO}_3]^{2-}$ ионы. В составе боратов часто присутствуют ионы Cl^- , F^- , OH^- , O^{2-} (кислород как дополнительный анион, который не связан с атомом бора) (Кононов, 1971; Костов, 1971).

В минералах бора наиболее распространены катионы Ca , Mg , Na , Fe^{2+} , Mn , реже встречаются Sr , K , Al , Ba , Fe^{3+} , Ti , TR (редкие земли), Be , NH_4 , Cu . Изоморфизм катионов в боратах, как правило, ограниченный, однако, есть и исключения, например, минерал людвигит $(\text{Mg,Fe})_2\text{Fe}^{3+}\text{O}_2(\text{BO}_3)$, для которого характерен полный изоморфизм между Mg^{2+} и Fe^{2+} .

Бораты относятся к соединениям с различными типами связей. Кристаллизуются бораты преимущественно в моноклинной и ромбической сингониях, что соответствует их сравнительно сложному химическому составу и структуре.

В минералогической систематике А.А. Годовиков разделяет класс боратов на три квазикласса в зависимости от координационного числа атома бора: (4)-бораты, (4)-(3)-бораты и (3)-бораты.

Высокой летучестью простейших природных соединений бора ($\text{B}(\text{OH})_3$, HBO_2 , BF_3 и др.) определяется повышенная концентрации бора в остаточных продуктах магматической дифференциации – гранитных и пегматитовых расплавах, скарнообразующих флюидах, в вулканических газах и термальных водах. Максимальная концентрация бора достигается в термальных водах вулканических областей, рапе, возникающей при упаривании соленых озер и морской воды (Малинко и др., 1991).

Ассоциации минералов бора эндогенного и экзогенного происхождения резко различаются по ряду кристаллохимических показателей, одним из которых является отношение числа атомов катионов М к числу атомов бора В ($MO:B_2O_3$). Отношение М/В отражает концентрацию бора при формировании минералов и находится с ней в обратных соотношениях. Большинству минералов бора эндогенного происхождения свойственно отношение $M/B \geq 1$; главным образом, это минералы с четверной или тройной координацией бора. Почти 70% минералов с четверной координацией бора являются боросиликатами и лишь 30% – собственно боратами; основными видообразующими катионами являются Са и Al. В условиях высоких температур и давлений при высокой активности SiO_2 образуются боросиликаты, формирующие крупные скарновые месторождения (датолит $Ca(SiO_4)(OH)$, данбурит $Ca[B_2Si_2O_8]$, например, в датолит-волластонит-геденбергитовых скарнах, Дальнегорск, Приморье; аксиниты $Ca_2(Fe,Mg,Mn)Al_2B[OH|O|(Si_2O_7)_2]$, в контактово-метасоматических породах, Приполярный Урал, Пуйва). Собственно бораты с четверной координацией бора встречаются реже и в меньшем количестве, в известковых скарнах (сингалит $MgAl[BO_4]$, м. Таежное, Алдан, Якутия; фроловит $Ca[B(OH)_4]_2$, м. Новофроловское, Северный Урал), в пегматитах (бехиерит $Ta[BO_4]$, Мадагаскар), нефелиновых дайках. Изолированные $[B(OH)_4]^-$ тетраэдры присутствуют, наряду с фроловитом, в структурах минералов бандилит $Cu[B(OH)_4]Cl$ (м. Мина-Китен, Чили), хенмилит $Ca_2Cu(OH)_4[B(OH)_4]_2$ (рудник Фука, Окаяма, Япония) (BORON, 1996).

Соединения с тройной координацией бора типичны для магнезиальных скарнов (людовигит $(Mg,Fe)_2Fe^{3+}O_2(BO_3)$, котоит $Mg_3[BO_3]_2$, суанит $Mg_2[B_2O_5]$), марганцево-карбонатных руд (джимбоит $Mn_3[BO_3]_2$, мангансуанит $Mn_2[B_2O_5]$), реже бораты с тройной координацией встречаются в пегматитах (гамбергит $Be_2[BO_3](OH,F)$, еремеевит $Al_6[BO_3]_5(OH,F)_3$), гидротермальных жилах. В качестве катионов выступают, в основном, Mg и Mn, а также Са, Sn и др.; важной чертой химизма является значительная роль основных солей. К боросиликатам с тройной координацией бора относятся минералы семейства турмалина, характерные для гранитов, гранитных пегматитов.

Боратам экзогенного происхождения свойственно низкое значение $M/B < 1$, что связано с существенно более высокой концентрацией бора в низкотемпературных растворах, и резкое преобладание форм с двоякой координацией бора – одновременно треугольной и тетраэдрической. Ведущими видообразующими катионами являются Са, Mg, Na и Sr. Экзогенные бораты являются, преимущественно, кислыми солями, среди

них большая доля соединений приходится на кристаллогидраты. Особое значение имеют эвапориты, образующиеся при упаривании в условиях аридного климата термальных вод вулканического происхождения. Этим путем образованы наиболее крупные залежи буры ($\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), колеманита ($\text{Ca}[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$), гидроборацита ($\text{CaMg}[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) и др. (Годовиков, 1983).

Природных аналогов *метаборатов* – соединений, в структуре которых присутствуют изолированные $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$ кольца, – обнаружить не удалось. Барий не является основным минералообразующим катионом в боратах, известно весьма ограниченное количество редких боросиликатов бария: *гарелсит* $\text{Ba}_3\text{NaSi}_2\text{B}_7\text{O}_{16}(\text{OH})_4$, *капеленит* $\text{Ba}(\text{Y,Ce})_6\text{Si}_3\text{B}_6\text{O}_{24}\text{F}_2$, *гиалотекиит* $(\text{Ba,Pb,K})_4\text{Ca}_2(\text{Si,B,Be})_{12}\text{O}_{28}\text{F}$, *нагашималит* $\text{Ba}_4(\text{V}^{3+},\text{Ti,Fe}^{3+},\text{Mg})_4(\text{B}_2\text{Si}_8\text{O}_{27})\text{O}_2\text{Cl}_x$ и *тарамелит* $\text{Ba}_4(\text{Ti,Fe}^{3+},\text{Fe}^{2+},\text{Mg})_4(\text{B}_2\text{Si}_8\text{O}_{27})\text{O}_2\text{Cl}_x$ (BORON, 1996).

На этом мы остановимся в непретендующем на полноту рассмотрении минералогии бора, детально изложенной в монографиях А.А. Годовикова (1983), О.В. Кононова и А.В. Миловского (1982), С.В. Малинко с соавторами (1991), издании Американского минералогического общества (BORON, 1996) и других изданиях. Отметим, что исследование и уточнение структур минералов бора активно продолжается (Расцветаева и др., 1996; и др.).

1.1.3 Системы классификации боратов

Детальный обзор кристаллохимических классификаций боратов с обширной библиографией представлен в монографии Бубновой Р.С. и Филатова С.К. (2008). Кратко остановимся на некоторых предлагаемых подходах. Отметим, что в современной номенклатуре для обозначения координационных полиэдров треугольников используются Δ или D (от немецкого Driescк – тройной), тетраэдры принято обозначать \square или T.

Первые принципы классификации боратных минералов были предложены Ч.Л. Кристом (Christ, 1960). До сегодняшнего дня наиболее актуальными из них являются существование двух типов координационных полиэдров и полимеризация этих полиэдров через вершины с образованием жестких группировок.

Ч.Теннисон (Tennyson, 1963) в своей работе предлагает классифицировать бораты по аналогии с силикатами: выделены подклассы боратов, содержащие изолированные полиэдры и группы, бесконечные цепочки, слои и каркасы.

Г.Б.Бокий и В.Б.Кравченко, (1966) также выделяют отряды островных, цепочечных, слоистых и каркасных боратов. В каждом отряде классификация борокислородных полианионов производится по строению и способу сочетания борокислородных колец. Все отряды разбиты на несколько подотрядов: некольцевые (в частности, моно- и дибораты), однокольцевые (трибораты), двухкольцевые (тетра- и пентабораты), трех кольцевые (гексабораты) и четырехкольцевые бораты по количеству колец в изолированном полианионе; также выделены бораты со смешанными полианионами и боросиликаты. Внутри большинства отрядов выделены семейства кислородных и гидроксильных боратов. Классификация в подотрядах проводится по строению и основности отдельных полианионов.

Ч. Крист и Дж.Кларк (Christ, Clark, 1977), признавая справедливость разделения боратов по степени конденсации анионного радикала по аналогии с силикатами, вводят важный дополнительный критерий – фундаментальный строительный блок (FBB) – симметрично-независимая борокислородная группировка. В классификационной схеме выделяются группы моно-, ди-, три-, тетра-, пента-, гекса- и полиборатов в зависимости от числа атомов бора в фундаментальном строительном блоке. Также классификация учитывает степень полимеризации борокислородных полиэдров.

В работе (Леонюк Н.И., Леонюк Л.И., 1983) первичное деление проведено по химическому составу анионов и полианионов на собственно бораты, боросиликаты и т.д. Классификация учитывает заряд катиона, отношение числа катионов (N_m) и анионов (N_b) в элементарной ячейке. Тенденция к полимеризации анионов усиливается с уменьшением $N = N_m/N_b$, а также с понижением валентности катионов. При этом возрастает отношение числа атомов бора к кислороду и увеличивается $n = n\Delta/n\Box$ (при $N \leq 1$), где $n\Delta$ и $n\Box$ – соответственно число $(\text{BO}_3)^{3-}$ и $(\text{BO}_4)^{5-}$ групп в структуре.

В более чем пятидесяти типах борокислородных анионов и полианионов в безводных боратах по степени конденсации авторы выделяют три категории «строительных деталей»:

I – *ортобораты* с изолированными треугольниками $(\text{BO}_3)^{3-}$ и тетраэдрами $(\text{BO}_4)^{5-}$. Отмечается, что соединения с изолированными $(\text{BO}_3)^{3-}$ треугольниками являются самыми многочисленными среди безводных боратов и составляют около 65 % соединений.

II – островные *пиробораты* с группой $(\text{B}_2\text{O}_5)^{4-}$, состоящей из двух треугольных анионов, и *метабораты* с кольцевой группой $(\text{B}_3\text{O}_6)^{3-}$, состоящей из трех треугольных

анионов. Анионы могут находиться как в изолированном виде в островных структурах, так и формировать цепи, слои и трехмерные сетки/каркасы.

Соединениями с группой $(B_2O_5)^{4-}$ являются, например, минералы суанит $Mg_2(B_2O_5)$ (Takeuchi, 1952) и его синтетический аналог (Block et al., 1959), курчатовит $CaMg(B_2O_5)$ и его синтетический аналог (Якубович и др., 1976), соединение ThB_2O_5 (Бокий, Кравченко, 1966), соединение $Ba_5(B_2O_5)_2F_2$ (Alekel, Keszler, 1993), принадлежащее изучаемой системе Na, Ba, B // O, F. К метаборатам относятся соединения $M^+[BO_2]$ ($M = Na, K, Rb, Cs$), BaB_2O_4 .

III – конструкции третьей категории состоят из первых и вторых и по валовому составу равны или кратны полианиону в химической формуле бората (Леонюк, 2008).

П.Бернс, Дж.Грайс и Ф.Хосорн (1995) предлагают подход к структурной систематике боратов, учитывающий топологию основного строительного блока и сочленение этих блоков в анионе. Авторы предлагают выделять в структурах боратов трехчленные полиэдрические борокислородные кольца, как наиболее стабильные структурные фрагменты. В основу классификации положен анализ типов и способов конденсации в комплексных радикалах. Для описания геометрии аниона авторы используют следующие обозначения: если полиэдры полимеризуются в кольцо, содержимое кольца заключается в угловые скобки $\langle \rangle$; кольцо из трех треугольников запишется как 3Δ : $\langle 3\Delta \rangle$. Если в пределах одной группировки кольца конденсируются через общий полиэдр, то связь между кольцами, образованная обобществлением одного, двух или трех полиэдров, обозначается черточками, $-$, $=$, \equiv соответственно.

Развивая этот подход и уделяя внимание высокотемпературным исследованиям, С.К. Филатов и Р.С. Бубнова (Filatov, Bubnova, 2000; Бубнова, Филатов, 2008) рассматривают структуры боратов как шарнирные одномерные, двумерные или трехмерные постройки из прочных триборатных колец, которые при нагреве сохраняют собственную конфигурацию, но могут вращаться друг относительно друга.

Широко используемой систематикой боратов является минералогическая систематика Штрунца (Strunz, 1997). В ее основе лежит принцип выделения боратов, предложенный Ч. Крист и Дж. Кларк, по количеству атомов бора в повторяющейся единице полианиона. Основными подклассами являются: моно-, ди-, три-, тетра-, пента- и гексабораты; бораты с более сложными формулами анионных радикалов отнесены к мега- или полиборатам. В рамках каждой группы соединения систематизированы согласно степени конденсации данного блока в подразделы, соответствующие островным, цепочечным, слоистым и каркасным. Дальнейшее

деление ведется по количеству атомов бора в треугольной и тетраэдрической координации в фундаментальном строительном блоке.

Е.Л. Белоконева с соавторами для описания структур боратов использует расширенный тополого-симметричный подход (Belokoneva, 2005; Белоконева, 2000а; Белоконева, 2000b), основанный на минералогической систематике Штрунца. При этом учитывается не только тип фундаментальных борокислородных блоков, но также симметричный способ их сочленения, описанный в терминологии OD-теории К. Дорнбергер-Шифф (Dornberger-Schiff, 1982).

Выводы к разделу 1.1

Кристаллохимия соединений бора чрезвычайно разнообразна, что связано с его способностью находиться как в *тройной*, так и в *четверной* координации, а также в той и другой совместно.

Ассоциации минералов бора эндогенного и экзогенного происхождения резко различаются по ряду кристаллохимических показателей, одним из которых является отношение числа атомов катионов М (в пересчете на одновалентные) к числу атомов бора В. Большинству минералов бора эндогенного происхождения свойственно отношение $M/V \geq 1$; главным образом, это минералы с четверной или тройной координацией бора. Боратам экзогенного происхождения свойственно низкое значение $M/V < 1$, что связано с существенно более высокой концентрацией бора в низкотемпературных растворах, и резкое преобладание форм с двоякой координацией бора – одновременно треугольной и тетраэдрической.

1.2 Бораты как основной материал нелинейной оптики УФ диапазона

В качестве эпиграфа к данному разделу можно привести строки из предисловия к третьему изданию книги Марианны Петровны Шаскольской «Кристаллы» (1978):

«Необычайно углубилось познание свойств кристаллов и были открыты многие новые свойства. Появились и расширились новые области кристаллографии: кристаллохимия, многие главы кристаллофизики, ... учение о нелинейных свойствах».

Развитие *нелинейной оптики* непосредственно связано с разработкой в середине XX в. принципиально новых мощных источников излучения в оптическом диапазоне длин волн – оптических квантовых генераторов (лазеров). Можно с уверенностью утверждать, что лазеры не получили бы столь широкого применения в научных исследованиях и современных технологиях без использования нелинейно-оптических (*НО*) кристаллов, которые позволяют изменять частоту лазерного излучения, модулировать амплитуду и фазу. Использование *НО* кристаллов с определенными линейными и нелинейно-оптическими характеристиками, широким диапазоном спектральной прозрачности и фазового синхронизма позволяет расширить область применения лазеров, в частности, в область ультрафиолетового диапазона. В настоящее время, спустя более 50 лет после открытия лазера, усилия многих ученых направлены на поиск новых нелинейно-оптических кристаллов и совершенствование технологий выращивания уже известных. Подобные исследования являются приоритетными, пользуются государственной поддержкой в Китае, Японии, США, странах Европейского Союза.

1.2.1 Нелинейно-оптическое преобразование излучения

1.2.1.1 Понятие о нелинейных восприимчивостях

Интенсивность света, излучаемого лазером, на много порядков величины превышает интенсивность любых «долазерных» источников. Так, интенсивность света от стандартной спектральной лампы (например, ртутной) имеет порядок $I \sim 10^4$ Вт/м², для стандартного импульсного лазера 10^{14} Вт/м², а в случае современного сверхмощного лазера 10^{24} Вт/м².

Большая мощность лазерных источников света достигается тем, что энергия, накопленная в активной среде лазера в течение сравнительно длительного времени ее накачки, затем быстро (длительность импульса может составлять лишь 10^{-15} секунды) высвечивается. В результате мощность лазерного импульса возрастает на много порядков величины по сравнению с мощностью источников, используемых для накачки лазера. В настоящее время мощность лазерного излучения в непрерывном режиме может достигать до величин $10^5 \dots 10^6$ Вт, в импульсном – до $10^{12} \dots 10^{13}$ Вт. Кроме того, лазерное излучение, вследствие его когерентности, можно сфокусировать так, что поперечные размеры области фокусировки становятся сравнимы с длиной волны света λ . При этом возрастает плотность световой энергии, т.е. интенсивность лазерного пучка.

Оптические эффекты, характер которых зависит от *интенсивности* излучения (т.е. мощности, переносимой волной в направлении распространения через единичную поверхность), называют *нелинейными*. В нелинейной оптике, в отличие от линейной, определяющую роль играют явления на микроскопическом, атомном уровне и не выполняется принцип суперпозиции, согласно которому различные световые волны, отличающиеся частотой, направлением, поляризацией, распространяются и взаимодействуют со средой независимо друг от друга.

Свет имеет электромагнитную природу и представляет собой переменное электромагнитное поле. Взаимодействие света со средой состоит из последовательных элементарных взаимодействий с ее атомами или молекулами. Полагают, что с электронной плотностью заметно взаимодействует именно электрическая составляющая волны.

В рамках классического подхода, базирующегося на представлении атома в виде гармонического осциллятора, количественно отклик диэлектрика на внешнее световое поле с *вектором электрической напряженности* E описывается *вектором поляризации* P . В электрическом поле волны атомы или молекулы среды поляризуются: происходит смещение электронных оболочек атомов относительно ядер, появляется электрический дипольный момент. Смещение электронных оболочек определяется величиной и знаком напряженности поля, которые изменяются с частотой, в связи с этим изменяется и положение электрона. Колеблющийся электрон сам является источником поля; он переизлучает действующее на него световое поле. Электронная поляризация происходит практически мгновенно – за время $10^{-14} - 10^{-16}$ с.

Характер взаимодействия света со средой зависит от соотношения между величиной напряженности поля световой волны и характерной напряженностью внутриатомного поля E_{am} , определяющего силы связи оптических электронов (т.е. внешних, наиболее слабо связанных электронов) с ядром атома вещества. Для атома водорода напряженность внутриатомного поля составляет $E_{am} = 5 \cdot 10^{11}$ В/м, для более тяжелых атомов $E_{am} = 10^{10} \div 10^{11}$ В/м.

В случае нелазерных источников света достижимы поля $E \leq 10^3$ В/м, т.е. $E \ll E_{am}$. При этом условии форма отклика атомного осциллятора на внешнее воздействие совпадает с формой этого воздействия, т.е. имеет линейный характер. Зависимость поляризации $P = P(E)$ в случае изотропной среды может быть представлена в виде:

$$P = \varepsilon_0 \chi^{(1)} E, \quad (1.2_1)$$

где ε_0 – электрическая постоянная, $\chi^{(1)}$ – линейная восприимчивость среды, являющаяся безразмерной величиной и зависящая от свойств среды. Для анизотропной среды восприимчивость является тензорной величиной, и уравнение имеет вид:

$$P_i = \varepsilon_0 \sum_{k=1}^3 \chi_{ik}^{(1)} E_k, \quad (1.2_2)$$

где $\chi_{ik}^{(1)}$ – компоненты тензора линейной восприимчивости среды.

В мощных лазерных пучках можно получить напряженности E вплоть до значений, уже близких к E_{am} . В этом случае атомный осциллятор становится ангармоническим: отклик среды на действие внешнего светового поля не совпадает по форме с падающим световым полем, а **поляризация среды перестает быть линейной функцией напряженности электрического поля световой волны**. Функция $P(E)$ может быть представлена для изотропной среды в виде разложения в ряд по степеням напряженности внешнего поля E :

$$P(E) = \varepsilon_0 [\chi^{(1)} E + \chi^{(2)} E^2 + \chi^{(3)} E^3 + \dots + \chi^{(m)} E^m + \dots] \quad (1.2_3)$$

Материальное уравнение (1.2_3) составляет основу нелинейной оптики. Коэффициенты $\chi^{(m)}$, $m \geq 2$ при членах разложения называются **нелинейными восприимчивостями m -го порядка** и являются размерными величинами. В анизотропной оптической среде, нелинейные восприимчивости $\chi^{(m)}$ являются

тензорными величинами, а нелинейное материальное уравнение (1.2_3) может быть представлено в виде:

$$P_i = P_i^{\text{лин}} + P_i^{\text{кв}} + P_i^{\text{куб}} + \dots, \quad (1.2_4)$$

где $P_i^{\text{лин}}$ – линейная поляризованность, $P_i = \varepsilon_0 \sum_{k=1}^3 \chi_{ik}^{(1)} E_k$,

$P_i^{\text{кв}}$ – квадратичная поляризованность, $P_i = \varepsilon_0 \sum_{k=1}^3 \sum_{j=1}^3 \chi_{ikj}^{(2)} E_k E_j$,

$P_i^{\text{куб}}$ – кубическая поляризованность, $P_i = \varepsilon_0 \sum_{k=1}^3 \sum_{j=1}^3 \sum_{m=1}^3 \chi_{ikjm}^{(3)} E_k E_j E_m$, и т.д.

Наибольший вклад в нелинейные оптические процессы вносят низшие члены в разложении, так как с ростом номера m нелинейные восприимчивости $\chi^{(m)}$ быстро уменьшаются. Нелинейные восприимчивости $\chi^{(m)}$ различных порядков, как и линейная восприимчивость $\chi^{(1)}$, определяются физическими свойствами среды. В типичных оптических средах (например, нелинейных кристаллах) линейная восприимчивость $\chi^{(1)} \approx 1$, характерный порядок значений квадратичной восприимчивости (квадратичной нелинейности) составляет $\chi^{(2)} \approx 10^{-13} \dots 10^{-11}$ м/В, а кубической восприимчивости – $\chi^{(3)} \approx 10^{-23} \dots 10^{-21}$ м²/В². Расчет нелинейных восприимчивостей производится с использованием методов квантовой механики.

Существование нелинейных восприимчивостей приводит, в частности, к появлению нового эффекта – генерации света с кратными частотами (генерации высших гармоник).

Если внешнее световое поле представляет собой плоскую монохроматическую волну

$$E(x,t) = E_m \cdot \cos(\omega t - kx) \quad (1.2_5)$$

где ω – частота, $k = 2\pi/\lambda$ – волновое число, E_m – амплитуда светового вектора, t – время, x – линейная координата, то, согласно (1.2_2) первый (линейный) член в разложении поляризации по степеням электрического поля имеет вид:

$$P^{(1)} = \varepsilon_0 \chi^{(1)} E_m \cdot \cos(\omega t - kx), \quad (1.2_6)$$

Отметим, что записи (1.2_6, 1.2_7) являются упрощенными, т.к. $\chi^{(1)}$, $\chi^{(2)}$ для анизотропной среды – тензоры второго и третьего рангов, соответственно. В линейном приближении отклик среды содержит только одну частоту ω . Переизлученное поле

зависит от времени так же, как и поле, падающей на среду гармонической волны; эти поля отличаются только фазами и амплитудами. Сдвиг фаз между падающим и переизлученным полями в каждом атоме (или молекуле) является причиной отличия фазовой скорости света в среде от скорости света в вакууме.

Квадратичный член в разложении поляризации имеет вид (с учетом элементарной тригонометрической функции $\cos^2\alpha = (1+\cos 2\alpha)/2$):

$$\begin{aligned}
 P^{(2)} &= \varepsilon_0 \chi^{(2)} E^2 = \varepsilon_0 \chi^{(2)} E_m^2 \cdot \cos^2(\omega t - kx) = \\
 &= \frac{1}{2} \varepsilon_0 \chi^{(2)} E_m^2 + \frac{1}{2} \varepsilon_0 \chi^{(2)} E_m^2 \cos 2(\omega t - kx)
 \end{aligned}
 \tag{1.2_7}$$

Наличие в сумме (1.2_7) первого слагаемого соответствует постоянной поляризации среды. Второе слагаемое в (1.2_7) свидетельствует о возбуждении оптической гармоники с удвоенной частотой 2ω . Амплитуда $E_m(2\omega)$ волны на частоте 2ω , генерируемой в каждой точке среды, пропорциональна квадрату амплитуды $E_m(\omega)$ первичной волны и величине квадратичной восприимчивости данной среды: $E_m(2\omega) \sim [E_m(\omega)]^2 \cdot \chi^{(2)}$. Если на среду воздействуют две плоские монохроматические волны с различными частотами ω_1 и ω_2 , то нелинейная поляризация будет содержать гармонические составляющие на частотах: 1) $2\omega_1$; 2) $2\omega_2$; 3) $\omega_1 - \omega_2$ и 4) $\omega_1 + \omega_2$, т.е. помимо генерации гармоник возможна генерация суммарных и разностных частот. Рассмотрение может быть продолжено и для следующих порядков разложения (Беспрозванных, Первадчук, 2011; Квантовая электроника, 1969; Методические материалы МГТУ, 2001).

Квадратичная нелинейная восприимчивость $\chi_{ijk}^{(2)}$ является тензором третьего ранга, симметричным относительно перестановки двух последних индексов. Это позволяет при рассмотрении тензора перейти от системы трех индексов к системе двух индексов:

$\chi_{ikj}^{(2)} = 2d_{il}$, двойка в этом равенстве появилась в соответствии с международной конвенцией, принятой для упорядочения теоретических и экспериментальных данных (Шен, 1989; Сухоруков, 1988). В матричной форме тензор квадратичной нелинейной восприимчивости с двухиндексным обозначением имеет вид:

$$d_{ii} = \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{pmatrix}. \quad (1.2_8)$$

Нелинейное преобразование частоты возможно только в нецентросимметричных кристаллах, в этих кристаллах коэффициенты $\chi^{(2)}$ в (2.1) отличны от нуля. Действительно, если вещество изотропно или имеет центр симметрии, то при изменении направления приложенного электрического поля E , поляризация P должна менять знак. Чтобы удовлетворить этому требованию, члены, содержащие четные степени в разложении (2.1), должны отсутствовать. Кроме того, в среде должно отсутствовать поглощение для всех взаимодействующих волн (Гурздян и др., 1991, Методические материалы МГТУ, 2001).

Нецентросимметричные анизотропные кристаллы представлены 18 кристаллографическими классами. Наличие элементов симметрии приводит к значительному уменьшению числа независимых компонентов тензора d_{ii} . Существует только один симметричный класс с наиболее низкой симметрией, – $P1$, примитивный вид триклинной сингонии, – имеющий все 18 независимых компонент.

Клейнманом (Kleinman, 1962) были установлены дополнительные условия симметрии, справедливые в случае отсутствия дисперсии электронной нелинейной поляризуемости. Условия симметрии Клейнмана дают следующие равенства коэффициентов для всех точечных групп:

$$d_{12}=d_{26}, d_{13}=d_{35}, d_{14}=d_{25}=d_{36}, d_{15}=d_{31}, d_{16}=d_{21}, d_{24}=d_{32}. \quad (1.2_9)$$

Форма матриц коэффициентов квадратичной нелинейной восприимчивости приведена в Таблице 1.2_1. Так, для кристаллов с симметрией $\bar{4}2m$, к которой относятся, в частности, кристаллы дигидрофосфата калия KN_2PO_4 (техническое название KDP) и его изоморфные аналоги, отличны от нуля всего три коэффициента d_{14} , d_{25} и d_{36} . Симметрия кристалла дает $d_{14}=d_{25}$. При выполнении условия симметрии Клейнмана $d_{14}=d_{25}=d_{36}$, т.е. нелинейные свойства кристалла характеризуются только одним коэффициентом d_{36} . Подробно эти вопросы рассмотрены в монографиях (Шубников, 1958; Сиротин, Шаскольская, 1975).

Для того, чтобы удобнее оперировать всеми имеющимися коэффициентами, было введено понятие *коэффициента эффективной нелинейности* d_{eff} . Данный коэффициент является скалярной величиной и содержит в себе все операции суммирования

нелинейно-оптических коэффициентов для какого-то конкретного взаимодействия с учетом всех возможных направлений распространения взаимодействующих волн в кристалле. Формулы для расчета d_{eff} приведены в (Гурздян и др., 1991, Методические материалы МГТУ, 2001).

Таблица 1.2_1. Форма матриц коэффициентов квадратичной нелинейной восприимчивости (Методические материалы МГТУ, 2001).

Система					
Тетрагональная					
	4	$\bar{4}$	422	4mm	$\bar{4}2m$
Гексагональная					
	6	6mm	622	$\bar{6}$	$\bar{6}m2$
Тригональная					
	3	32	3m		
Ромбическая					
	222	mm2			
Моноклинная					
	2	m			
Триклинная					
	1				

Обозначения:

- компонента, равная нулю,
- компонента, отличная от нуля,
- равные компоненты,
- компоненты, равные по величине, но противоположные по знаку,
- ⊙ компонента, равная взятой с обратным знаком удвоенной компоненте, обозначенной жирной точкой, с которой данный символ соединен линией.

1.2.1.2 Преобразование частоты в нелинейных кристаллах (на примере генерации второй гармоники в одноосных кристаллах)

Подавляющее большинство известных нелинейно-оптических кристаллов относится к средней категории и является оптически одноосными. Волновая поверхность в таких кристаллах двойная, состоящая из сферы и эллипсоида. *Оптическая ось* кристалла определяется как направление нормали к волновому фронту,

для которого показатель преломления не зависит от направления поляризации. Луч света, падающий на одноосный кристалл, испытывает двойное преломление: по любому направлению в кристалле распространяется два плоскополяризованных луча с разными скоростями и, соответственно, показателями преломления, и взаимно перпендикулярными плоскостями поляризации (кроме направления, параллельного оптической оси). Для волны, поляризация которой перпендикулярна оптической оси, показатель преломления n_o не зависит от направления распространения. Такая волна называется *обыкновенной*. Для волны, поляризованной в плоскости оптической оси, показатель преломления изменяется по закону эллипса от значения n_o (показатель преломления для обыкновенной волны), когда волновая нормаль параллельна оптической оси, до значения n_e (показатель преломления для необыкновенной волны), когда волновая нормаль перпендикулярна оптической оси. Такая волна называется *необыкновенной*. Если волновая нормаль направлена под углом θ к оптической оси, величина показателя преломления для необыкновенной волны определяется выражением:

$$n_e(\theta) = \frac{n_e n_o}{\sqrt{n_o^2 \sin^2 \theta + n_e^2 \cos^2 \theta}}. \quad (1.2_{10})$$

Аналогично два световых пучка называются *o-луч* и *e-луч* (*o* – ordinaire (франц.) – обыкновенный, *e* – extraordinaire – необыкновенный). Принято считать двулучепреломление положительным, если величина $n_e - n_o$ больше нуля, если же меньше нуля – отрицательным; соответствующие кристаллы называются одноосными положительными или одноосными отрицательными (рис.1.2_1) (Шаскольская, 1976; Черепяхин, 2011).

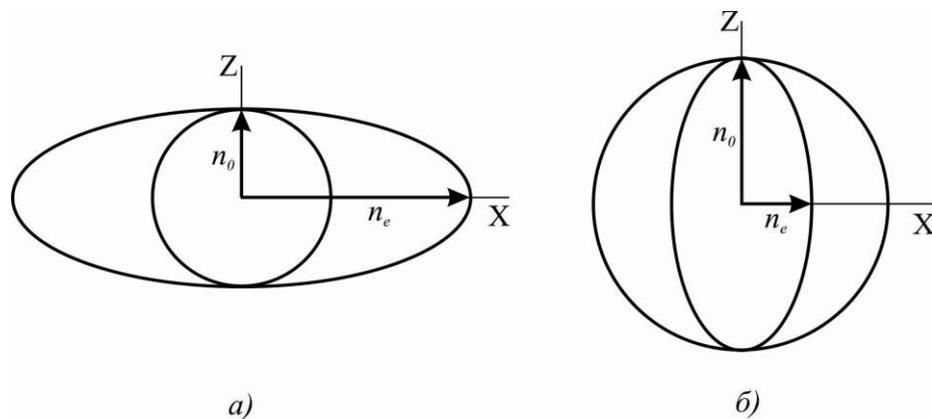


Рис. 1.2_1. Сечение поверхностей показателей преломления одноосных кристаллов: (а) положительного, (б) отрицательного (Шаскольская, 1976).

В кристаллах низшей категории все три оси эллипсоида показателя преломления различны, обе волны – необыкновенные. В таких кристаллах существуют две оптические оси, непараллельные полуосям эллипсоида. Распространение света в двуосных кристаллах изложено в работе (Дмитриев, Тарасов, 2004).

Рассмотрим генерацию света на частоте второй гармоники 2ω в одноосном кристалле, где ω – циклическая частота основной (падающей) волны, показатели преломления на соответствующих частотах равны $n(\omega)$ и $n(2\omega)$. Генерация излучения происходит наиболее эффективно, если волна с частотой 2ω , приходящая к данному элементу объема от предшествующих элементов, совпадает по фазе с излучением на той же частоте, которое порождается в этом элементе объема. В действительности сдвиг фаз между волной поляризации и световой волной второй гармоники из-за дисперсии света в среде непрерывно изменяется. Поскольку прозрачные оптические среды характеризуются нормальной дисперсией (показатели преломления возрастают с ростом частоты), $n(2\omega) > n(\omega)$, волна второй гармоники всегда отстает от волны поляризации. Фазовые соотношения между волной поляризации и волной гармоники сохраняются лишь на ограниченных расстояниях, не превышающих т.н. когерентной длины $l_{\text{ког}}$ – минимального расстояния, на котором происходит накопление нелинейных эффектов (фазовые соотношения считаются нарушенными, когда сдвиг фаз $\Delta\phi \geq \pi$). Величина $l_{\text{ког}}$ определяется формулой:

$$l_{\text{ког}} = \frac{1}{4} \cdot \frac{\lambda}{n(2\omega) - n(\omega)} \quad (1.2_{11})$$

На рис. 1.2_2 приведены экспериментальные данные, полученные в 1962 г. американским физиком Терхьюном с сотрудниками (Maker et al., 1962). Они изучали зависимость мощности второй гармоники P_2 , возбуждаемой в пластинке кварца рубиновым лазером ($\lambda = 694.3$ нм), от длины l оптического пути, пройденного световой волной. Величина l изменялась за счет изменения угла ϕ наклона кварцевой пластинки относительно пучка лазера. Оказалось, что зависимость интенсивности второй гармоники от длины кристалла имеет вид биений: участки, на которых мощность второй гармоники нарастает за счет основной волны, сменяются областями, где происходит обратный процесс – мощность второй гармоники «перекачивается» обратно в мощность основной волны. Длина каждого такого участка (спада и нарастания) определяется $l_{\text{ког}}$. Период осцилляций, определенный из экспериментальных кривых, хорошо совпадает с величиной, рассчитанной по формуле

(1.2_11). Для кристалла кварца $l_{\text{ког}} \sim 10^{-3}$ см, близкие значения характерны и для многих других кристаллов (Квантовая электроника. Маленькая энциклопедия, 1969).

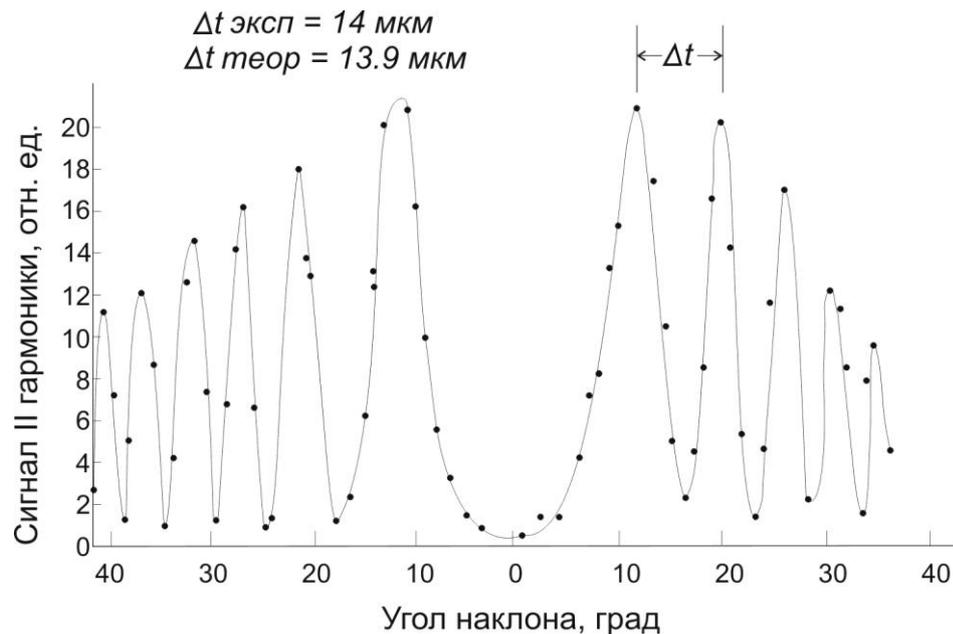


Рис. 1.2_2. Интенсивность второй гармоники, генерированной в тонкой кварцевой плоскопараллельной пластинке. Величина оптического пути, пройденного световой волной, изменялась за счет изменения угла наклона кварцевой пластинки (φ), относительно пучка лазера (Maker et al., 1962).

При фиксированном значении $l_{\text{ког}}$ мощность второй гармоники можно увеличивать лишь за счет увеличения мощности основного излучения и величины коэффициента нелинейности $\chi^{(2)}$. Однако даже при предельных мощностях величина КПД оптического удвоителя частоты, работающего при $l_{\text{ког}} \sim 10^{-3}$ см, не превышает сотых и тысячных долей процента. Таким образом, необходимо создать условия, при которых фазовые скорости или (что то же самое) показатели преломления двух световых волн с отличающимися вдвое частотами, совпадали. При выполнении условия $n(2\omega) = n(\omega)$ длина когерентности $l_{\text{ког}}$ согласно (1.2_11) обращается в ∞ и переход энергии от основной волны ко второй гармонике происходит на всем пути света в нелинейной среде. Это означает, что фаза волны второй гармоники, испущенной в начале нелинейного кристалла, будет совпадать с фазой волны, испущенной в любой точке, которой она достигла при распространении в кристалле. Вследствие синфазного сложения волн, генерируемых во всех точках среды, интенсивность волны второй гармоники будет расти пропорционально длине среды, т.е. имеет место пространственное накопление нелинейного эффекта.

В 1962 году Р. Терхьюну (Maker et al., 1962) с сотрудниками и, независимо, Дж. Джордмейну (Giordmaine, 1962) на примере кристалла KDP удалось показать, что равенство фазовых скоростей основной и второй гармоник может быть достигнуто в двулучепреломляющих кристаллах, если использовать взаимодействие волн с различной поляризацией.

В общем случае для каждой из двух волн на частотах ω и 2ω в одноосном кристалле распространяются две волны с собственными поляризациями – o -волна и e -волна. Во взаимодействии участвуют две волны основного излучения и одна волна второй гармоники, т.е. процесс преобразования частоты является трехволновым процессом.

В *первом типе* ($oo-e$ тип) взаимодействующие волны первой гармоники поляризованы в одной плоскости. Символ « $oo-e$ » означает, что две обыкновенные волны основного излучения взаимодействуют с необыкновенной волной второй гармоники. Если волна основной частоты – обыкновенная и если двулучепреломление достаточно велико (эллипсоид далеко уходит от сферы по оси ox), то возможно пересечение эллипсоида $n_e(2\omega)$ и сферы $n_o(\omega)$ под некоторым углом θ_c к оптической оси oz , т.е. в этом направлении: $n_e(2\omega) = n_o(\omega)$.

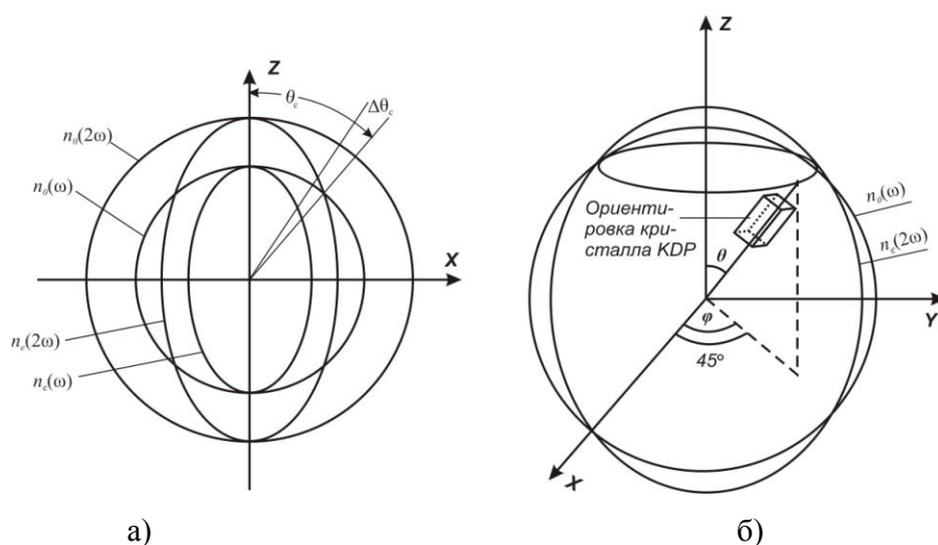


Рис. 1.2_3. Сечение поверхностей показателя преломления для отрицательного одноосного кристалла (а); к расчету угла синхронизма (б) (Иванов, 2005).

На рис. 1.2_3а показаны сечения поверхностей показателя преломления: сферы для обыкновенной волны (n_o) и эллипсоида для необыкновенной волны (n_e) в одноосном отрицательном кристалле. Под углом θ_c к оптической оси окружность $n_o(\omega)$ пересекается с эллипсом $n_e(2\omega)$. Угол θ_c называют *углом фазового синхронизма*. Угол фазового синхронизма для взаимодействия $oo-e$ рассчитывают по формуле:

$$\cos^2 \theta_c^{ooe} = \frac{1}{\varepsilon_2^2} \cdot [1 - (\frac{n_e(2\omega)}{n_o(\omega)})^2], \quad (1.2_{12})$$

где $\varepsilon_2 = \sqrt{1 - (\frac{n_e(2\omega)}{n_o(2\omega)})^2}$ – эксцентриситет эллипса.

Во *втором типе* (oe-e тип) взаимодействующие волны первой гармоники поляризованы в ортогональных плоскостях. Генерация второй гармоники происходит при взаимодействии обыкновенной и необыкновенной волн основного излучения с необыкновенной волной второй гармоники. Условие синхронизма для этого взаимодействия имеет следующий вид (Иванов, 2005):

$$\frac{n_o(\omega) + n_e(\omega)}{2} = n_e(2\omega) \quad (1.2_{13})$$

Угол синхронизма определяют по соотношению:

$$\cos^2 \theta_c^{ooe} \approx 2 - \frac{(n_o(\omega) + n_e(\omega))/2 - n_e(2\omega)}{n_e(2\omega)\varepsilon_2^2 - n_e(\omega)\varepsilon_1^2/2} \quad (1.2_{14})$$

Угол синхронизма первого типа θ^{oe} всегда меньше, чем второго типа θ^{ee} . Отметим, что, хотя осесимметричность дает конуса направлений фазового синхронизма, независящие от азимутального угла φ , в действительности эффективно используемыми являются несколько направлений, которые определяются угловой зависимостью для коэффициента эффективной нелинейной восприимчивости d_{eff} . Так, для кристалла KDP (вид симметрии кристалла инверсионно-планальный, тетрагональная сингония $\bar{4}2m$) при выполнении условия симметрии Клейнмана коэффициенты нелинейной восприимчивости рассчитывают по формулам: $d_{eff}^{ooe} = -d_{36}\sin\theta^{ooe}\sin 2\varphi$, $d_{eff}^{oeo} = d_{36}\sin 2\theta^{oe}\cos 2\varphi$. Максимальное значение d_{eff}^{ooe} реализуется при $\varphi_{opt} = 45^\circ$ (рис. 1.2_3б), а для d_{eff}^{oeo} при $\varphi_{opt}=0^\circ$. Аналогично для других видов симметрии для получения максимального значения d_{eff} необходимо выбирать оптимальное значение угла φ (Методические материалы МГТУ, 2001).

1.2.1.3 Ширина фазового синхронизма

При решении практических задач важным является вопрос об устойчивости процесса преобразования к изменению внешних воздействий и режима работы

преобразователя частоты. Чувствительность процесса преобразования в конкретном кристалле к изменению угловой ориентации, температуры кристалла, длины волны лазерного излучения определяет ширину синхронизма. Соответственно различают угловую, температурную и спектральную ширину синхронизма. Для подавляющего большинства кристаллов синхронизм является критичным по углу. Угловая ширина критичного синхронизма составляет единицы-десятки угловых минут. Расходимость лазерного излучения на основной частоте должна быть меньше угловой ширины синхронизма, а его монохроматичность не больше частотной ширины. В противном случае в параметрическом процессе сложения частот будет участвовать не вся мощность лазерного луча (Методические материалы МГТУ, 2001).

Еще одной характеристикой *НО* кристаллов является величина *угла сноса* – угла между волновым вектором и вектором Пойтинга:

$$\rho = -\frac{1}{n_e(\theta)} \cdot \frac{\partial n_e(\theta)}{\partial \theta}. \quad (1.2_{15})$$

При распространении волн в одноосном кристалле направление потока энергии, определяемого вектором Пойтинга (Цернике, Мидвинтер, 1976), не перпендикулярно волновому фронту. Это характерно для необыкновенной волны, направление луча которой и направление волновой нормали параллельны только при θ равном 0 или 90°. Знак минус указывает, что снос происходит в направлении уменьшения показателя преломления.

$$I_{2\omega} \sim (\chi^{(2)})^2 \cdot (I_\omega)^2 \cdot l^2 \quad (1.2_{16})$$

Согласно (1.2_16), эффективность излучения второй гармоники при точной настройке на синхронизм пропорциональна:

1) квадрату интенсивности основной частоты (I_ω). Соответственно, чем выше порог лазерного разрушения кристалла, тем большую входную интенсивность он способен выдержать;

2) квадрату нелинейной восприимчивости второго порядка, обусловленной, главным образом, структурными особенностями кристалла;

3) квадрату линейного размера кристалла в направлении фазового синхронизма.

Нелинейно-оптические преобразователи, как правило, представляют собой вырезанные в направлении синхронизма прямоугольные параллелепипеды с

поперечными размерами, близкими к размерам лазерного пучка и длиной от нескольких миллиметров до сантиметров.

Эффективность преобразования растет с ростом напряженности электрического поля и существенно выше для лазеров, работающих в импульсном режиме, чем в непрерывном. Использование *НО* явлений в кристаллах позволяет не только преобразовывать излучение лазера в излучение других фиксированных частот (генерация гармоник, суммарных и разностных частот), но и в излучение с плавно перестраиваемой частотой (Квантовая электроника. Маленькая энциклопедия, 1969).

1.2.2 Нелинейно-оптические бораты

1.2.2.1 Нелинейно-оптические бораты с точки зрения теории анионных групп

Наиболее эффективные и применяемые твердотельные лазерные кристаллы в настоящее время генерируют излучение нескольких длин волн ближнего ИК диапазона. Существенно расширить диапазон возможных длин волн удается посредством *нелинейно-оптического* преобразования излучения в ацентричных кристаллах.

Для преобразования частоты лазерного излучения, *НО* кристаллы должны обладать следующими свойствами:

1. Большим значением коэффициента эффективной нелинейной восприимчивости d_{eff} ;
2. Широкой спектральной, угловой и температурной пропускной способностью;
3. Широкой областью прозрачности;
4. Достаточно большой величиной двупреломления;
5. Высоким порогом интенсивности разрушающего излучения.
6. Высокой химической и механической стойкостью.

Также, должна существовать технология, позволяющая получать достаточно крупные кристаллы оптического качества.

В начале 1970-х годов методом Куртца-Перри (Kurtz, Perry, 1968), позволяющим экспериментально оценивать нелинейно-оптическую восприимчивость второго порядка, был исследован ряд сегнетоэлектрических материалов. Основным преимуществом метода является его экспрессность – возможность исследования свойств на порошках, не требующая получения монокристаллов.

До 1975 года большая часть *НО* кристаллов принадлежала семействам фосфатов, иодатов и ниобатов. Одними из первых были открыты кристаллы семейства

дигидрофосфата калия KDP (KH_2PO_4), включающее DKDP (KD_2PO_4), KDA (KH_2AsO_4) и ADP ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) (Giodmaine, 1962; Maker et al., 1962; Eimerl, 1987), кристаллы со структурой перовскита LiNbO_3 (LN) (Boyd G.D. et al., 1964), KNbO_3 (KN) (Uematsu, Fukuda, 1971) и калий-вольфрамовой бронзы $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ (BNN) (Geusic et al., 1967). В 1976 году был открыт нелинейнооптический кристалл KTP (KTiOPO_4) и его изоморфные аналоги (RbTiOAsO_4 , KTiOAsO_4 и RbTiOPO_4) (Zumsteg, 1976; Bierlein, 1989).

С конца шестидесятых годов группой ученых под руководством профессора Чуангтана Чена инициированы систематические исследования, направленные на понимание взаимосвязей между составом, структурой и свойствами *НО* соединений. Показано, что базовые структурные единицы *НО* кристаллов содержат анионные группы, демонстрирующие большую нелинейную восприимчивость второго порядка: $(\text{MO}_6)^n$ - октаэдры в соединениях со структурой перовскита, $(\text{IO}_3)^-$ в иодатах, $(\text{PO}_4)^{3-}$ и $(\text{MoO}_4)^{2-}$ в фосфатах и молибдатах, $(\text{NO}_3)^-$ в нитратах и т.д. Результатом многолетних исследований явилось создание так называемой *теории анионных групп*, позволившей выявить ряд закономерностей и проводить направленный дизайн *НО* соединений (Chen et al., 1989b; Chen et al., 2006; Chen et al., 2012).

Теория анионных групп основана на двух основных допущениях: 1) нелинейная квадратичная восприимчивость кристалла является геометрической суперпозицией микроскопических восприимчивостей анионных групп, при этом вклад катиона мал; 2) нелинейная восприимчивость анионной группы может быть рассчитана квантово-химическими методами на основе представлений о локализованных молекулярных орбиталях (Chen et al., 2006).

Кристаллы боратов, исследованию которых посвящена настоящая работа, представляют наибольший интерес для использования в качестве преобразователей лазерного излучения в УФ диапазоне. Бораты характеризуются исключительным многообразием структурных мотивов, что повышает вероятность существования анионных групп с высокой нелинейной восприимчивостью второго и более высоких порядков, а также обладают прозрачностью для среднего, а в отдельных случаях – и вакуумного ультрафиолета, характеризуются высоким порогом оптического повреждения.

Авторы теории анионных групп классифицируют бораты *по типу базовой структурной единицы, обуславливающей нелинейно-оптическую восприимчивость* (Chen, 1989b; Chen et al., 2012) (рис. 1.2_4):

а) плоская тригональная анионная группа $(\text{BO}_3)^{3-}$ (Δ_1). Молекулярная симметрия D_{3h} , ось третьего порядка проходит через атом бора, координированный тремя атомами кислорода. Примерами *НО* кристаллов с изолированной $(\text{BO}_3)^{3-}$ группировкой являются $\text{RAl}_3(\text{BO}_3)_4$, где R – Y, редкие земли (соединения, изоструктурные природному минералу *хантиту* $\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$) (Leonyuk and Filimonov, 1974; Lutz, 1983; Leonyuk et al., 2005), $\alpha\text{-LiCdBO}_3$ (Yin et al., 1985).

Авторы работы (Chen et al., 2012) также относят к этой группе кристаллы двойных боратов семейства KBBF ($\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$) (Chen et al., 1995a), BABF ($\text{BaAlBO}_3\text{F}_2$) (Zhou Y. et al., 2009), 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), в структурах которых $(\text{BO}_3)^{3-}$ треугольники связаны через мостиковый кислород с $(\text{BeO}_3\text{F})^{5-}$ и $(\text{AlO}_4)^{5-}$ тетраэдрами, соответственно. Изолированные $(\text{BO}_3)^{3-}$ треугольники присутствуют в структуре кристаллов BaMBO_3F , $\text{M} = \text{Zn, Mg, Ca}$ (Li, Chen, 2010; Zhao et al., 2011; Wang et al., 2007).

б) тетрагональная анионная группа $(\text{BO}_4)^{5-}$ (T_1). Различают два вида базовых структурных единиц тетраэдрической конфигурации: $(\text{BO}_4)^{5-}$ и $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$. Идеальная молекулярная симметрия T_d . *НО* соединения с тетрагональной анионной группой неизвестны.

в) дитригональная анионная группа $(\text{B}_2\text{O}_5)^{4-}$ (Δ_2), состоящая из двух треугольников $(\text{BO}_3)^{3-}$; кислород частично может быть заменен OH^- группами с образованием $[\text{B}_2\text{O}_3(\text{OH})_2]^{2-}$ группы.

г) дитетрагональная анионная группа $(\text{B}_2\text{O}_7)^{8-}$ (T_2). Группа состоит из двух связанных через общий кислород тетраэдров. При замещении кислорода группами OH^- возможно образование аниона $[\text{B}_2\text{O}(\text{OH})_6]^{2-}$ присутствующего в $\text{Ca}[\text{B}_2\text{O}(\text{OH})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Казанская и др., 1977). Природный аналог соединения минерал *пентагидроборит*.

Дибораты (в, г), проявляющие *НО* свойства, неизвестны.

д) плоская кольцевая группа $(\text{B}_3\text{O}_6)^{3-}$ (Δ_3), состоящая из трех, связанных через общий кислород, треугольников $(\text{BO}_3)^{3-}$. Молекулярная симметрия D_{3h} . Примерами соединений с $(\text{B}_3\text{O}_6)^{3-}$ группой являются BaB_2O_4 (Levin and McMurdie, 1949; Hubner, 1969; Mighell et al., 1966), $\text{M}_3(\text{B}_3\text{O}_6)$ ($\text{M} = \text{Na, K}$) (Mellor, 1980). Низкотемпературная модификация метабората бария $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ (BBO) является одним из самых востребованных *НО* кристаллов видимого и УФ диапазона (Chen et al., 1985). Детально свойства кристалла $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$, одного из объектов настоящей работы, описаны в Главе 1.3.

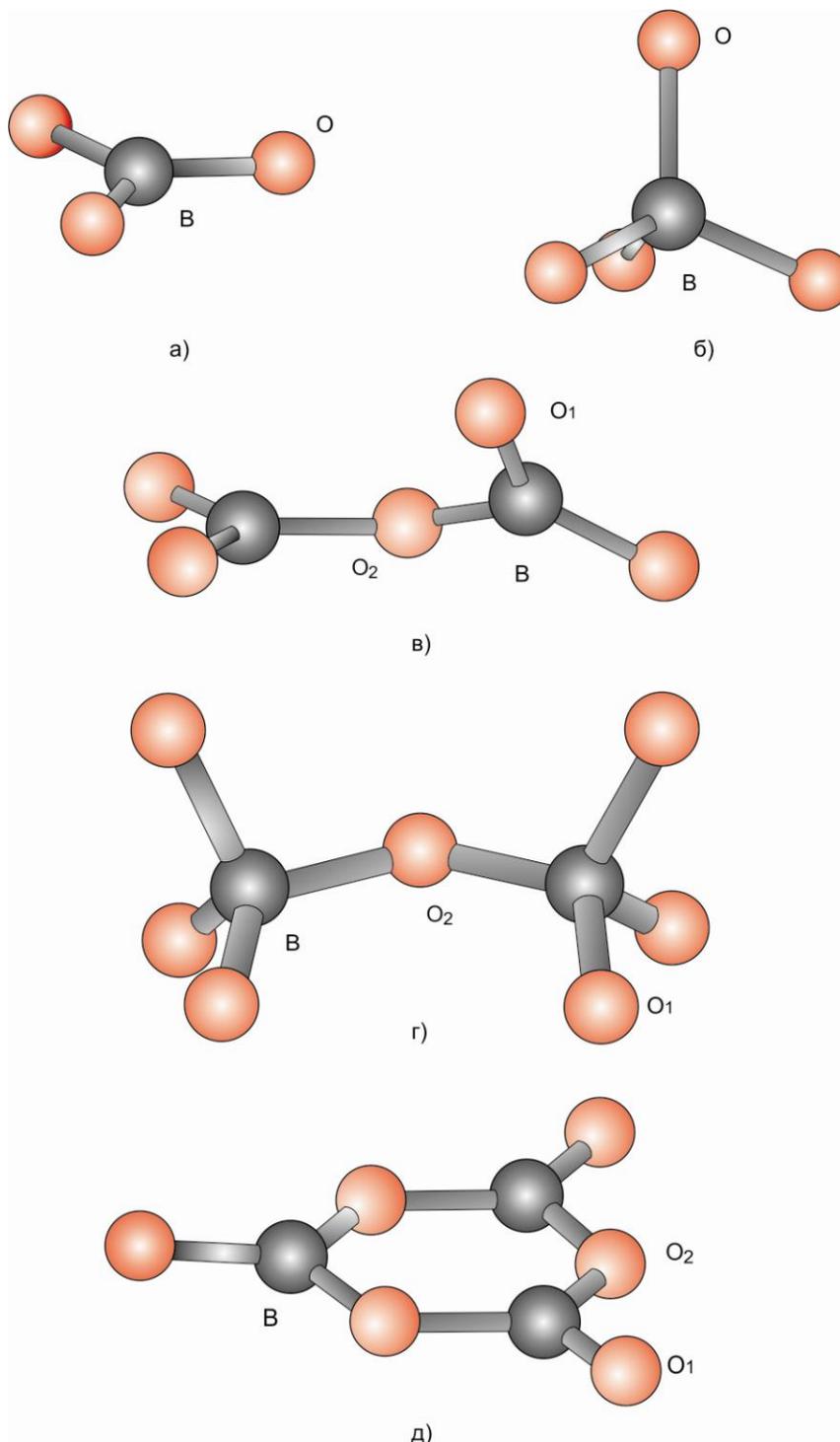


Рис.1.2_4. Анионные группы кристаллов боратов: (а) плоская тригональная $(\text{BO}_3)^{3-}$, (б) тетрагональная $(\text{BO}_4)^{5-}$, (в) дитригональная $(\text{B}_2\text{O}_5)^{4-}$, (г) дитетрагональная $(\text{B}_2\text{O}_7)^{8-}$, (д) плоская кольцевая $(\text{B}_3\text{O}_6)^{3-}$. Атомы бора и кислорода показаны серым и оранжевым цветом, соответственно.

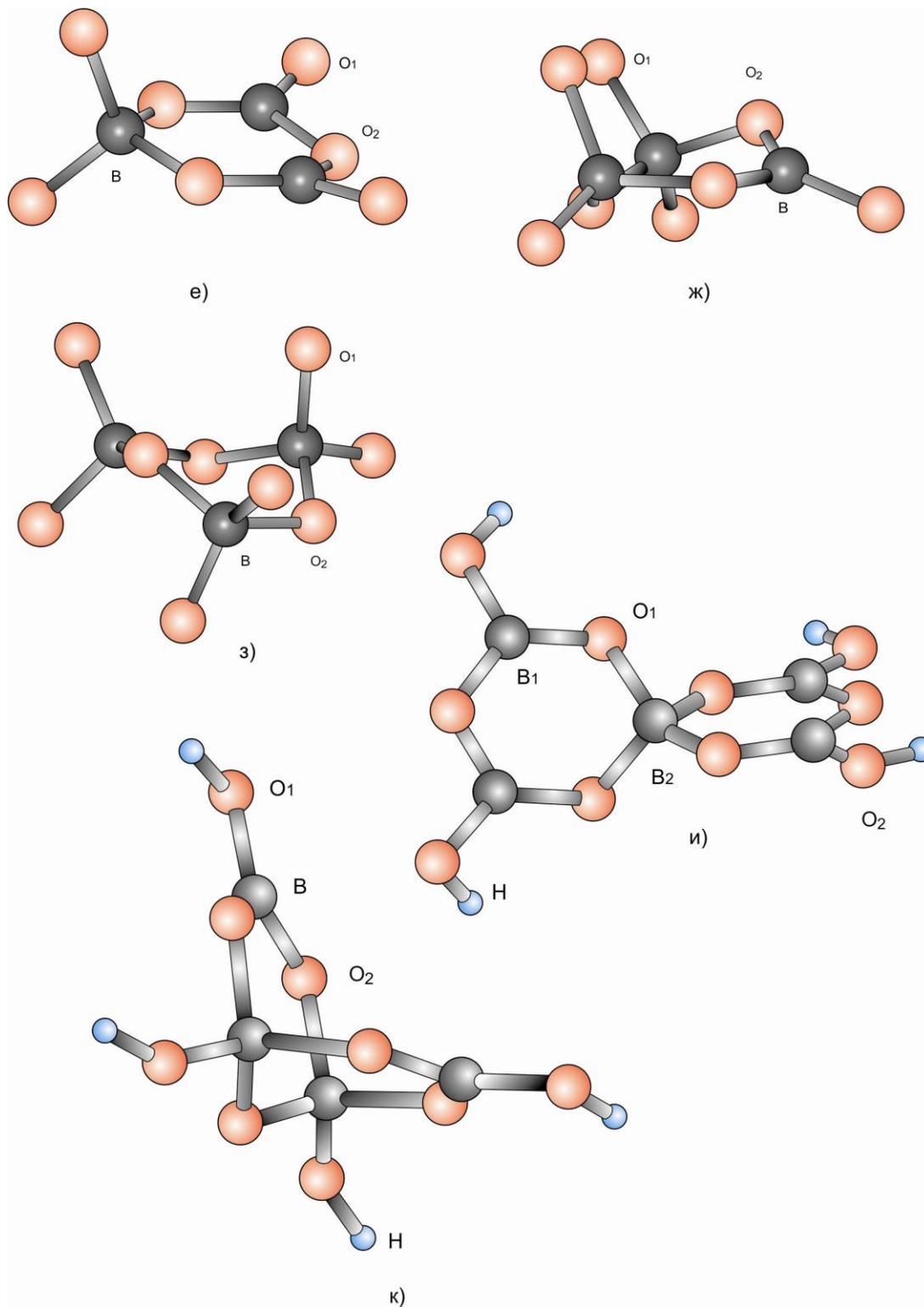


Рис. 1.2_4. (продолжение) Анионные группы кристаллов боратов: (е) кольцевая $(B_3O_7)^{5-}$, (ж) кольцевая $(B_3O_8)^{7-}$, (з) дитригональная $(B_3O_9)^{4-}$, (и) двойная кольцевая $[B_5O_6(OH)_4]^-$, (к) двойная кольцевая $[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$. Атомы бора, кислорода и водорода показаны серым, оранжевым и голубым цветом, соответственно (Chen et al., 2012).

е) кольцевая группа $(B_3O_7)^{5-}$ ($\Delta_2 T_1$), состоящая из двух треугольников $(BO_3)^{3-}$ и одного тетраэдра $(BO_4)^{5-}$. При замене кислорода группами OH возможно образование

аниона $[B_3O_3(OH)_4]^-$, например, в соединениях $Ca[B_3O_3(OH)_4]_2 \cdot nH_2O$ ($n=1,2,8$) и $Sr[B_3O_3(OH)_4]_2 \cdot 2H_2O$. К данной группе относят кристаллы LiB_3O_5 (LBO), CsB_3O_5 (CBO), $CsLiB_6O_{10}$ (CLBO) и $Sr[B_3O_3(OH)_4] \cdot 2H_2O$. Кристаллы семейства LBO используются в промышленных лазерных системах (Chen, Wu, Jiang et al., 1989a; Morigi et al., 1995).

ж) кольцевая группа $(B_3O_8)^{7-}$ ($\Delta_1 T_2$), состоящая из одного треугольника и двух тетраэдров. Подобное кольцо присутствует, например, в каркасе соединения $K_2B_4O_7$, сложенном тремя типами анионных групп (Krogh-Moe, 1972; Бубнова, Филатов, 2008). При замещении кислорода OH группами возможно образование аниона $[B_3O_3(OH)_5]^{2-}$, присутствующего в соединении $Ca[B_3O_3(OH)_5] \cdot H_2O$ (Chen et al., 2012). Соединения не проявляют *НО* свойств.

з) кольцевая группа $(B_3O_9)^{9-}$ (T_3), состоящая из трех тетраэдров. Тройными кольцами (T_3) образован каркас кубической модификации метаборита γ - HBO_2 (Zachariasen, 1963a), соединения CuB_2O_4 (Martinez-Ripoll et al., 1971).

и) двойная кольцевая группа $(B_5O_{10})^{5-}$ ($\Delta_4 T_1$). Группа состоит из двух колец $(B_3O_7)^{5-}$, соединенных через общий атом бора в тетраэдрической координации таким образом, что плоскости колец практически перпендикулярны друг другу. Возможно образование аниона $[B_5O_6(OH)_4]^-$. Хорошо известным кристаллом, содержащим данную анионную группу, является тетрагидрат пентабората калия KB5 ($KB_5O_8 \cdot 4H_2O$) (Dewey et al., 1975; Zachariasen, 1963b). Структура KB5 – одна из первых структур, в которой бор был обнаружен не только в треугольной, но и в тетраэдрической координации (Zachariasen, 1938).

к) двойная кольцевая группа $(B_4O_9)^{6-}$ ($\Delta_2 T_2$). Группа может быть представлена в виде двух колец с общим полукольцом B_2O_3 . При замене кислорода на группу OH образуется анион $[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$. Примерами соединений являются $Li_2B_4O_7$ и $M_2[B_4O_5(OH)_4] \cdot nH_2O$ ($M=Na$ ($n=2,8$), K ($n=2$)). Кристалл $Li_2B_4O_7$ характеризуется низкой *НО* восприимчивостью второго порядка.

Результаты вычислений показывают, что восприимчивость плоских анионных групп $(B_3O_6)^{3-}$ и $(BO_3)^{3-}$, в которых есть сопряженные π -орбитали, значительно выше (примерно на порядок) восприимчивости $(BO_4)^{5-}$ и $[B(OH)_4]^-$ групп, в которых таковых нет. При сравнении двух плоских группировок необходимо учитывать электронную заселенность сопряженных π -орбиталей. Согласно расчетам, заселенность π -орбиталей в $(B_3O_6)^{3-}$ группе выше, чем в $(BO_3)^{3-}$, соответственно выше и нелинейнооптическая восприимчивость, что подтверждается экспериментальными данными для кристаллов

β -BaB₂O₄ и кристаллов LiCdBO₃, KBBF. Согласно результатам численных исследований, *НО* восприимчивость анионных группировок убывает в следующей последовательности (Chen, 1989b; Chen et al., 2012):

$$\chi^{(2)}(\text{B}_3\text{O}_6) \approx \chi^{(2)}(\text{B}_3\text{O}_7) > \chi^{(2)}(\text{BO}_3) > \chi^{(2)}(\text{BO}_4)$$

В рамках теории анионных групп, край поглощения кристаллов боратов щелочных и щелочноземельных элементов определяется шириной запрещенной зоны борокислородной анионной группы. Согласно расчетам (программа DV-SCM-X α), край поглощения плоских анионных групп (B₃O₆)³⁻ и (BO₃)³⁻ соответствует 170–200 нм. Край поглощения групп [B₅O₆(OH)₄]⁻ и [BO₄]⁵⁻ сдвинут в коротковолновую область – 160 нм и ниже. Ширина запрещенной зоны – энергетического зазора между дном зоны проводимости и потолком валентной зоны – убывает в следующей последовательности:

$$\Delta E_g(\text{BO}_4) > \Delta E_g(\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4) \approx \Delta E_g(\text{B}_3\text{O}_7) > \Delta E_g(\text{BO}_3) > \Delta E_g(\text{B}_3\text{O}_6).$$

Отметим, что порядок анионных групп в этом ряду противоположен порядку в ряду возрастания нелинейной восприимчивости. Необходимо также принимать во внимание степень полимеризации анионов, а точнее, наличие в анионе концевых кислородов с несвязанными орбиталями. Так, в структуре LBO триборатная группа из двух треугольников и тетраэдра (B₃O₇)⁵⁻ полимеризуются, образуя трехмерный каркас: треугольники связываются с тетраэдрами, при этом все внешние атомы кислорода становятся в каркасе мостиковыми. Край поглощения группы (B₃O₇)⁵⁻ в этом случае соответствует 158 нм. Для изолированной группы (B₃O₇)⁵⁻ край поглощения 246 нм, т.е. в изолированных борокислородных анионах с несвязанными орбиталями край поглощения сдвинут в длинноволновую область. Можно привести еще один пример с соединениями с (BO₃)³⁻ группой. В оксоборатах Ca₄ReO(BO₃)₃, Re = La, Nd, Sm, Cd, Er и Y с изолированными (BO₃)³⁻ группами (Khamaganova et al., 1991; Norrestam et al., 1992) край поглощения лежит в диапазоне 170-200 нм. В том случае, если концевые кислороды находятся в связанном состоянии, как, например, в кристалле KBBF, в котором (BO₃)³⁻ треугольники связаны с тетраэдрами (BeO₃F)⁵⁻ с образованием двухэтажных плоских сеток (Be₂BO₃F₂), край поглощения составляет 150 нм.

Порог лазерного разрушения является одной из основных характеристик *НО* кристалла. Чем большую мощность падающего излучения способен выдержать кристалл, тем выше будет эффективность преобразования. Фактически, высокий порог

лазерного повреждения означает применимость кристалла для генерации высокоомощного излучения. Порог лазерного разрушения связан с величиной линейного коэффициента поглощения α и нелинейного (обычно двухфотонного) поглощения γ .

1.2.2.2 Важнейшие *HO* кристаллы УФ диапазона

Кристалл дигидрофосфата калия KDP (KH_2PO_4) занимает особое место среди *HO* кристаллов видимого и УФ диапазона (Giodmaine J.A., 1962; Maker et al., 1962; Eimerl, 1987). Кристаллы KDP, *HO* свойства которых были открыты одними из первых, используются в качестве опорного материала при относительных измерениях оптической нелинейности. Коэффициенты тензора квадратичной нелинейной восприимчивости других кристаллов часто приводят в единицах, относительно d_{36} KDP.

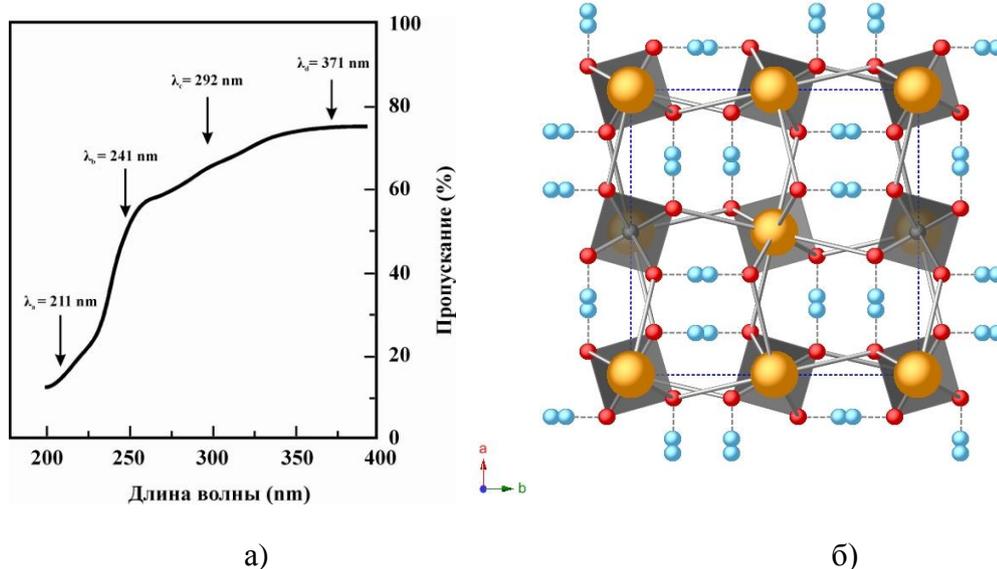


Рис. 1.2_5. Спектр пропускания кристалла KDP (KH_2PO_4) в УФ области (Chen et al., 2012) (а); Проекция структуры тетрагональной модификации KH_2PO_4 перпендикулярно оси c , тетраэдры $[\text{PO}_4]^{3-}$ показаны серым цветом, атомы фосфора, кислорода, калия и водорода – серым, красным, светло-коричневым и голубым цветом, соответственно. Проекция построена по данным работы (Nelmes et al., 1982) (б).

Широкое применение кристаллов KDP в мощных лазерных системах обусловлено двумя основными причинами: 1) высокой лучевой стойкостью к воздействию лазерных импульсов (порог оптического пробоя 8.4 ГВт/см^2 ($\lambda = 1053 \text{ нм}$, 1.3 нс)); 2) возможностью получения больших ($>100 \times 50 \times 50 \text{ см}^3$) кристаллов оптического качества. Кристаллы находят применение для генерации третьей гармоники в проектах, направленных на изучение взаимодействия сверхмощного оптического излучения с

веществом, в частности, для изучения управляемых термоядерных реакций (Бредихин, 2010).

KDP – дипольный сегнетоэлектрик с температурой Кюри -151°C . При комнатной температуре KDP кристаллизуется в тетрагональном классе $\bar{4}2m$, пространственная группа $I\bar{4}2m$, параметры ячейки $a = 7.452 \text{ \AA}$, $c = 6.975 \text{ \AA}$, $Z = 4$ (Sliker, 1963); ниже точки Кюри – в ромбическом $mm2$. Плотность 2.338 г/см^3 , твердость по шкале Мооса 2.5. Температура плавления соединения 252°C .

Кристалл прозрачен от 176 до 1500 нм. В области коротковолнового края присутствует широкая полоса поглощения (рис. 1.2_5а), что связано со структурными особенностями кристалла. Основой структуры являются изолированные тетраэдры $(\text{PO}_4)^{3-}$, длина связей Р-О составляет 1.56 \AA , О-О – $2.46\div 2.60 \text{ \AA}$. Один кристаллографически независимый атом калия координирован восемью атомами кислорода. Позиция протона в структуре разбита на две (рис. 1.2_5б) (Nelmes et al., 1982). Статистически возможно образование групп, в которых все четыре атома кислорода (PO_4) -тетраэдра связаны ковалентной связью с водородом. Расчетная ширина запрещенной зоны такой группы равна 5.89 эВ (210 нм), что соответствует пику поглощения на волне λ_a . Ширина запрещенной зоны группы, в которой ни один из атомов кислорода не связан с протоном, составляет 3.35 эВ (370 нм), что соответствует пику на λ_d . Наиболее вероятным является образование группы $(\text{H}_2\text{PO}_4)^-$, край поглощения которой занимает промежуточное положение между 210 и 370 нм (Chen et al., 2012).

KDP обладает линейным электрооптическим эффектом при наложении электрического поля вдоль направления (001) . Оптически отрицателен, характеризуется малой величиной двупреломления ($\lambda = 1.064 \text{ мкм}$, $n_o = 1.4936$, $n_e = 1.4598$). При выполнении условия симметрии Клейнмана ($d_{14}=d_{25}=d_{36}$), нелинейные свойства кристалла характеризуются одним коэффициентом $d_{36}(1064\text{нм}) = 0.39 \text{ пм/В}$ (Nikogosyan, 2005; Chen, 2012).

Разработана технология скоростного выращивания кристаллов KDP из низкотемпературных водных растворов ($80\text{--}85^{\circ}\text{C}$), позволяющая получать кристаллы с линейными размерами около метра и весом до 380 килограмм за два месяца (рис. 1.2_6). Скорость роста кристаллов составляет до 50 мм/сутки (при выращивании традиционными методами – $0.5\text{--}1 \text{ мм/сутки}$). Разработанные методы позволяют получать растворы, выдерживающие без массовой кристаллизации гигантские

пересыщения и вести рост в режиме, близком к кинетическому. Для получения больших кристаллов используют кристаллизаторы объемом до 1000 литров. Для предотвращения «запаразичивания» и реализации кинетического режима используют следующие приемы: сырье, содержащее менее 10^{-4} % каждой из примесей; фильтрация раствора через фильтры с размером пор менее 0.1 мкм; тщательная стерилизация кристаллизационной аппаратуры, изготовленной из хорошо отполированного инертного материала; регенерация затравочных кристаллов по специальной программе; непрерывный контроль и регулирование пересыщения раствора, обеспечивающее постоянную скорость роста; реверсивное перемешивание раствора. Качество кристаллов (рассеяние и поглощение света, оптическая однородность и прочность) не уступает, а иногда и превосходит качество кристаллов, полученных традиционным способом (Рашкович, 1996). Выращиваемые кристаллы позволяют изготавливать оптические элементы с апертурой 40×40 см любой ориентации. Разработан скоростной метод профилированного роста кристаллов KDP (Бредихин, 2010).



Рис. 1.2_6. Фотография кристалла KDP (~380 кг), выращенного скоростным методом в течение двух месяцев, Ливерморская национальная лаборатория им. Э.Лоуренса, США
https://lasers.llnl.gov/about/nif/how_nif_works/optics.php#crystal_growth, Lawrence Livermore National Laboratory, USA).

Существенными недостатками KDP являются его гигроскопичность и невысокое значение *НО* восприимчивости.

В 1975 году был открыт первый *НО* брат – тетрагидрат пентабората калия KB_5 ($\text{KB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (Dewey et al., 1975). Кристалл положительный двусосный, точечная группа *mm2*, пространственная группа *Aba2*, $a = 11.065 \text{ \AA}$, $b = 11.171 \text{ \AA}$, $c = 9.054 \text{ \AA}$, $Z = 4$ (Cook, Jaffe, 1957). Плотность 1.74 г/см^3 , твердость по шкале Мооса 2.5.

Основой структуры являются группы $[B_5O_6(OH)_4]^-$, связанные водородными связями. Атом калия координирован восемью атомами кислорода (рис. 1.2_7).

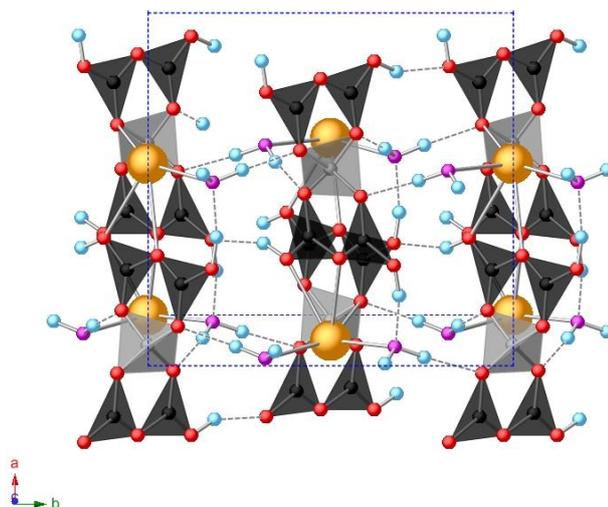


Рис. 1.2_7. Проекция структуры кристалла KB5 ($KB_5O_8 \cdot 4H_2O$) перпендикулярно оси c . Основой структуры являются группы $[B_5O_6(OH)_4]^-$, объединенные водородными связями. Бор в треугольной координации показан черным цветом, в тетраэдрической – серым. Атомы кислорода, калия и водорода показаны красным, светло-коричневым и голубым цветом, соответственно. Кислород группы H_2O выделен сиреневым цветом. Проекция построена по данным работы (Ashmore, Petch, 1970).

Диапазон прозрачности от 165 до 1500 нм, край диапазона ГВГ 217 нм. Расчетный край поглощения группы $[B_5O_6(OH)_4]^-$ (167 нм), хорошо согласуется с определенным экспериментально (165 нм) и соответствует ширине запрещенной зоны $\approx 7.5\text{эВ}$. При выполнении условия симметрии Клейнмана, $d_{15} = d_{31}$ и $d_{24} = d_{32}$, нелинейные свойства описываются тремя коэффициентами $d_{31}(532 \text{ нм}) = 0.04 \text{ пм/В}$, $d_{32}(532 \text{ нм}) = 0.003 \text{ пм/В}$, $d_{33}(532 \text{ нм}) = 0.05 \text{ пм/В}$; $d_{eff} = 0.1 \cdot d_{36}(\text{KDP})$, низкие значения которых являются основным недостатком кристалла (Dewey et al., 1975; Paisner et al., 1978; Chen et al., 2012). Кристаллы выращивают из чистых водных растворов, а также составов тройной водно-солевой системы $HNO_3\text{-}Mg(NO_3)_2\text{-}H_2O$ (Кидяров, 2011). Еще одним давно известным «слабым» кристаллом УФ-диапазона является кристалл мочевины $((NH_2)_2CO)$ (Cassidy, 1979). Это органический кристалл, имеющий ряд существенных недостатков, таких как низкая твердость и чрезвычайная чувствительность к влаге. Точечная группа $\bar{4}2m$, диапазон прозрачности 162-1500 нм. В справочнике по *НО* кристаллам Nikogosyan (2005) оба кристалла описаны в разделе устаревших и редко используемых. Однако, именно открытие *НО* свойств KB5 привлекло внимание исследователей к кристаллам боратов.

Развитие теории анионных групп в сочетании с обширными экспериментальными исследованиями фазовых диаграмм боратных систем, структур новых соединений, изучением оптических и электрооптических свойств и т.д., привело к открытию в 1985 году группой исследователей под руководством профессора Ч.Чена кристалла низкотемпературной модификации бората бария β -BaB₂O₄ (BBO) (Chen et al., 1985). Отдельные характеристики кристалла приведены в таблице 1.2_2. Детальному описанию исследований, связанных с кристаллом BBO, посвящена Глава 1.3.

Следующим значимым событием стало открытие в 1989 году этой же группой исследователей *НО* свойств кристалла трибората лития LiB₃O₅ (LBO) (Chen et al., 1989). LBO является одним из важнейших кристаллов, активно используемых для генерации второй и третьей гармоники ИК излучения неодимовых лазеров, а также в оптических параметрических усилителях и осцилляторах.

Кристалл двуосный положительный, точечная группа *mm2*, пространственная группа *Pna2₁*, $a = 8.4473(7) \text{ \AA}$, $b = 7.3788(6) \text{ \AA}$, $c = 5.1359(5) \text{ \AA}$, $Z = 2$ (König, Норре, 1978). Трехмерный каркас соединения сложен группой $(B_3O_7)^{5-}$, являющейся, согласно теории анионных групп, одной из наиболее перспективных для продвижения в область вакуумного УФ (рис. 1.2_8). Плотность 2.474 г/см^3 , твердость по шкале Мооса 6.

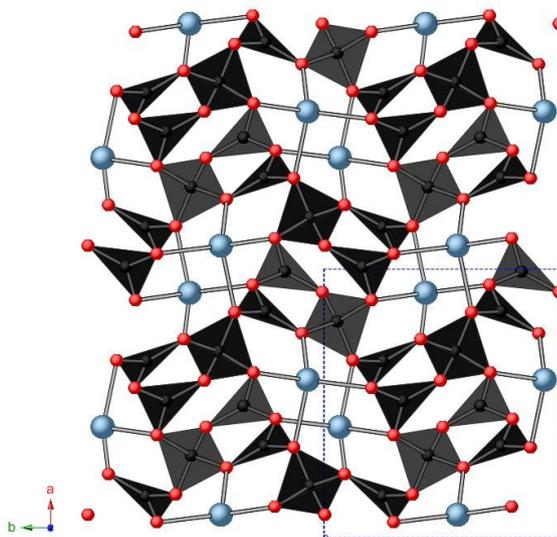


Рис. 1.2_8. Проекция структуры кристалла LBO (LiB₃O₅) перпендикулярно оси *c*. Трехмерный каркас соединения сложен группой $(B_3O_7)^{5-}$. Бор в треугольной и тетраэдрической координации показан черным и серым цветом. Атомы кислорода и лития показаны красным и голубым цветом, соответственно. Проекция построена по данным работы (Le Henaff et al., 1997).

Группы $(B_3O_7)^{5-}$ не компланарны, с чем связаны невысокие значения двупреломления ($\Delta n \approx 0.045$) и коэффициентов нелинейности, $d_{31}(1064 \text{ нм}) = 0.67 \text{ пм/В}$,

$d_{32}(1064 \text{ нм}) = 0.85 \text{ пм/В}$, $d_{33}(1064 \text{ нм}) = 0.04 \text{ пм/В}$; $d_{\text{eff}} = 2.63 \cdot d_{\text{eff}}(\text{KDP})$. Диапазон прозрачности LBO от 158 до 2600 нм (ширина запрещенной зоны около 8 эВ), при этом, вследствие небольшой величины двупреломления, край диапазона ГВГ составляет 277 нм.

Основными преимуществами кристалла, которые делают его наиболее предпочтительным для генерации второй и третьей гармоники излучения лазеров на неодиме, являются: 1) низкая угловая чувствительность (т.е. большое значение угловой ширины синхронизма), малый угол сноса, высокий порог лазерного повреждения 18.9 ГВт/см^2 ($\lambda = 1053 \text{ нм}$, 1.3 нс); 2) рекордная ширина температурно-настраиваемого не критичного синхронизма: по I типу – от 950 до 1800 нм при изменении температуры от -25 до 270°C , по II типу – от 1130 до 1800 нм при изменении температуры от -40 до 39°C (Chen et al., 2012; Nikogosyan, 2005).

LBO плавится инконгруэнтно при температуре 834°C (Sastry, Hummel, 1958; Мешалкин, 2005) (рис. 1.2_9), поэтому кристаллы выращивают из высокотемпературных растворов. Первый растворитель, оксид бора B_2O_3 , характеризуется высокой вязкостью, возрастающей в процессе роста от 2000 до 20000 сП. Выращивание качественных кристаллов, свободных от включений и трещин, возможно лишь в узком концентрационном интервале 72-82 мас. % LiB_3O_5 , в котором вязкость изменяется от 2000 до 4000 сП. Вес выращиваемых кристаллов не превышал 200 г, при этом кристаллы не были оптически однородными (Chen et al., 1989; Shumov et al., 1994). В 1999 году предложен растворитель, являющийся в настоящее время общепризнанным, – эвтектика системы $\text{Li}_2\text{O} - \text{MoO}_3$ ($0.25\text{Li}_2\text{O}-0.75\text{MoO}_3$), температура эвтектики $\sim 540^\circ\text{C}$ (Pylneva et al., 1999). Растворитель отвечает всем необходимым требованиям: обеспечивает высокий коэффициент выхода, характеризуется низкой вязкостью и температурой плавления, химически стабилен. Температура начала кристаллизации $720-745^\circ\text{C}$. Удивительным и нехарактерным для боратных систем является изменение вязкости высокотемпературного раствора при выращивании кристаллов LBO в данной системе: при снижении температуры с 760 до 670°C вязкость раствора уменьшается (!) с 600 до 100 сП (рис. 1.2_10а). Для сравнения, укажем, что вязкость воды при 20°C равна 1 сП. Можно с уверенностью утверждать, что оптимальный растворитель для выращивания кристаллов LBO найден и дальнейший прогресс, направленный на получение все более крупных качественных кристаллов, связан с технологическими решениями. Разработаны технологии выращивания

качественных кристаллов методом Киропулоса весом свыше двух килограмм (Hu et al., 2010; Nikolov et al., 2011; Kokh et al, 2012) (рис. 1.2_10б).

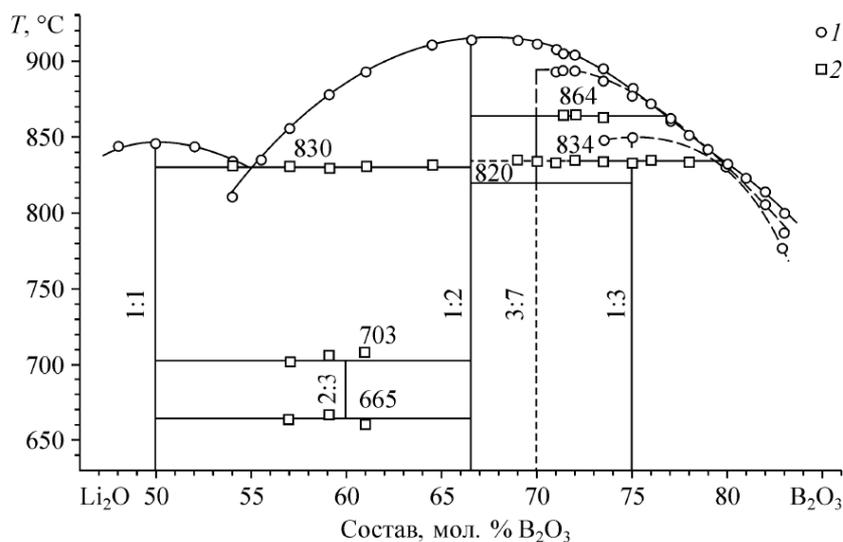
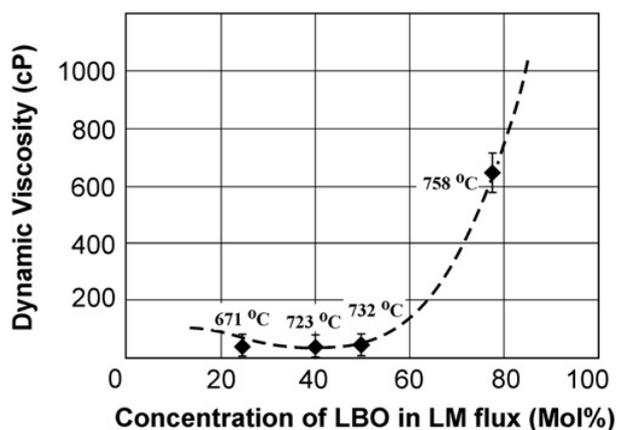


Рис. 1.2_9. Фазовая диаграмма системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$. Данные, полученные методом вибрационного фазового анализа (1), термического анализа (2) (Мешалкин, 2005).



а)



б)

Рис. 1.2_10. Динамическая вязкость растворов в системе LBO–LM (LM – состав системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{MoO}_3$) как функция концентрации LBO при температуре насыщения. Температура насыщения указана возле экспериментальных точек (Nikolov et al., 2011) (а); фотография кристалла LBO (LiB_3O_5), 1379 г, $148 \times 130 \times 89 \text{ мм}^3$, выращенного методом Киропулоса из состава системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{MoO}_3$ ($\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{MoO}_3=1:1.29:1.71$) в лаб. Роста кристаллов №447, Института геологии и минералогии СО РАН (Kokh A. et al., 2012) (б).

Нелинейные свойства другого трибората одновалентного металла CsB_3O_5 (CBO) впервые описаны в работе (Wu et al., 1993). Пространственная группа CBO $P2_12_1$, $a =$

8.521(1) Å, $b = 9.170(2)$ Å, $c = 6.213(1)$ Å, $Z = 4$ (Krogh-Moe, 1974a). Плотность 3.357 г/см³, твердость по шкале Мооса 5.

Диапазон прозрачности СВО от 167 до 3400 нм (Kagebayashi et al., 1999). При выполнении условия симметрии Клейнмана $d_{14} = d_{25} = d_{36}$, *НО* свойства кристалла характеризуются одним коэффициентом $d_{14}(1064 \text{ нм}) = 1.17$ пм/В, $d_{\text{eff}} = 2.7 \cdot d_{36}(\text{KDP})$. Порог лазерного повреждения кристалла очень высок 26 ГВт/см² ($\lambda = 1053$ нм, 1.3 нс).

СВО плавится конгруэнтно при температуре 835 °С, исследования фазовой диаграммы Cs₂O–В₂O₃ представлены в работах (Kaplun, Meshalkin, 2000; Penin et al., 2003; Saji et al., 2005). В кристаллах, выращенных из стехиометрического состава или с использованием В₂O₃ в качестве растворителя, присутствуют рассеивающие центры. Это приводит к оптическим потерям и снижению эффективности генерации излучения. Одной из причин образования рассеивающих центров является высокая летучесть Cs₂O и высокая вязкость расплавов. С целью снижения температуры кристаллизации, а, следовательно, и летучести Cs₂O, были использованы следующие растворители NaF, V₂O₅ и MoO₃. Методом выращивания на затравку, вводимую сверху (TSSG – top-seeded solution growth), получены кристаллы размером до 15×18×15 мм³, не содержащие визуальных включений (Chen et al., 2007; Pylneva et al., 2010).

На кристаллах СВО реализована генерация второй и третьей гармоники излучения YAG:Nd (Wu et al., 2003).

Существенными недостатками, ограничивающими использование кристалла, является его гигроскопичность и сложность получения кристаллов оптического качества. В справочнике *Nikogosyan* (2005) кристалл СВО описан в разделе устаревших и редко используемых.

Двойной борат цезия-лития CLBO (CsLiB₆O₁₀) открыт в 1995 году (Mori et al., 1995; Tu, Keszler, 1995a). Аналогично соединениям LiB₃O₅, CsB₃O₅, каркас CsLiB₆O₁₀ построен из групп (В₃О₇)⁵⁻. Следует отметить, что структуры *НО* боратов LiB₃O₅, CsB₃O₅, CsLiB₆O₁₀ демонстрируют удивительное сходство боркислородных каркасов (Бубнова, Филатов, 2008), несмотря на большую разницу в размере катионов. Пространственная группа $I\bar{4}2d$, $a = 10.494(1)$ Å, $c = 8.939(2)$ Å, $Z = 4$ (Sasaki et al., 1995). Особенностью структуры является наличие крупных цеолитоподобных каналов (рис. 1.2_11). Плотность 2.472 г/см³, твердость по шкале Мооса 5.5.

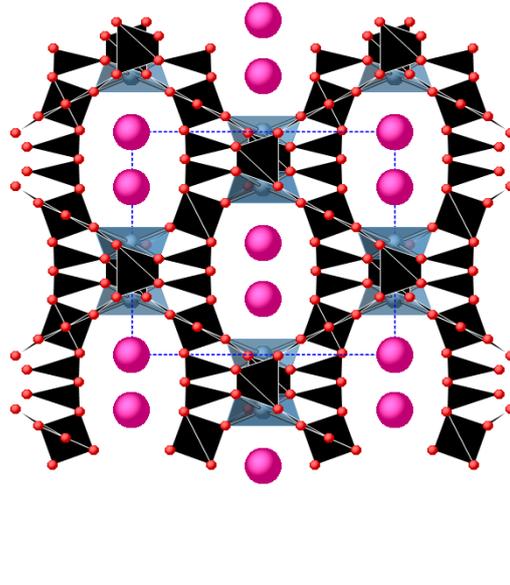


Рис. 1.2_11. Проекция структуры кристалла CLBO ($\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$) перпендикулярно оси a . Трехмерный каркас соединения сложен группой $(\text{B}_3\text{O}_7)^{5-}$. Атомы цезия, лития и кислорода показаны лиловым, голубым и красным цветом, соответственно, полиэдры бора – черным. Проекция построена по данным работы (Sasaki et al., 1995).

Кристалл одноосный отрицательный. Диапазон прозрачности CLBO от 180 до 2750 нм (ширина запрещенной зоны 6.9 эВ), коэффициент нелинейной восприимчивости $d_{36}(1064 \text{ нм}) = 0.74 \text{ пм/В}$, значение показателей преломления, $n_o = 1.4838$, $n_e = 1.4340$ ($\lambda = 1064 \text{ нм}$).

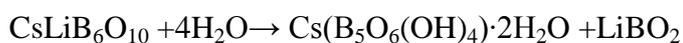
Кристалл плавится конгруэнтно при температуре 848 °С. Традиционно кристаллы выращивают из составов, несколько обедненных B_2O_3 по отношению к стехиометрическому на затравку, вводимую сверху (TSSG). В сравнении с другими кристаллами боратов, относительно легко могут быть выращены крупные кристаллы, размеры которых достигают $14 \times 11 \times 11 \text{ см}^3$; длительность ростового процесса – три недели (Sasaki et al., 1995; Mori et al., 1995). Sasaki с коллегами (2003) разработан метод выращивания кристаллов на затравку с перемешиванием расплава (solution-stirring top-seeded solution growth, **SS-TSSG**). Рост кристаллов осуществляется в условиях противовращения кристалла и тигля, скорость вращения которых составляет 10 и 30 об/мин, соответственно, и реверсивно изменяется каждые 5 минут. На дне тигля находится мешалка, способствующая дополнительному усилению конвекции. Кристаллы выращивают на затравку, ориентированную вдоль оси a . Скорость снижения температуры 0.1 град/сут. Средний размер кристаллов $12 \times 6 \times 5 \text{ см}^3$ при

длительности ростового цикла 16 дней. Выращенные методом SS-TSSG кристаллы существенно более устойчивы к лазерному воздействию.

На устойчивость кристаллов также влияет способ синтеза исходной шихты. Так, в способе, предложенном *Nishioka et al.* (2003, 2005), исходные реактивы (Cs_2CO_3 , Li_2CO_3 , B_2O_3) предварительно растворяют в воде (5.5 кг шихты растворяют в 6 литрах воды), выпаривают и лишь затем синтезируют $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ при $800\text{ }^\circ\text{C}$ в течение суток. Порог лазерного разрушения кристаллов, выращенных методом SS-TSSG из приготовленной указанным способом шихты, возрастает в несколько раз по сравнению с кристаллами, выращенными традиционным методом.

В работе (*Seryotkin et al.*, 2013) кристаллы CLBO выращивают методом Чохральского из стехиометрического состава в условиях вертикального температурного градиента $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{см}$. Затравка ориентирована вдоль направления $[110]$. Скорость вытягивания кристалла изменяется от 0.5 до 2 мм/сут, скорость вращения составляет 6 об/мин и изменяется реверсивно каждые 5 мин. Максимальный размер кристаллов $5\times 4\times 5\text{ см}^3$.

Серьезным недостатком CLBO является высокая гигроскопичность, что существенно затрудняет его использование (*Kovacs et al.*, 2003; *Isaenko et al.*, 2005; *Yuan et al.*, 2006). Установлено, что при низкой влажности (до 45 %) молекулы H_2O входят в структурные каналы соединения, не приводя к деградации свойств кристалла. Увеличение влажности воздуха способствует капиллярной конденсации воды на дефектах поверхности (микротрещинах) и прохождению химической реакции с образованием новой фазы $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}\cdot 0.4\text{H}_2\text{O}$ с более низкой симметрией $I\bar{4}$. Более глубокое проникновение воды приводит к полной перестройке структуры и образованию пентабората цезия по реакции:



Соединения могут образовываться на поверхности. Последнее является причиной потери полезных свойств соединения (*Seryotkin et al.*, 2013).

В работах (*Yap et al.*, 1996; *Yap et al.*, 1998; *Sakuma et al.*, 2004) описана генерация четвертой (266 нм) и пятой (213 нм) гармоник лазера Nd:YAG на кристалле CLBO.

Сравнительная характеристика параметров преобразования излучения неодимового лазера кристаллов ВВО, LBO и CLBO – эффективной нелинейности d_{eff} , угловой ширины фазового синхронизма $\Delta\theta$, угла сноса ρ – приведена в Таблице 1.2_2.

Таблица 1.2_2. Параметры преобразования неодимового лазера кристаллов ВВО, LBO и CLBO (Chen et al., 2012).

	Тип	ГВГ (532 нм)			ГТГ (354.7 нм)			ГЧГ (266 нм)		ГПГ (213 нм)	
		BBO	LBO	CLBO	BBO	LBO	CLBO	BBO	CLBO	BBO	CLBO
$d_{\text{eff}}(d_{36}(\text{KDP}))$	I	3.81	2.63		3.51	2.11		2.72	2.07	2.49	2.20
	II	2.63	2.36	1.89	2.20	1.87	1.87	0.07		0.91	
$\Delta\theta$, мрад·см	I	0.96	7.4		0.49	1.90		0.31	0.55	0.21	0.48
	II	1.49	17.3	1.91	0.65	5.60	0.92	1.93		0.27	
ρ , град	I	3.2	0.40		4.10	1.05		4.90	1.80	5.50	1.70
	II	4.0	0.35	2.0	4.50	0.53	2.10	1.40		5.0	

Кристаллы KBBF ($\text{KBe}_2\text{VO}_3\text{F}_2$) впервые были синтезированы в Советском Союзе в 1968 году в системе $\text{KBF}_4\text{-BeO}$ (Бацанова и др., 1968), однако лишь четверть века спустя стали доступны для широкого исследования и практического применения (Mei et al., 1993).

Общая формула кристаллов семейства $\text{MBe}_2\text{VO}_3\text{F}_2$, где М – К, Na, Rb, Cs. Кристаллы KBBF относятся к тригональной сингонии, $R32$, $a = b = 4.427(4) \text{ \AA}$, $c = 18.744(9) \text{ \AA}$ (Mei et al., 1995). Структура KBBF отвечает всем требованиям, предъявляемым теорией анионных групп к кристаллам боратов: компланарное расположение (VO_3) -треугольников; все кислороды (VO_3) -групп являются мостиковыми; число (VO_3) -групп, приходящихся на элементарную ячейку, велико. Основу структуры составляют расположенные на расстоянии 6.25 \AA слои из соединенных между собой $[\text{BeO}_3\text{F}]^{5-}$ тетраэдров и $[\text{VO}_3]^{3-}$ треугольников, между которыми находятся катионы калия. Калий в структуре координирован шестью атомами фтора (рис. 1.2_12).

Кристаллы обладают широким диапазоном прозрачности от 153–3600 нм, край диапазона генерации второй гармоники составляет 164 нм. Другим достоинством является высокий порог лазерного разрушения, что связано с большой шириной запрещенной зоны ($\sim 8.3 \text{ эВ}$) и относительно высокой теплопроводностью, порог разрушения достигает 60 ГВт/см^2 (390 нм, 200 фс). Коэффициент квадратичной нелинейной восприимчивости KBBF составляет d_{11} (1064 нм) = 0.47 пм/В, двупреломление Δn (1064 нм) = 0.083 (Nikogosyan, 2005; Chen, 2012).

Кристаллы KBBF разлагаются при температуре $(820 \pm 3) \text{ }^\circ\text{C}$. Выращивают кристаллы двумя методами: из высокотемпературных растворов и гидротермальным методом. При выращивании из высокотемпературных растворов в качестве растворителя используют составы системы $\text{KF-B}_2\text{O}_3\text{-BeF}_2 \cdot 3\text{BeO}$. Поликристаллический $\text{KBe}_2\text{VO}_3\text{F}_2$ предварительно синтезируют из BeO , KBF_4 и V_2O_3 при температуре $700 \text{ }^\circ\text{C}$.

Расплав выдерживают при температуре 800 °С для гомогенизации в течение 50 часов, затем при температуре насыщения ~ 750 °С в течение 20 часов, после чего снижают температуру со скоростью 2-3 град/сут для разращивания спонтанных кристаллов. Процесс проводят в закрытом тигле. Примечательным является тот факт, что кристалл KBVF до настоящего времени не удается вырастить на затравку. Для уменьшения числа спонтанных кристаллов применяют метод температурных осцилляций, в отдельных случаях позволяющий получить только один относительно крупный кристалл (до 50×50×3.7 мм) (Wang et al., 2003; Chen, 2012).

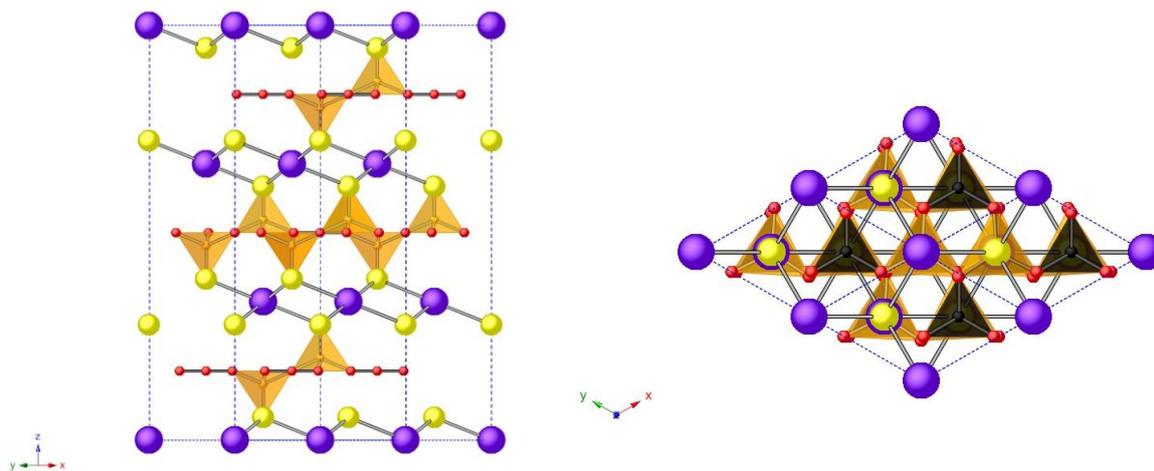


Рис. 1.2_12. Проекция структуры кристалла KBVF ($\text{KBe}_2\text{VO}_3\text{F}_2$) параллельно (а) и перпендикулярно (б) оси c . Основу структуры составляют расположенные на расстоянии 6.25 Å слои из соединенных между собой $[\text{BeO}_3\text{F}]^{5-}$ тетраэдров (показаны светло-коричневым цветом) и $[\text{BO}_3]^{3-}$ треугольников (показаны черным цветом), между которыми находятся катионы калия. Атомы кислорода, калия, бериллия, фтора показаны красным, фиолетовым, светло-коричневым и желтым цветом, соответственно. Проекция построены по данным работы (Chen et al., 1995c).

Выращивание кристаллов гидротермальным методом проводят при температуре 360°C и давлении 100 МПа. В качестве минерализаторов используют KF и H_3BO_3 , средний размер получаемых кристаллов 12×10×6 мм (Ye, Tang, 2006).

Кристалл KBVF имеет ряд свойств, существенно ограничивающих практическое применение, это – совершенная спайность по (001) и низкая твердость – около 2.5 по шкале Мооса, причем вдоль оси c твердость существенно ниже. Слоистый характер структуры затрудняет получение кристаллов необходимых размеров в направлении оптической оси, а также изготовление и полировку оптических элементов. Отмеченные недостатки справедливы и для кристаллов RBBF ($\text{RbBe}_2\text{VO}_3\text{F}_2$) (Chen et al., 2009), CBVF ($\text{CsBe}_2\text{VO}_3\text{F}_2$) (Huang et al., 2011).

Кристаллы КВВФ, выращиваемые из растворов в расплаве, достигают лишь 3.7 мм в направлении оптической оси, гидротермальным методом – до 9 мм, при этом качество гидротермальных кристаллов существенно ниже. Толщина выращиваемых из высокотемпературных растворов кристаллов слишком мала для прямой генерации вакуумного УФ излучения. С этой целью используют составную призму (рис. 1.2_13), изготовленную из кварцевого стекла (и/или кристалла флюорита) и кристалла КВВФ. Угол при вершине призмы выбирают в соответствии с углом фазового синхронизма и показателями преломления материала призмы и КВВФ. Кристалл КВВФ соединен с деталями призмы посредством оптического контакта (Togashi et al., 2003). Сочетание свойств КВВФ позволяет генерировать шестую гармонику 177.3 нм Nd:YVO₄ лазера, излучение с длиной волны 163.3 нм методом сложения частот (SFG – sum frequency generation).

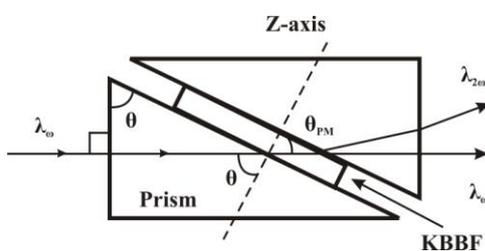


Рис. 1.2_13. Призма для генерации излучения, изготовленная из кварцевого стекла и/или кристалла флюорита и кристалла КВВФ (Chen et al., 2012).

Как отмечалось выше, кристалл КВВФ имеет слоистую структуру. В слоях атомы связаны прочными ковалентными связями, в то время как между слоями существует лишь слабое ионное взаимодействие (между атомами K^+ и F^-). Слоистый характер структуры приводит к резкой анизотропии скоростей роста и весьма совершенной спайности. В структуре соединения $Rb_2Be_2Si_2O_7$ также присутствуют компланарные $(BeO_3)^{4-}$ группы, кислороды которых связаны с атомами кремния, при этом четвертый атом кислорода $(SiO_4)^{4-}$ тетраэдра является мостиковым между атомами кремния соседних слоев, т.е. между $(Si_3Be_3O_6)_\infty$ слоями существует ковалентная связь. Такой тип структуры с ковалентной связью между слоями является более предпочтительным. Однако оказалось, что нелинейная восприимчивость соединения $Rb_2Be_2Si_2O_7$ в три раза меньше, чем у КВВФ. Направленный поиск соединений, со структурами, близкими к структуре КВВФ, но со слоями, связанными ковалентной связью, привел к открытию ряда соединений: семейство SBVO ($Sr_2Be_2B_2O_7$) (Chen et al., 1995b) – SBVO, TBO ($Ba_2Be_2B_2O_7$) (Qi, Chen, 2001), KABO ($K_2Al_2B_2O_7$) (Ye et al., 2000), BABO ($BaAl_2B_2O_7$) (Chen et al., 1998), а также соединения BABF ($BaAlBO_3F_2$) (Hu et al., 2011). Общей

особенностью структур перечисленных соединений является наличие практически плоских слоев $(X_3B_3O_6)_\infty$ ($X = Be, Al$), перпендикулярных оси c .

Кристаллы семейства SBBO проявляют существенно меньшую анизотропию свойств по сравнению с кристаллом KBBF, что делает возможным выращивание достаточно крупных кристаллов, однако, кристаллы непригодны для генерации вакуумного УФ. Укажем несколько причин:

1) В кристаллах SBBO и TBO присутствуют тяжелые катионы щелочноземельных металлов, как следствие, край полосы поглощения смещен в сторону ИК области спектра на 10-50 нм в сравнении с KBBF и составляет 165–200 нм. При замене Be на Al в кристаллах BABO и KABO ширина запрещенной зоны также уменьшается, край поглощения, соответственно, сдвигается к 180 нм.

2) Исследования методами нейтронной дифрактометрии и расчеты с помощью программного пакета VASP (Vienna *ab initio* simulation package) показали, что структура кристаллов SBBO и TBO является разупорядоченной, позиции атома кислорода статистически распределены. Это не позволяет определить структуру SBBO с R -фактором, меньшим 0.065; для TBO точность определения структуры еще ниже (Chen et al., 2012).

Из семейства SBBO наиболее изученными являются свойства кристалла KABO ($K_2Al_2B_2O_7$), открытого одновременно китайскими и японскими исследователями (Ye et al., 1998; Hu et al., 1998). Это одноосный отрицательный кристалл, пространственная группа $P32_1$, $a = 8.565(9) \text{ \AA}$, $c = 8.463(9) \text{ \AA}$, $Z = 3$ (Hu et al., 1999). В структуре выделяют слои $(AlBO_3)_\infty$, связанные через четвертый мостиковый кислород (AlO_4) -тетраэдра, находящийся вне слоя, в трехмерный каркас (рис. 1.2_14). Длина связи B-O в (BO_3) -треугольниках составляет 1.372-1.368 \AA , угол O-B-O – 120.6-119.2°. Тетраэдры (AlO_4) значительно искажены: длина связи Al-O изменяется от 1.755 до 1.699 \AA , угол $\langle O-Al-O \rangle$ – от 110.6 до 108.3°. В пределах слоя расстояние Al-O больше, чем в связи между слоями. Угол связи $\langle Al-O-Al \rangle$ составляет 180°. Плотность 2.47 г/см³, твердость по шкале Мооса 6.

Кристалл прозрачен в диапазоне 180-3600 нм, обладает умеренным двупреломлением $\Delta n = 0.083$, не гигроскопичен, обладает хорошими механическими свойствами. Согласно симметрии точечной группы, HO свойства описываются двумя коэффициентами, d_{11} и d_{14} , в формулу расчета d_{eff} входит только один коэффициент d_{11} (1064 нм) = 0.45 пм/В. Порог лазерного разрушения выше 1 ГВт/см² ($\lambda=1064$ нм, 10 нс).

Температура разложения КАВО 900 °С. Кристалл выращивают из высокотемпературных растворов с использованием различных растворителей (K_2CO_3 , B_2O_3 , $K_2CO_3-B_2O_3$, KF, NaF), наиболее перспективным растворителем является NaF (Zhang et al., 2003). Получены кристаллы размером до $45 \times 21 \times 12$ мм³.

Основной проблемой, ограничивающей применение кристалла, является присутствие полосы поглощения в области 200-300 нм, что связывают со структурными дефектами (Liu, Chen, 2006).

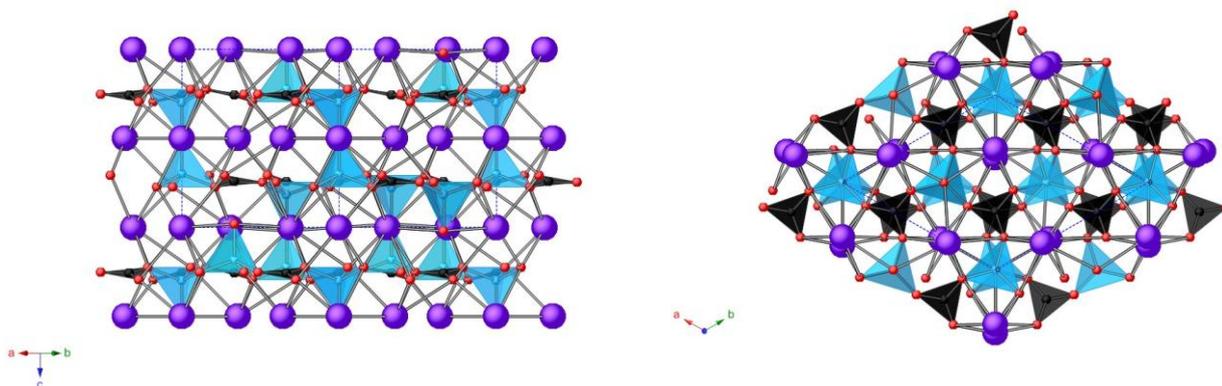
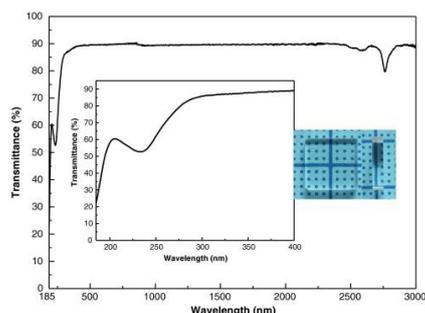


Рис. 1.2_14. Проекция структуры кристалла КАВО ($K_2Al_2B_2O_7$) параллельно (а) и перпендикулярно (б) оси c . В структуре выделяют слои из соединенных между собой $[AlO_4]^{5-}$ тетраэдров (показаны голубым цветом) и $[BO_3]^{3-}$ треугольников (показаны черным цветом), связанные через четвертый мостиковый кислород (AlO_4)-тетраэдра, находящийся вне слоя, в трехмерный каркас. Атомы кислорода, калия и алюминия показаны красным, фиолетовым и голубым цветом, соответственно. Проекция построены по данным работы (Hu et al., 1999).

В спектре пропускания кристалла ВАВФ также присутствует сильный абсорбционный пик на 230 нм (рис. 1.2_15); в диапазоне от 300 до 2700 нм прозрачность кристалла достигает 85% и резко уменьшается при продвижении к коротковолновому краю 185 нм. Пространственная группа ВАВФ $P\bar{6}2c$, $a = 4.8770(7)$ Å, $c = 9.3824(19)$ Å, $Z = 3$ (Hu et al., 2005). В структуре выделяют слои $(AlVO_3F_2)$, состоящие из связанных тригональных бипирамид (AlO_3F_2) и (BO_3) групп (рис. 1.2_16). Согласно симметрии пространственной группы, кристалл характеризуется лишь одним отличным от нуля коэффициентом нелинейной восприимчивости второго порядка $d_{22} = 3.178 d_{36}(KDP) (\approx 1.24$ пм/В). Порог лазерного повреждения составляет 6.26 ГВт/см² ($\lambda = 1064$ нм, 7.5 нс). Плотность 4.487 г/см³.



а)



б)

Рис. 1.2_15. Фотография кристалла BABF ($\text{BaAlBO}_3\text{F}_2$), $55 \times 50 \times 30$ мм, выращенного с использованием состава системы $\text{LiF-B}_2\text{O}_3\text{-NaF}$ в качестве растворителя (а); спектр пропускания кристалла BABF при комнатной температуре, размер пластинки $10 \times 10 \times 2$ мм³, Lambda 900 UV-VIS-NIR (Perkin-Elmer) спектрофотометр (б) (Yue et al., 2011).

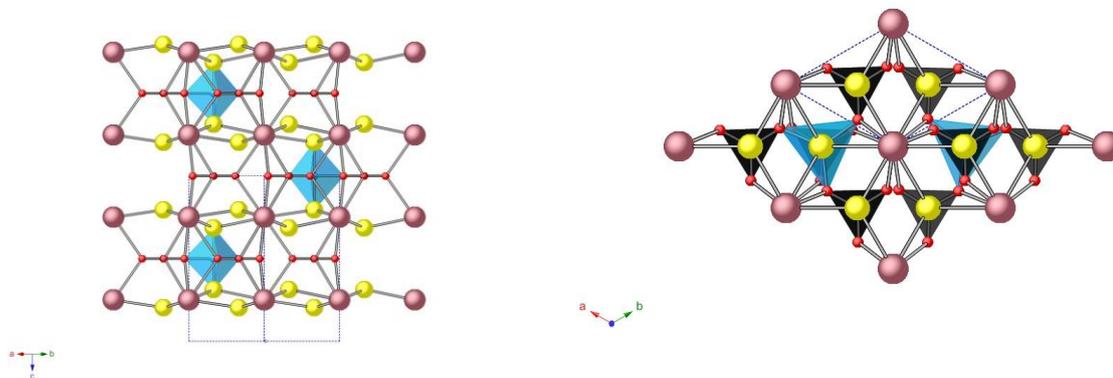


Рис. 1.2_16. Проекция структуры кристалла BABF ($\text{BaAlBO}_3\text{F}_2$) параллельно (а) и перпендикулярно (б) оси c . В структуре выделяют слои, состоящие из связанных тригональных бипирамид (AlO_3F_2) (показаны голубым цветом) и (BO_3) групп (показаны черным цветом). Атомы кислорода, бария, алюминия и фтора показаны красным, светло-фиолетовым, голубым и желтым цветом, соответственно. Проекция построены по данным работы (Hu et al., 2011).

Кристаллы соединения выращивают из высокотемпературных растворов, вследствие разложения до температуры плавления. С использованием составов системы $\text{LiF-B}_2\text{O}_3\text{-NaF}$ методом MSSG (middle-seeded solution growth) получены кристаллы, не содержащие видимых дефектов размером $55 \times 50 \times 30$ мм³ (Yue et al., 2011). Кристаллы могут быть использованы для преобразования излучения Nd:YAG лазера во вторую и третью гармонику (Zhou et al., 2009).

Основные параметры обсуждаемых *НО* кристаллов приведены в Таблице 1.2_3.

Таблица 1.2_3. Основные параметры нелинейных кристаллов УФ диапазона.

Кристалл	Точечная группа	Плотность, г/см ³ ; твердость (по шкале Мооса)	Диапазон прозрачности, нм	Край диапазона ГВГ, нм	НО коэффициенты, пм/В	Порог лазерного повреждения, ГВт/см ²
KDP KH ₂ PO ₄	$\bar{4}2m$	2.338; 2.5	176-1500 (Nykogosyan, 2005)	258.5 (Гурзаян и др., 1991)	$d_{36}(1064\text{нм})=0.39$ (Chen et al., 2012)	8.4 ($\lambda=1053\text{нм}$, 1.3 нс) (Chen et al., 2012)
KB5 KB ₃ O ₈ ·4H ₂ O	$mm2$	1.74; 2.5	165-1500 (Nykogosyan, 2005)	217 (Chen et al., 2006)	$d_{31}(532\text{нм})=0.04$ $d_{32}(532\text{нм})=0.003$ $d_{33}(532\text{нм})=0.05$ (Nykogosyan, 2005) $d_{\text{eff}}=0.1 \cdot d_{36}(\text{KDP})$ (Chen et al., 2012)	>1 ($\lambda=450\text{нм}$, 7нс) (Nykogosyan, 2005)
BBO $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$	$3m$	3.849; 4.5	185-2500 (Chen et al., 2012)	205 (Chen et al., 2006)	$d_{22}(1064\text{нм})=2.20$ $d_{31}(1064\text{нм})=0.07$ $d_{33}(1064\text{нм})=0.0032$ $d_{22}=5.7d_{36}(\text{KDP})$ (Chen et al., 2012)	15 ($\lambda=1064\text{нм}$, 1.3 нс) (Chen et al., 2012)
LBO LiB ₃ O ₅	$mm2$	2.474; 6	158-2600 (Chen et al., 2012)	277 (Chen et al., 2006)	$d_{31}(1064\text{нм})=0.67$ $d_{32}(1064\text{нм})=0.85$ $d_{33}(1064\text{нм})=0.04$ (Nykogosyan, 2005)	18.9 ($\lambda=1053\text{нм}$, 1.3 нс) (Chen et al., 2012)
CBO CsB ₃ O ₅	222	3.357; 5	167-3400 (Chen et al., 2012)	—	$d_{14}(1064\text{нм})=1.17$ $d_{\text{eff}}=2.7 \cdot d_{36}(\text{KDP})$ (Chen et al., 2012)	26 ($\lambda=1053\text{нм}$, 1.3 нс) (Chen et al., 2012)
CLBO CsLiB ₆ O ₁₀	$\bar{4}2m$	2.472; 5.5	180-2750 (Chen et al., 2012)	238 (Chen et al., 2006)	$d_{36}(1064\text{нм})=0.74$ (Chen et al., 2012)	<26 ($\lambda=266\text{нм}$) (Chen et al., 2012)
KBBF KB _{e2} BO ₃ F ₂	32	4.550; ≈ 2.5	153-3600 (Chen et al., 2012)	164 (Chen et al., 2006)	$d_{11}(1064\text{нм})=0.47$ (Chen et al., 2012)	60 ($\lambda=390\text{нм}$, 200 фс, 1кГц) (Chen et al., 2012)
KABO K ₂ Al ₂ B ₂ O ₇	32	2.47; 6	180-3600 (Chen et al., 2012)	222.5 (Chen et al., 2006)	$d_{11}(1064\text{нм})=0.45$ (Chen et al., 2012)	>1 ($\lambda=1064\text{нм}$, 10нс) (Nykogosyan, 2005)
BABF BaAlBO ₃ F ₂	$\bar{6}2m$	4.487;	185-2700 (Chen et al., 2012)	—	$d_{22}=1.24$ $d_{22}=3.178d_{36}(\text{KDP})$ (Chen et al., 2012)	6.26 ($\lambda=1064\text{нм}$, 7.5 нс) (Chen et al., 2012)

Выводы к разделу 1.2

Сравнительный анализ свойств и уровня технологий выращивания основных кристаллов УФ диапазона, позволяет утверждать, что низкотемпературная модификация бората бария является, наряду с кристаллами LBO и KDP, одним из немногих используемых на практике кристаллов. LBO обладает достаточно большой шириной запрещенной зоны, и, соответственно, диапазоном прозрачности, однако вследствие низкого двупреломления ($\Delta n \approx 0.045-0.055$), край диапазона генерации второй гармоники ограничен 277 нм. По сочетанию свойств, кристалл LBO оптимален для генерации второй и третьей гармоники неодимового лазера (см. Таблицу 1.2_2). Кристалл BBO позволяет генерировать четвертую и пятую гармоники неодимового лазера (266 и 213 нм, соответственно), существенно превосходя кристалл KDP по эффективности преобразования ($d_{22} = 5.7d_{36}(\text{KDP})$), а также устойчивости к влаге. Кристалл CLBO также пригоден для генерации высокомоощного излучения указанных длин волн, однако использование CLBO осложнено стремительной деградацией свойств вследствие адсорбции воды (Lin et al., 2004).

Выращивание, изготовление элементов и использование кристалла KBBF, пригодного для генерации ВУФ излучения, сопряжено со значительными технологическими сложностями.

1.3 Низкотемпературная модификация бората бария β -BaB₂O₄

В данном разделе рассмотрены структура и свойства метабората бария, методы выращивания кристаллов низкотемпературной модификации.

1.3.1 Система BaO-B₂O₃, бораты бария

Соединение BaB₂O₄ образуется в системе BaO–B₂O₃. Кратко охарактеризуем основные соединения системы.

Борный ангидрид – оксид бора B₂O₃ – имеет самое широкое применение в оптическом стекловарении и в других технологических приложениях. Оксид бора чрезвычайно гигроскопичен и очень трудно кристаллизуем; температура плавления 450 °С. Получают оксид в виде стеклующегося расплава обезвоживанием борной кислоты H₃BO₃ в вакууме при температуре выше 500 °С. Воду удаляют из расплава барботированием осушенного азота или инертного газа. Через 3 часа при 1200 °С в расплаве остается ~ 0.25 мас. % H₂O, через 19 часов – 0.13 мас. %. Полностью удалить воду из расплава не удастся. Рентгеновское исследование стеклообразного B₂O₃ показало, что в структуре выделяются преимущественно шестичленные (B₃O₆)³⁻ кольца. По структурным данным они включают ~ 70÷80 % всех атомов бора. Остальные атомы бора относят к беспорядочно распределенным между слоями сшивающим их группам (BO₃)³⁻ (Немилов, 2011).

Кристаллизация в виде безводных кристаллов B₂O₃ происходит только при повышенном давлении. С достаточной точностью изучены структуры двух полиморфных модификаций борного ангидрида: B₂O₃ (I) (пр.гр. *P3₁21*) (Effenberger et al., 2001) и B₂O₃ (II) (пр.гр. *Ccm2₁*) (Prewitt, Shannon, 1968). Кристаллы B₂O₃ (I) получены при 700 °С и давлении 15 кБар. В структуре установлен один независимый атом бора в треугольной координации. Общий структурный мотив представляет собой каркас с основной строительной единицей – бесконечной скрученной цепочкой из (BO₃)³⁻ треугольников. B₂O₃ (II) для исследований структуры синтезирован при 1200 °С и давлении 65 кБар. В структуре все атомы бора занимают тетраэдрические пустоты в деформированной гексагональной плотнейшей упаковке из атомов кислорода.

Температура плавления **BaO** составляет 1923 °С, соединение кристаллизуется в кубической сингонии со структурой каменной соли.

Впервые систему BaO – B₂O₃ исследовал W. Guertler в 1904 г. методом термического анализа, позже она была изучена Левиным и Мак-Марди (Levin,

McMurdie, 1949). В последней работе система изучена методами отжига и закалки, рентгенофазового и термического анализов. Авторами обнаружено 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 α -модификации соединения $\text{BaO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3$ выявлена и рентгенографически охарактеризована низкотемпературная β -модификация. Температура перехода авторами статьи не определена. При изучении тройной системы $\text{BaO}-\text{V}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ были скорректированы (повышены на $\sim 10 \text{ }^\circ\text{C}$) температуры нескольких фазовых превращений (Levin, Ugrinic, 1953). Уточненная фазовая диаграмма приведена в справочнике (Levin et al., 1964) (рис. 1.3_1).

Среднюю часть фазовой диаграммы повторно исследовал Хюбнер (Hübner, 1969). Помимо перечисленных соединений, в системе обнаружены три новых соединения: $2\text{BaO} \cdot 5\text{V}_2\text{O}_3$, $2\text{BaO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3$, $4\text{BaO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3$. Температура полиморфного превращения $\text{BaO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3$ составила $925 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$. В работе приведены порошковые рентгенодифракционные данные соединений. По данным (Hübner, 1969) температура конгруэнтного плавления $2\text{BaO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3$ составляет $920 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$.

Авторы работы (Hageman, Oonk, 1979) в области существования двух несмешивающихся жидкостей определили координаты верхней критической точки купола расслаивания 6.6 мол. % BaO , $1371 \text{ }^\circ\text{C}$.

Фазовые равновесия в системе в интервале концентраций 32–67 мол. % V_2O_3 детально изучены в работе (Meshalkin, Kaplun, 2005) методами вибрационного фазового и термического анализов. Авторы сообщают, что соединение $2\text{BaO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3$ плавится по перитектической реакции при температуре $1123 \text{ }^\circ\text{C}$ и имеет границу низкотемпературной устойчивости $\sim 850 \text{ }^\circ\text{C}$. Координаты эвтектики между $2\text{BaO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3$ и $\text{BaO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3$ $912 \text{ }^\circ\text{C}$, 38.9 мол. % V_2O_3 . Также авторы упоминают о существовании метастабильной β -модификации тетрабората бария. Координаты эвтектики между метаборатом бария и α -модификацией $\text{BaO} \cdot 2\text{V}_2\text{O}_3$ составляют $898 \text{ }^\circ\text{C}$, 64.8 мол. % V_2O_3 ; β -модификацией – $848 \text{ }^\circ\text{C}$, 66.3 мол. % V_2O_3 (рис. 1.3_2). В области концентраций от 50 до 66.67 мол. % V_2O_3 в системе обнаружено новое соединение $2\text{BaO} \cdot 3\text{V}_2\text{O}_3$, образующееся при температуре $\sim 610 \text{ }^\circ\text{C}$ по реакции: $2\text{BaO} \cdot 3\text{V}_2\text{O}_3 \leftrightarrow \beta\text{-BaO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3 + \beta\text{-BaO} \cdot 2\text{V}_2\text{O}_3$.

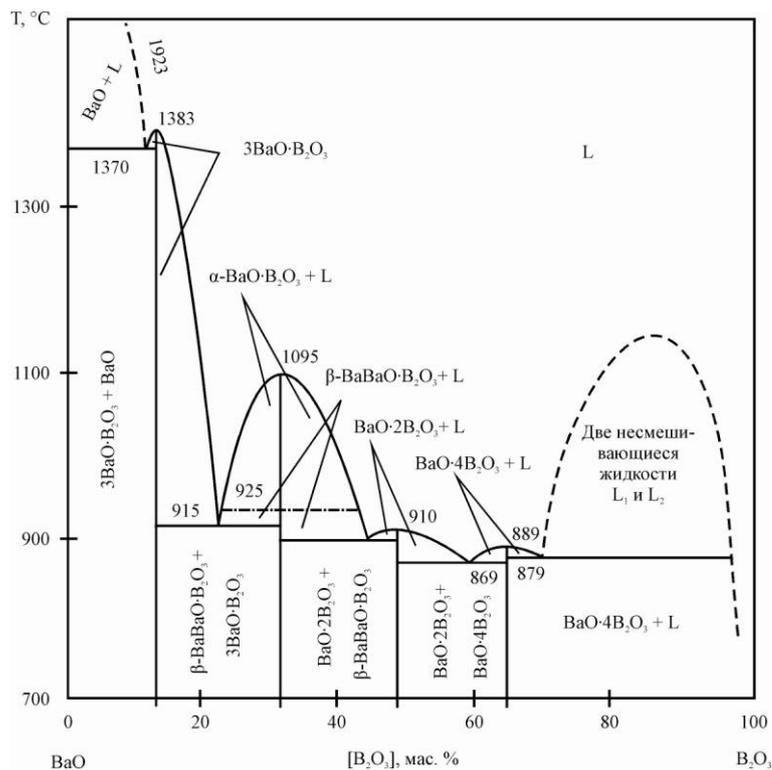


Рис. 1.3_1. Фазовая диаграмма системы BaO–B₂O₃ (Levin et al., 1964).

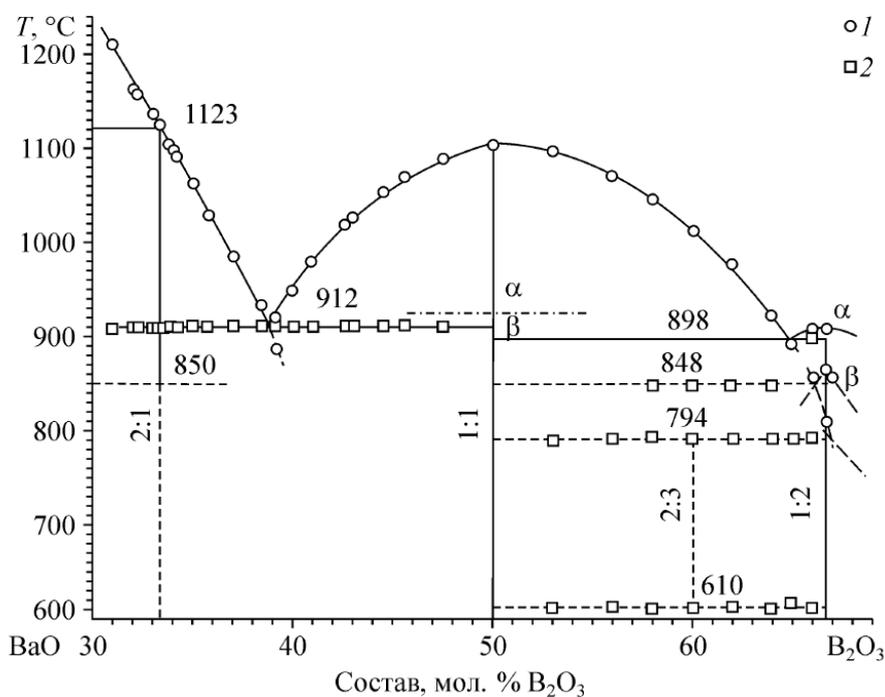


Рис. 1.3_2. Фазовая диаграмма системы BaO–B₂O₃. Данные, полученные методом вибрационного фазового анализа (1), термического анализа (2) (Мешалкин, 2005).

Соединение $2\text{BaO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ плавится инконгруэнтно при температуре $794\text{ }^\circ\text{C}$ с образованием $\beta\text{-BaO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ и расплава, содержащего 67 мол.% B_2O_3 . В работе (Meshalkin, Kaplun, 2005) приведены данные порошковой дифрактометрии для соединений $2\text{BaO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ и $\beta\text{-BaO}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$.

Таким образом, в системе $\text{BaO}\text{--}\text{B}_2\text{O}_3$ описаны следующие соединения:

$4\text{BaO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ ($\text{Ba}_4\text{B}_2\text{O}_7$). Соединение впервые описано Хюбнером (Hübner, 1969). Структура соединения неизвестна, в PDF-2 приведены порошковые рентгенодифракционные данные (PDF-2, 24-084). Соединение разлагается в твердой фазе при температуре $1190\text{ }^\circ\text{C}$ по реакции $\text{Ba}_4\text{B}_2\text{O}_7 \leftrightarrow \text{Ba}_3\text{B}_2\text{O}_6 + \text{BaO}$.

$3\text{BaO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ ($\text{Ba}_3\text{B}_2\text{O}_6$). Соединение плавится конгруэнтно при температуре $1383 \pm 5\text{ }^\circ\text{C}$. Структура соединения не расшифрована, в картотеке приведены порошковые рентгенодифракционные данные (Levin, McMurdie, 1949) (PDF-2, 6-0447, 44-0584).

$2\text{BaO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ ($\text{Ba}_2\text{B}_2\text{O}_5$). Соединение впервые описано Хюбнером (Hübner, 1969), упоминается в ряде работ (Levin, Ugrinic, 1953; Meshalkin, Kaplun, 2005). Ниже, в Главе 2 (раздел 2.2.2), будет показано, что соединения со стехиометрией 2:1 не существует. Существует соединение со стехиометрией 2.5:1, **$5\text{BaO}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ ($\text{Ba}_5\text{B}_4\text{O}_{11}$)** (Кох и др., 2005; Фурманова и др., 2006), большая часть рефлексов которого совпадает с приписываемыми соединению $2\text{BaO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$.

$\text{BaO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ (BaB_2O_4). Соединение плавится конгруэнтно при температуре $1100 \pm 5\text{ }^\circ\text{C}$; существуют две стабильные модификации, температура полиморфного $\alpha\text{-}\beta$ перехода $925\text{ }^\circ\text{C}$ (Hübner, 1969). Высокотемпературная α -модификация обладает высоким двулучепреломлением, низкотемпературная β -модификация – нелинейно-оптическими свойствами, обе модификации широко используются на практике. Структуры обеих модификаций детально описаны в разделе 1.3.2.

$2\text{BaO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ ($\text{Ba}_2\text{B}_6\text{O}_{11}$). Соединение описано в работе (Meshalkin, Kaplun, 2005). Соединение плавится инконгруэнтно и имеет нижнюю границу температурной устойчивости.

$\text{BaO}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ (BaB_4O_7). Характер плавления соединения конгруэнтный, $910\text{ }^\circ\text{C}$. Структура соединения описана в работе (Block, Perloff, 1965), моноклинная сингония, пр.гр. $P2_1/c$; представляет собой каркас из триборатных и пентаборатных групп (Бубунова, Филатов, 2008). В работе (Мешалкин, 2005) упоминается метастабильная

β -модификация соединения. Термолюминесцентные свойства неактивированного и легированного церием BaB_4O_7 описаны в работе (Yazici et al., 2006).

$2BaO \cdot 5B_2O_3$ ($Ba_2B_{10}O_{17}$). Температура конгруэнтного плавления $910^\circ C$. Монокристаллы фазы, обнаруженной Хюбнером (Hübner, 1969), выращены авторами работы (Stone et al., 2001) путем медленного охлаждения стехиометрического расплава. Поликристаллический образец синтезирован при температуре $750^\circ C$. Расплав легко стеклится при охлаждении. Соединение кристаллизуется в триклинной сингонии, пр.гр. $P1$. Каркас построен из триборатных колец и одиночных треугольников (Stone et al., 2001; Бубунова, Филатов, 2008).

$BaO \cdot 4B_2O_3$ (BaB_8O_{13}). Соединение при $700^\circ C$ претерпевает фазовый переход из низкотемпературной ромбической в высокотемпературную тетрагональную модификацию, устойчивую до конгруэнтного плавления при $889^\circ C$. В PDF-2 приведены порошковые рентгенодифракционные данные для обеих сингоний (Robbins, Levin, 1969). Структура расшифрована для тетрагональной модификации (Krogh-Moe, Ihara, 1969). Исследованы люминесцентные свойства легированного Eu^{3+} (He et al., 2009) и Bi^{2+} (Zeng et al., 1999) соединения.

Отдельные кристаллографические характеристики соединений системы $BaO-B_2O_3$ приведены в Таблице 1.3_1.

Детальный анализ фазовых равновесий системы $BaO-B_2O_3$ приведен в обзоре (Федоров и др., 2002).

Таблица 1.3_1. Кристаллохимические характеристики безводных боратов бария.

Соединение	Сингония, пр. группа	Параметры ячейки, примечания	Плотность, г/см ³	Температура плавления ($T_{пл}$), фазового перехода ($T_{фп}$)
$4BaO \cdot B_2O_3$ ($Ba_4B_2O_7$)	—	структура неизвестна; соединение разлагается в твердом состоянии при $1190^\circ C$ (Hübner, 1969)	—	—
$3BaO \cdot B_2O_3$ ($Ba_3B_2O_6$)	ромб. с.	структура неизвестна; $a = 13.81 \text{ \AA}$, $b = 14.81 \text{ \AA}$, $c = 13.43 \text{ \AA}$, $Z=16$ (Levin, McMurdie, 1949)	—	инконгруэнтное плавление при $1383^\circ C$

5BaO·2B ₂ O ₃ (Ba ₅ B ₄ O ₁₁)	ромб. с. <i>P2₁2₁2₁</i>	$a = 9.590(2) \text{ \AA}, b = 16.659(3) \text{ \AA}, c = 22.919(6) \text{ \AA}, Z=12$ (Фурманова и др., 2006)	4.929(2)	инконгруэнтное плавление при 1170±10°C
BaO·B ₂ O ₃ (BaB ₂ O ₄) α -BaB ₂ O ₄ β -BaB ₂ O ₄	триг. с. <i>R$\bar{3}c$</i> <i>R3</i> <i>R3c</i>	$a = 7.235 \text{ \AA}, c=39.192 \text{ \AA}, Z=18$ (Mighell et al., 1966) $a = 12.529(8) \text{ \AA}, c = 12.731(8) \text{ \AA}, Z=18$ (Leibertz, Stähr, 1983) $a = 12.519 \text{ \AA}, c = 12.723 \text{ \AA}, Z=18$ ($a = 8.380(4) \text{ \AA}, \alpha=96.65(4), Z=6, R=0.035$) (Fröhlich, 1984) $a = 12.547(6) \text{ \AA}, c = 12.736(9)\text{\AA}, Z=6, R=0.035$ (Eimerl et al., 1987) $a = 12.500(3) \text{ \AA}, c = 12.6875(9)\text{\AA}, Z=6$ (Ito et al., 1990) $a = 12.517(3) \text{ \AA}, c = 12.708(3)\text{\AA}, Z=18$ (Sole et al., 1999)	3.74 3.84 3.734	$T_{\text{пл}}=1100^\circ\text{C}$ $T_{\text{фн}}=925^\circ\text{C}$
2BaO·3B ₂ O ₃ (Ba ₂ B ₆ O ₁₁)		(Meshalkin, Kaplun, 2005)		
BaO·2B ₂ O ₃ (BaB ₄ O ₇)	мон. с. <i>P2₁/c</i>	$a = 10.56 \text{ \AA}, b = 8.20 \text{ \AA}, c = 13.01 \text{ \AA}, \beta=104.95^\circ, Z=8$ (Block, Perloff, 1965)	3.57	$T_{\text{пл}}=910^\circ\text{C}$
2BaO·5B ₂ O ₃ (Ba ₂ B ₁₀ O ₁₇)	трикл. с. <i>P1</i>	$a = 9.858 \text{ \AA}, b = 9.990 \text{ \AA}, c = 6.706 \text{ \AA}, \alpha=96.79^\circ, \beta=106.64^\circ, \gamma=76.89, Z=2$ (Stone et al., 2001)	3.54	$T_{\text{пл}}=910^\circ\text{C}$
BaO·4B ₂ O ₃ (BaB ₈ O ₁₃)	тетр. с. <i>P4₁22</i> ромб. с.	$a = 8.56 \text{ \AA}, c = 13.20 \text{ \AA}, Z=4$ (Krogh-Moe, Ihara, 1969) структура неизвестна; $a = 8.56 \text{ \AA}, b = 17.38 \text{ \AA}, c = 13.20 \text{ \AA}, Z=8$ (Robbins, Levin, 1969)	 2.91	$T_{\text{пл}}=889^\circ\text{C}$ $T_{\text{фн}}=700^\circ\text{C}$

1.3.2 Полиморфизм и кристаллическая структура BaB₂O₄

Высокотемпературная модификация α -BaB₂O₄, структурная формула α -Ba₂(B₄O₈), кристаллизуется в планаксиальном виде тригональной сингонии, $R\bar{3}c$, $a = 7.235(1) \text{ \AA}, c = 39.192(4) \text{ \AA}, Z = 18$ (Mighell et al., 1966). Структура представляет собой

борокислородные слои из изолированных триборатных колец, образованных одним независимым атомом бора. В кольце три концевых атома О. Между «слоями» размещаются независимые атомы Ва(1) и Ва(2), вследствие чего структурная формула оказывается удвоенной (Бубунова, Филатов, 2008). Ва(1) координирован девятью атомами кислорода, симметрия позиции 3; Ва(2) – шестью, полиэдр – тригональная призма, симметрия позиции 32 (рис. 1.3_3а).

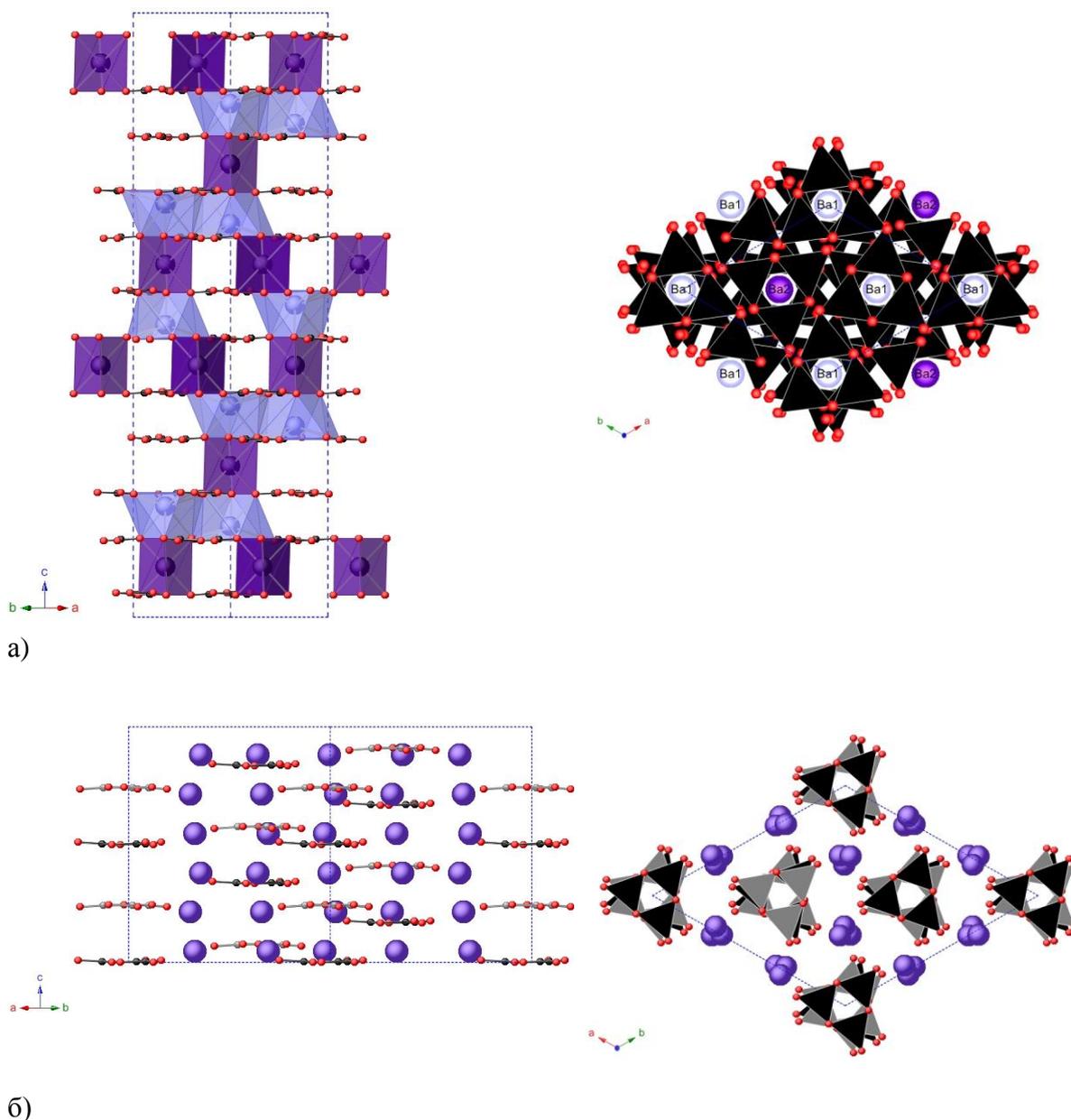


Рис. 1.3_3. Проекция кристаллических структур α -BaB₂O₄ (а) и β -BaB₂O₄ (б), построены по данным работ (Mighell et al., 1966) и (Ito et al., 1990), соответственно. Фиолетовым и красным цветом показаны атомы бария и кислорода, соответственно, черным и серым цветом показаны [BO₃]³⁻-треугольники.

Высокотемпературная α -модификация является одноосным отрицательным кристаллом с широкой областью прозрачности от 189 до 3500 нм. Физические, химические и термические свойства α - и β -модификаций весьма близки, однако, α -фаза не проявляет *НО* свойств, так как структура соединения центросимметрична. Наряду с кальцитом, рутилом, ниобатом лития, высокотемпературная модификация бората бария является превосходным материалом для поляризационной оптики (призмы Глана-Тейлора, Глана-Томпсона и т.д.). Прозрачность в УФ диапазоне, хорошие механические свойства и высокий порог лазерного повреждения позволяют использовать α -BaV₂O₄ для мощных световых потоков УФ диапазона. Основные свойства α -BaV₂O₄ приведены в Таблице 1.3_2.

Выращивают кристаллы α -BaV₂O₄ методом Чохральского из расплава стехиометрического состава. Основным фактором, осложняющим получение качественных кристаллов, является высокая вязкость расплава. Кристаллы выращивают в условиях высоких температурных градиентов, что приводит к возникновению термоупругих напряжений и неконтролируемому α - β фазовому переходу (Solntsev et al., 2002; Liu et al., 2004). В работе (Kokh K.A., Kokh A.E., 2011) получены качественные кристаллы α -модификации в условиях низких градиентов: над расплавом градиент температуры составлял 2 град/см, а в расплаве выделялась протяженная безградиентная зона при общем изменении температуры 5 градусов, локализованном, преимущественно, в приповерхностном слое. Рост кристаллов проводили в условиях теплового поля с симметрией L_3 . Средний вес кристалла составлял 300 г, скорость вытягивания и вращения кристалла – 5 мм/сут и 4 об/мин, соответственно.

Таблица 1.3_2. Основные свойства α -BaV₂O₄.

Свойство	Значение
Область прозрачности	189-3500 нм
Плотность	3.85 г/см ³
Порог лазерного разрушения	1064 нм 1 ГВт/см ² 355 нм 500 МВт/см ²
Твердость (по шкале Мооса)	4.5
Гигроскопичность	низкая
Коэффициент термического расширения (в интервале от 25 до 900 °С)	$a_a = 4 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ $a_c = 36 \cdot 10^{-6}/\text{K}$
Линейный коэффициент поглощения	$\alpha < 0.005 \text{ см}^{-1}$ от 300 нм до 2300 нм
Показатели преломления	1064.2 нм, $n_e=1.5379$, $n_o=1.6579$ $\Delta n = 0.1199$ 532.1 нм, $n_e= 1.5534$, $n_o=1.6776$ $\Delta n = 0.1241$ 266 нм, $n_e=1.6114$, $n_o=1.7617$ $\Delta n = 0.1503$

Для монокристаллов β - BaV_2O_4 первоначально определена моноклинная элементарная ячейка, пространственная группа $C2/c$, $a = 11.133(5) \text{ \AA}$, $b = 12.67(1) \text{ \AA}$, $c = 8.381(3) \text{ \AA}$, $\beta = 100.04(3)^\circ$ (Hübner, 1969), однако, тест на генерацию второй гармоники, проведенный в 1979 году, показал интенсивный сигнал (Chen et al., 2012). Это означало, что структура кристалла не имеет центра симметрии и определена ошибочно. В работе (Lu et al., 1982) первоначально была определена пространственная группа $R3$, повторное уточнение структуры и исследование свойств показало, что низкотемпературная модификация кристаллизуется в пространственной группе $R3c$, соответствующей планальному виду симметрии (Liebertz, Stahr, 1983; Fröhlich, 1984; Eimerl et al., 1987). Параметры элементарной ячейки, определенные различными авторами, приведены в Таблице 1.3_1. Строение боратного аниона такое же, как в α -модификации, но в отличие от последней, в структуре которой имеется один кристаллографически независимый атом бора и два независимых атома бария, в β -фазе существуют два независимых атома бора $\text{B}(1)$ и $\text{B}(2)$ и один атом бария. Атомы бария, распложенные между слоями, координированы восемью атомами кислорода (рис. 1.3_3б).

Структуры высоко- и низкотемпературной модификаций весьма близки: обе модификации имеют структуры слоистого типа и содержат почти плоские кольцевые борокислородные группы $(\text{B}_3\text{O}_6)^{3-}$, расположенные перпендикулярно оси третьего порядка. Данные группы имеются в структуре α -модификации метаборной кислоты (рис. 1.1_4, раздел 1.1.2), солями которой и являются α - и β -модификации BaV_2O_4 .

В литературе приведены различные значения температуры фазового перехода между α - и β -модификациями BaV_2O_4 : $100\text{-}400^\circ\text{C}$ (Levin, McMurdie, 1949), 880°C (Jiang et al., 1986), $\sim 900^\circ\text{C}$ (Elmery et al., 1987). Значение $925 \pm 5^\circ\text{C}$, определенное Хюбнером методом дифференциально-термического анализа (Hübner, 1969) и подтвержденное в работе (Chen et al., 1985), в настоящее время считается общепринятым.

Фазовый переход между α - и β -фазами является сильно заторможенным, при этом данные, имеющиеся в литературе, существенно различаются. В работе (Ovanesyan et al., 1989) сообщается, что после отжига при 940°C в течение 4 ч измельченного в зерна размером $40\text{-}50 \text{ мкм}$ монофазного кристаллического β - BaV_2O_4 в рентгеновском спектре обнаружены лишь следы α -фазы. Отжиг при более высоких температурах сопровождался постепенным уменьшением интенсивности линий β -фазы с одновременным увеличением интенсивности линий α -фазы: после 2 ч отжига при

960°C около 50 % исходной β -фазы превратилось в α -фазу. Аналогичные исследования были проведены с использованием измельченного монофазного α - BaV_2O_4 . После отжига при $\sim 800^\circ\text{C}$ в течение 7 ч около 30% исходной α -фазы превратилось в β -фазу. При более низких температурах скорость фазового превращения крайне мала.

Авторы работы (Kozuki, Itoh, 1991) в процессе измерения коэффициентов термического расширения перегревали монокристаллы β -фазы до 983°C при скорости нагрева 1 град/мин и до 1010°C при скорости нагрева 0.1 град/мин; после достижения этой температуры происходил переход в α -фазу.

В работе (Kouta et al., 1991) после выдерживания порошка β - BaV_2O_4 при 1090°C в течение 5 часов и последующего охлаждения никаких следов фазового превращения не обнаружено.

Энтальпии α - и β - BaV_2O_4 фаз близки по значению и составляют согласно различным источникам $\Delta H_\alpha = 67.784$, $\Delta H_\beta = 74.562$ кДж/моль (Rao et al., 1989), $\Delta H_\alpha = 109.45$, $\Delta H_\beta = 110.00$ кДж/моль (Yoshimoto, Kimura, 1994), энтальпия перехода $\alpha \leftrightarrow \beta$ очень мала. Термодинамические характеристики α - и β -модификаций BaV_2O_4 близки по величине. Это означает, что изломов на линии (поверхности) ликвидуса, отвечающих полиморфному превращению BaV_2O_4 , не должно быть. Температура метастабильного плавления β - BaV_2O_4 составляет по разным источникам от 1050 до 1099°C (Kozuki, Itoh, 1991; Kouta et al., 1991; Федоров и др., 2002).

Помимо двух упомянутых выше α - и β - BaV_2O_4 полиморфных модификаций, в литературе имеются упоминания, по крайней мере, об еще одной неустойчивой низкотемпературной модификации, $\text{T-BaV}_2\text{O}_4$ (Lehmann et al., 1967) или γ - BaV_2O_4 (Yamaguchi et al., 1980). Рентгенограммы, приведенные в этих работах близки. По данным работы Yamaguchi с соавторами (1980) γ - BaV_2O_4 при нагревании до $\sim 600^\circ\text{C}$ необратимо переходит в α - BaV_2O_4 . ИК-спектроскопическое исследование γ - BaV_2O_4 показало, что структура представляет собой бесконечные анионные цепи тетраэдров $[\text{VO}_4]^{5-}$, связанных вершинами (Федоров, Кох, Кононова, 2002).

1.3.3 Особенности кристаллизации расплава BaV_2O_4

Расплав BaV_2O_4 характеризуется высокой вязкостью, склонностью к переохлаждению и гистерезисом свойств. Физические свойства BaV_2O_4 исследованы в работах (Imoto et al., 1994; Huang et al., 1996). Вязкость расплава монотонно увеличивается от 20 до 61 мПа·с при понижении температуры от 1463 до 1271 К и при

температуре плавления составляет ~ 30 мПа·с. Плотность расплава меняется линейно в интервале 1463-1271 К и при температуре плавления составляет $\rho = 3.707$ г/см³. Коэффициент термического расширения расплава $1.5 \cdot 10^{-4}$ 1/К.

Согласно данным обзора (Федоров и др., 2002а), переохлаждение расплава в платиновом тигле может достигать 250 °С при скорости охлаждения 4-15 град/мин. При этом β -BaB₂O₄ может кристаллизоваться при температуре, существенно выше температуры полиморфного перехода. Кристаллизация представляет собой случайный процесс, причем ясной зависимости температуры кристаллизации от скорости охлаждения не наблюдается. В работе (Kimura, Feigelson, 1996) сообщается, что величина переохлаждения зависит от максимальной температуры перегрева и не зависит от скорости охлаждения. Показано, что переохлаждение в графитовых тиглях существенно меньше (до 86 °С), чем в платиновых (до 293 °С), что, вероятно, связано с некоторым сходством структур графита и BaB₂O₄.

Несколько иные данные представлены в сообщении (Селевич, Вервель, 1991). Авторы наблюдали переохлаждение расплава до 170-200 °С, причем температура кристаллизации зависела от скорости охлаждения: при скорости охлаждения 3.75 и 5 град/мин, температура кристаллизации составила 917 °С, при 7.5 град/мин – 887 °С и при 15 град/мин – 857 °С

Эксперименты по выращиванию кристаллов на платиновой затравке показали, что кристаллы β -BaB₂O₄ начинают образовываться (в смеси с α -BaB₂O₄) при $\Delta T \geq 40$ °С (Ovanesyan et al., 1989). При меньших значениях ΔT кристаллизуется α -фаза; β -фаза кристаллизуется преимущественно ниже 1030 °С, т.е. при $\Delta T \geq 70$ °С (Yoshimoto, Kimura, 1994). По данным работы (Ивлева и др., 1989) переохлаждение расплава достигает 200 °С; кристаллизация переохлажденного расплава приводит к образованию β -модификации независимо от фазового состава исходной шихты.

С точки зрения термодинамики возможность прямой кристаллизации из расплава низкотемпературной фазы понятна, если принять во внимание сильное переохлаждение расплава и существование температуры метастабильного плавления низкотемпературной фазы, при которой пересекаются кривые температурных зависимостей изобарно-изотермического потенциала. Соответствующая схема приведена в работе (Itoh and Marumo, 1990).

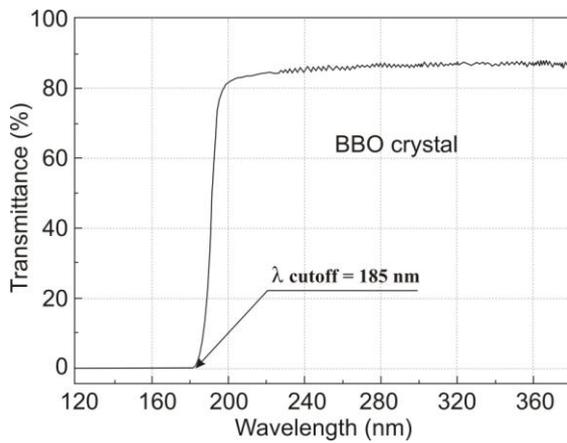
Склонность расплава к переохлаждению можно объяснить исходя из структурных соображений. Результаты исследования бората бария методом высокотемпературной

спектроскопии комбинационного рассеяния света указывают на резкое различие спектров расплава и кристалла. В спектре переохлажденного расплава наряду с узкими линиями анионов $[B_3O_6]^{3-}$ наблюдается ряд широких полос, отвечающих внутренним колебаниям длинных цепочечных анионов $[BO_2]_n^{n-}$. При этом вклад анионов $[B_3O_6]^{3-}$ мал вблизи температуры плавления и возрастает при увеличении степени переохлаждения расплава. Плавление BaB_2O_4 сопровождается перегруппировкой бор-кислородных комплексов: превращением кольцевых анионов $[B_3O_6]^{3-}$ в длинные анионные цепи. Кристаллизация сопровождается обратной перегруппировкой. С наличием длинных анионных цепей в расплаве бората бария связана его высокая вязкость и склонность к стеклообразованию (Voronko et al., 1993; Воронько и др., 1994; Воронько и др., 1992).

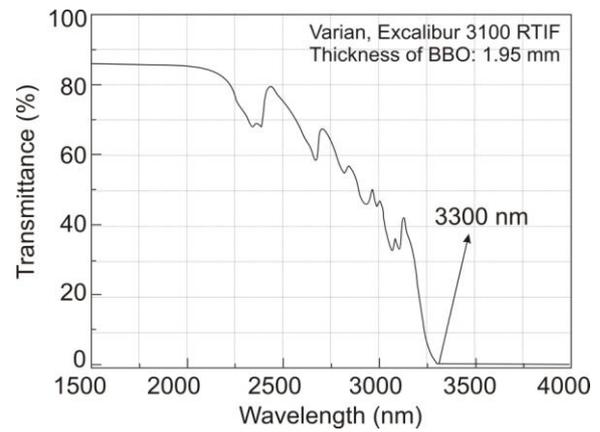
С использованием методов *in situ* синхротронной дифракции и спектроскопии комбинационного рассеяния света на примере соединений BaB_4O_7 , BaB_2O_4 , LiB_3O_5 показано, что большинство полос, обусловленных характеристическими колебаниями боркислородных связей в BO_3 - и BO_4 -группировках и их ассоциатах, наблюдаются в расплаве до некоторого перегрева. При увеличении температуры и времени выдержки расплавов происходит постепенная деструкция присущих кристаллической структуре анионных фрагментов, и формирование многоатомных поликонденсированных фрагментов, преимущественно – цепочечного типа. При снижении температуры расплава его анионная составляющая – поликонденсированные цепочечные фрагменты – деструктурируется достаточно вяло, сохраняется даже в условиях переохлаждения, способствует стеклообразованию. Иными словами, можно говорить о гистерезисном характере эволюции анионных группировок при изменении температуры (Tsvetkov et al., 2007; Solntsev et al., 2008).

1.3.4 Свойства кристалла β - BaB_2O_4

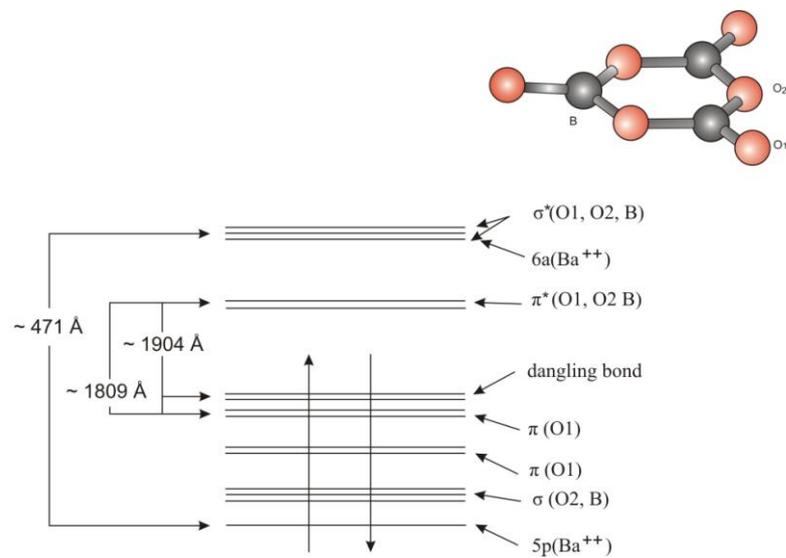
Край поглощения кристалла ВВО соответствует 185 нм (рис. 1.3_4а). Теория анионных групп связывает его с $\pi \rightarrow \pi^*$ переходом между локализованными молекулярными орбиталями $(B_3O_6)^{3-}$ групп (рис. 1.3_5). Спектр пропускания в ИК области приведен на рис. 1.3_4б.



(a)



(б)

Рис. 1.3_4. Спектр пропускания β -BaB₂O₄ (Chen et al., 2012).Рис. 1.3_5. Схема энергетических уровней β -BaB₂O₄ (Chen et al., 2012).

В таблице 1.3_3 приведены значения показателей преломления для тринадцати длин волн, измеренные по методу призмы (угол при вершине – 36°), а также расчетные значения. Уравнения Sellmeiera для показателей преломления обыкновенной и необыкновенной волны имеют вид:

$$n_o^2(\lambda) = 2.7366122 + \frac{0.0185720}{\lambda^2 - 0.0178746} - 0.0143756\lambda^2$$

$$n_e^2(\lambda) = 2.3698703 + \frac{0.0128445}{\lambda^2 - 0.0153064} - 0.0029129\lambda^2,$$

длина волны λ в уравнениях выражена в мкм (Chen et al., 2012). Коэффициенты уравнения Sellmeiera приведены также в работах (Kato, 1986; Zhang et al., 2000).

Таблица 1.3_3. Экспериментальные и расчетные значения показателей преломления кристалла β -BaB₂O₄ (Chen et al., 2012).

Длина волны (мкм)	n_e		n_o	
	Экспериментальное значение	Расчетное значение	Экспериментальное значение	Расчетное значение
0.2537	1.621 923	1.622 192	1.770 661	1.770 644
0.3630	1.574 325	1.574 729	1.701 961	1.702 287
0.4047	1.567 188	1.567 131	1.691 841	1.691 610
0.4358	1.563 013	1.562 970	1.685 931	1.685 773
0.480	1.558 543	1.558 497	1.67 959	1.679 490
0.5461	1.553 864	1.553 834	1.672 906	1.672 892
0.5875	1.551 733	1.551 710	1.669 828	1.6 698 492
0.6438	1.549 474	1.549 464	1.666 515	1.666 577
0.7065	1.547 565	1.547 566	1.663 652	1.663 739
0.8521	1.544 608	1.544 612	1.658 941	1.659 035
1.014	1.542 561	1.542 580	1.655 304	1.655 359
1.530	1.539 092	1.539 017	1.646 673	1.646 498
2.325	1.5 354 870	1.535 091	1.6 316 229	1.631 671

Матрица тензоров *НО* восприимчивости второго порядка для кристалла β -BaB₂O₄ имеет вид:

$$d_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & -d_{22} \\ -d_{22} & d_{22} & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

При выполнении условий симметрии Клейнмана, справедливых для кристаллов УФ-диапазона, $d_{31} = d_{15}$. Таким образом, *НО* свойства β -BaB₂O₄ описываются тремя коэффициентами d_{22} , d_{31} и d_{33} . Значения коэффициентов: $d_{22} = 2.20$ пм/В (Eskardt et al., 1990), $d_{31} = 0.07 \cdot d_{22}$ пм/В (Chen et al., 1985) и $d_{33} = 0.0032$ (Lin et al., 1999). Приведенное значение коэффициента d_{33} получено численными расчетами *ab initio*. Значение коэффициента $d_{22} = 5.7 \cdot d_{36}$ (KDP).

В соответствии с набором элементов симметрии точечной группы $R3c$ (L_33P), эффективные нелинейности определяются следующими выражениями:

$$\text{I тип: } d_{eff}^{ooe} = d_{31} \cdot \sin\theta - d_{22} \cdot \cos\theta \cdot \cos 3\varphi,$$

$$\text{II тип: } d_{eff}^{oeo} = d_{eff}^{eoe} = d_{22} \cdot \cos 2\theta \sin 3\varphi,$$

где φ и θ – полярные координаты – углы, между падающим лучом и осью z (c -ось) и x (a -ось), соответственно. Различают три типа взаимодействия: I тип $o, o \rightarrow e$, II тип $o, e \rightarrow e$ и III тип $e, o \rightarrow e$, где « o » обозначает обыкновенный луч, « e » – необыкновенный.

Взаимодействие по III типу характеризуется меньшей величиной углового синхронизма по сравнению с I и II типами взаимодействия и используется крайне редко (Chen et al., 2012). Вследствие достаточно высокого двупреломления, кристалл β -BaV₂O₄ пригоден для генерации излучения в широком диапазоне длин волн. Край диапазона генерации второй гармоники составляет 204.8 нм (Kato, 1986). При сложении излучения лазера на красителях с длинами волн $\lambda_1 = 780$ нм и $\lambda_2 = 248.5$ нм получено излучение с длиной волны 189 нм (Muckenheim et al., 1988), очень близкой к коротковолновому краю поглощения. Особо следует отметить применение кристаллов β -BaV₂O₄ в оптоэлектронике в ячейках Погкельса в УФ области спектра (Анцыгин и др., 1996).

Порог лазерного разрушения в кристаллах β -BaV₂O₄ оптического качества достигает 15 ГВт/см² для серии импульсов $\lambda = 1064$ нм, 1.3 нс; для единичных импульсов с длительностью 14-7 нс 50 ГВт/см² для $\lambda=1064$ нм, 48 ГВт/см² для $\lambda = 532$ нм и 25 ГВт/см² для $\lambda = 355$ нм. Если же кристалл содержит включения и падающий луч проходит через включение, порог лазерного разрушения стремительно падает до 1-2 ГВт/см² для $\lambda = 1064$ нм, 7 нс.

Твердость β -BaV₂O₄ по шкале Мооса равна 4.5, теплоемкость 0.49 ± 0.02 Дж/(г·град), теплопроводность при 300 К вдоль и перпендикулярно оси *c* – 1.64 ± 0.08 и 1.24 ± 0.06 Вт/(м·град), соответственно. Детальная информация о свойствах кристалла β -BaV₂O₄ приведена в справочниках (Гурзаян и др., 1991; Nikogosyan, 2005; Попов и др., 2011).

Таким образом, к основным достоинствам кристалла β -BaV₂O₄ относят широкий диапазон прозрачности; большое значение коэффициента нелинейной восприимчивости; большое двупреломление и низкую дисперсию в диапазоне от 204 до 1500 нм при комнатной температуре; хорошие физические и химические характеристики. Все эти свойства в сочетании с высоким порогом лазерного разрушения делают кристалл ВВО одним из наиболее востребованных *НО* кристаллов, в особенности, для генерации четвертой и пятой гармоник лазеров на неодиме и оптических параметрических генераторов и усилителей. Недостатками кристалла являются низкая угловая восприимчивость и большой угол сноса (см. таблицу 1.2_2), а также малое значение компонентов нелинейной восприимчивости вдоль оси *z*. Последнее не позволяет реализовывать не критичный фазовый синхронизм, так как при изменении угла фазового синхронизма от небольших углов до 90°, значение эффективной нелинейности падает до нуля.

1.3.5 Методы выращивания кристаллов β -BaB₂O₄

Метод выращивания кристаллов β -BaB₂O₄ из собственного переохлажденного расплава широкого распространения не получил. К преимуществам данного метода можно отнести высокие скорости роста (на порядок превышающие скорости выращивания кристаллов из высокотемпературных растворов) и отсутствие загрязнения растущего кристалла растворителем. Однако при выращивании из переохлажденного расплава процессы кристаллизации осуществляются в условиях высоких градиентов температур, что приводит к возникновению напряжений и последующему растрескиванию кристаллов. Сколь-либо качественные крупные кристаллы получить крайне сложно (Itoh et al., 1990; Kouta et al., 1991; Kozuki and Itoh, 1991).

Основным методом выращивания кристаллов β -BaB₂O₄ является метод выращивания на затравку, вводимую сверху из высокотемпературных растворов (TSSG – top-seeded solution growth, в русскоязычной литературе метод также называют *модифицированным методом Чохральского*). Возможны несколько вариантов проведения процесса. Если рост кристалла происходит при медленном охлаждении расплава без вытягивания затравки, реализуется метод Киропулоса. Как правило, рост кристаллов осуществляется в условиях непрерывного вращения и вытягивания растущего кристалла и одновременного снижения температуры. Отметим, что радиальные и осевые температурные градиенты являются важными параметрами, определяющими качество кристалла.

В работах (Kokh, 1998; Кох и др., 1999; Kokh, Kononova, 2000; Kokh et al., 2000) исследованы способы контактного и бесконтактного управления процессами теплопереноса при росте кристаллов. Разработан метод выращивания кристаллов β -BaB₂O₄ 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 симметрией третьего порядка L_3 (см. раздел 2.1.2, рис. 2.1_2–2.1_4).

Важнейшим этапом выращивания кристаллов из высокотемпературных растворов является изучение фазовых диаграмм соответствующих систем. Растворитель, прежде всего, должен обеспечивать протяженную температурную и/или концентрационную область первичной кристаллизации низкотемпературной

модификации β - BaB_2O_4 . Необходимо также, чтобы растворитель обладал малой летучестью и стабильными свойствами; взаимодействие с кристаллом и материалом тигля должно быть минимальным. В дальнейшем в соответствии с фазовой диаграммой системы осуществляют подбор ростовых параметров.

В качестве растворителей опробованы многочисленные соединения и их комбинации, такие как K_2O , $\text{K}_2\text{B}_2\text{O}_4$ (Wang and Huang, 1985), KF , LiF , MgF_2 (Быков и др., 1994), NaCl (Gualtieri and Chai, 1989; Huang and Liang, 1989; Быков и др., 1994), Na_2SO_4 , CaF_2 , SrO , SrB_2O_4 (Huang and Liang, 1989), BaCl_2 , $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4$ (Jiang et al., 1986), Li_2O (Jiang et al., 1986; Simonova et al., 2014), BaF_2 (Jiang et al., 1986; Каплун и др., 1991), NaF (Быков и др., 1994; Roth and Perlov, 1996; Chen Wei et al., 2003; Perlov et al., 2011), $\text{NaF-Na}_2\text{O}$ (Oseledchik et al., 1993), Na_2O (Huang and Liang, 1981; Cheng et al., 1988; Feigelson et al., 1989; Nikolov and Peshev, 1992, 1995; Luginets et al., 1996; Wang et al., 2000; Kokh et al., 2000; Tsvetkov and Tyurikov, 2001; Tsvetkov et al., 2002; Федоров и др., 2002a; Кох, 2002).

Все исследованные растворители имеют определенные недостатки. Система $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-BaCl}_2$ характеризуется быстрым пирогидролитом, который сопровождается выделением HCl (Jiang et al., 1986), $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-NaCl}$ – высокой летучестью (Huang and Liang, 1989; Быков и др., 1994). В системах $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4$, $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-CaF}_2$ происходят химические реакции $\text{BaB}_2\text{O}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{BaSO}_4 + \text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4$ и $3\text{BaB}_2\text{O}_4 + \text{CaF}_2 \rightarrow 2\text{BaB}_2\text{O}_4 \cdot \text{CaB}_2\text{O}_4 + \text{BaF}_2$, соответственно (Huang and Liang, 1989). В системах $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-SrO}$, $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-SrB}_2\text{O}_4$, вследствие близости ионных радиусов и свойств Ba^{2+} и Sr^{2+} , образуются твердые растворы $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{B}_2\text{O}_4$ ($x < 0.25$) (Huang and Liang, 1989). Система с MgF_2 не обеспечивает заметного уменьшения вязкости, имеет высокую склонность к стеклообразованию; при использовании KF наблюдаются значительные изменения параметров элементарной ячейки β - BaB_2O_4 , связанные, по-видимому, с изоморфным замещением ионов бария на калий (Быков и др., 1994). Системы $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-LiF}$ (Быков и др., 1994), $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-LiO}$ (Jiang et al., 1986; Simonova et al., 2014) характеризуются узкой областью первичной кристаллизации β - BaB_2O_4 .

Согласно литературным данным, разрез $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-NaBO}_2$ представляет определенный интерес. Система квазибинарна, температурный интервал кристаллизации β - BaB_2O_4 составляет около 100 °С. Из состава $\text{BaB}_2\text{O}_4:\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4 = 60:40$ (мол. %) получены частично прозрачные кристаллы (Jiang et al., 1986).

Данные по фазовым равновесиям в системе $BaB_2O_4-BaF_2$ противоречивы. В работе (Jiang et al., 1986) для отдельных составов определены температуры ликвидуса и спонтанной кристаллизации путем визуального наблюдения за поверхностью расплава. Температура эвтектики системы, определенная методом дифференциально-термического анализа, составила $752\text{ }^\circ\text{C}$, состав эвтектики не указан. Из состава $BaB_2O_4:BaF_2 = 55.6:44.4$ (мол. %) выращены крупные прозрачные кристаллы β - BaB_2O_4 . Температура кристаллизации для этого состава 890°C . В работе (Каплун и др., 1991) система $BaB_2O_4-BaF_2$ изучена с помощью вибрационного фазового и термического анализов. Было исследовано 12 образцов в интервале от 30 до 100 мол. % BaB_2O_4 . Полученные результаты представлены на рис. 1.3_6. Разрез эвтектического типа, координаты эвтектики – 43 мол. % BaF_2 , 57 мол. % BaB_2O_4 , температура эвтектики – $890\pm 5\text{ }^\circ\text{C}$, что почти на 140°C выше температуры, указанной в работе (Jiang et al., 1986). Также, на термограммах образцов отмечены тепловые эффекты при $770\pm 10\text{ }^\circ\text{C}$, происхождение которых авторы не комментируют. Интервал кристаллизации β - BaB_2O_4 очень узок и составляет по температуре $35\text{ }^\circ\text{C}$, а по концентрации 4 мол. %. Примечательно, что состав, используемый для выращивания кристаллов β - BaB_2O_4 в

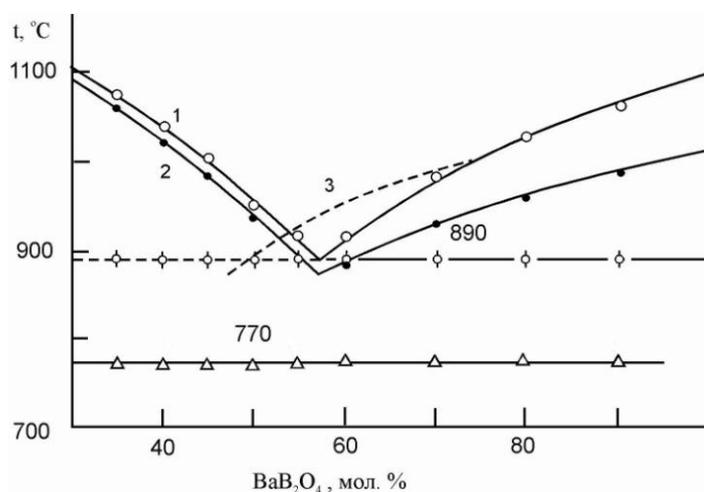


Рис. 1.3_6. Диаграмма состояния системы $BaF_2-BaB_2O_4$ (Каплун и др., 1991). 1- кривая ликвидуса, 2 - кривая начала кристаллизации, 3 – данные работы (Jiang et al., 1986). Эффекты при температуре $890\pm 5\text{ }^\circ\text{C}$ соответствуют неинвариантному эвтектическому равновесию. Происхождение эффектов при температуре $770\pm 10\text{ }^\circ\text{C}$ авторы работы (Каплун и др., 1991) не комментируют.

работе (Jiang et al., 1986), лежит в области первичной кристаллизации фторида бария. Авторами предприняты попытки выращивания кристаллов в системе $BaB_2O_4-BaF_2$

методами спонтанной кристаллизации и выращивания на затравку. Полученные кристаллы были низкого качества. В работе (Zhuang et al., 1996) сообщается о существовании в системе $\text{BaF}_2\text{--BaB}_2\text{O}_4$ промежуточного соединения BaBO_2F .

Наиболее используемыми растворителями для выращивания кристаллов $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ являются Na_2O и NaF . Впервые фазовые равновесия в системе $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{--Na}_2\text{O}$ исследованы методом ДТА в работе (Huang, Jiang, 1981), опубликованной на китайском языке. Согласно данным работы (Huang, Jiang, 1981) (рис. 1.3_7), в системе образуется соединение $\text{Na}_2\text{BaB}_2\text{O}_5$ ($\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{BaB}_2\text{O}_4$), конгруэнтно-плавящееся при 846°C ; температуры эвтектик – 755 и 573°C (цитируется по (Feigelson et al., 1989)). На основании данной фазовой диаграммы многие исследователи осуществляли подбор режимов выращивания кристаллов $\beta\text{-BBO}$. Отметим, что какие-либо кристаллохимические данные по соединению $\text{Na}_2\text{BaB}_2\text{O}_5$ в международной картотеке отсутствуют.

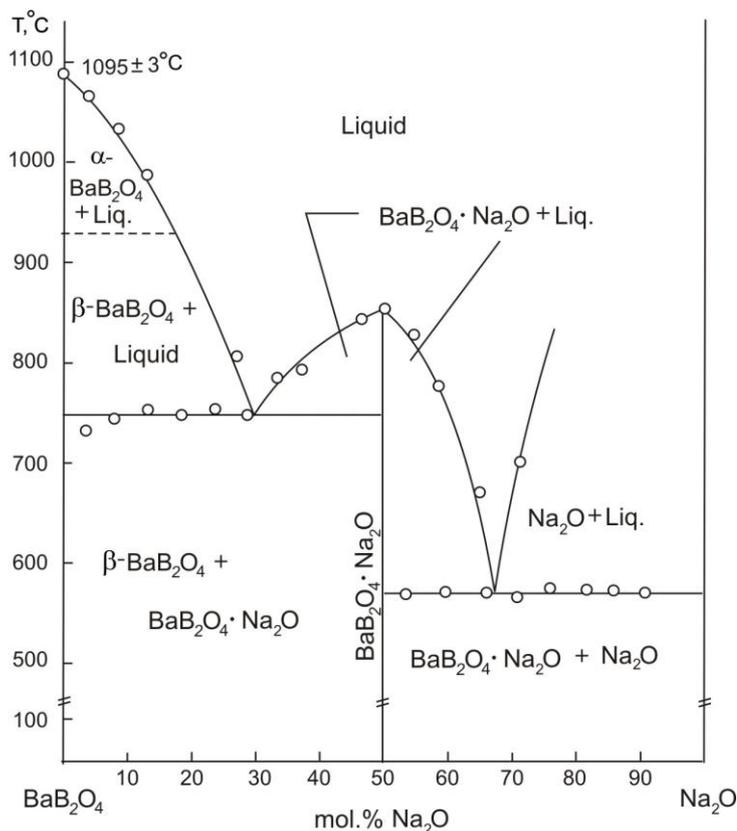


Рис. 1.3_7. Фазовые равновесия по разрезу $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{--Na}_2\text{O}$ согласно (Huang, Jiang, 1981).

В работе (Каплун и др., 1994) приведен другой вариант фазовой диаграммы системы $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{--Na}_2\text{O}$. Линия ликвидуса и положение эвтектики в области кристаллизации ВВО соответствует данным работы (Huang, Jiang, 1981), однако при

изучении области кристаллизации $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{BaB}_2\text{O}_4$ установлено, что это соединение плавится инконгруэнтно при $830\text{ }^\circ\text{C}$. При перитектической реакции образуется достаточно тугоплавкое соединение с температурой плавления выше $1300\text{ }^\circ\text{C}$; авторы работы предположили, что это $3\text{BaO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$, температура плавления которого $1383\text{ }^\circ\text{C}$. Аналогичная трактовка фазовых равновесий в системе $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{--Na}_2\text{O}$ приведена в работе (Тюриков и др., 2002).

Область первичной кристаллизации $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ в тройной системе $\text{BaO--B}_2\text{O}_3\text{--Na}_2\text{O}$ (рис. 1.3_8) детально изучена в работе (Nikolov, Peshev, 1992). На диаграмме авторы также выделяют область кристаллизации соединения $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{BaB}_2\text{O}_4$.

В работе (Bedson et al., 1994) исследована тройная диаграмма $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{--Na}_2\text{B}_2\text{O}_4\text{--Na}_2\text{O}\cdot\text{BaB}_2\text{O}_4$. Приведена дифрактограмма соединения $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{BaB}_2\text{O}_4$, определены параметры ячейки ($a = 9.561\text{ \AA}$, $b = 5.557\text{ \AA}$, $c = 6.179\text{ \AA}$, $\beta = 98.85^\circ$).

Противоречие между данными о фазовых равновесиях по разрезу $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{--Na}_2\text{O}$ было разрешено в работе (Федоров и др., 2002б). При исследовании разреза методами ДТА и визуально-политермического анализа (ВПА) установлено, что в области концентраций 30–50 мол. % Na_2O проявляются как сильные термические эффекты, приписанные в работе (Huang, Jiang, 1981) плавлению соединения $\text{Na}_2\text{BaB}_2\text{O}_5$, так и высокотемпературные эффекты, соответствующие равновесной кристаллизации

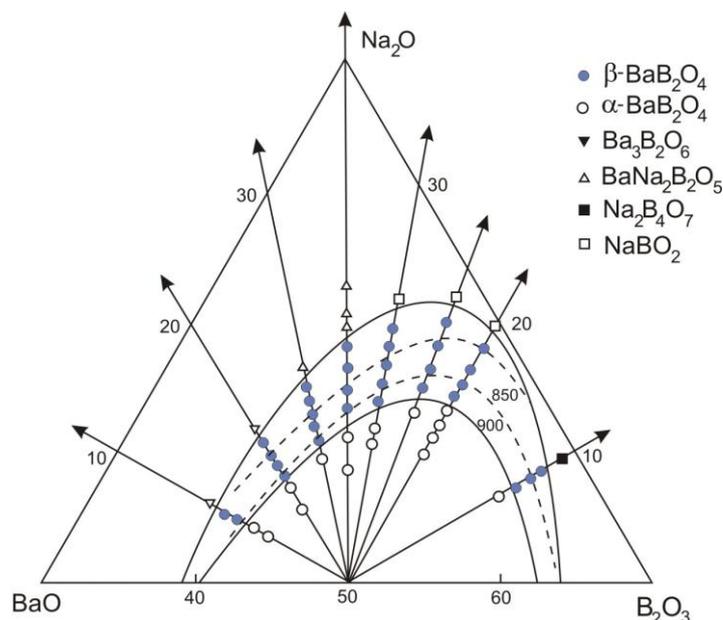


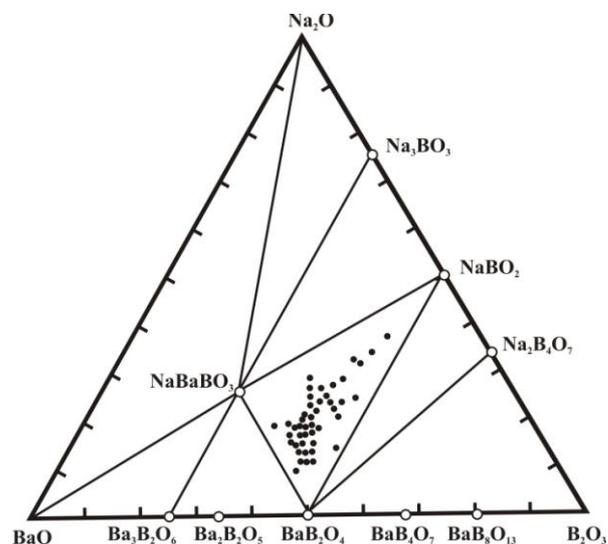
Рис. 1.3_8. Область первичной кристаллизации $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ в тройной системе $\text{BaO--B}_2\text{O}_3\text{--Na}_2\text{O}$ (Nikolov, Peshev, 1992).

(кривая ликвидуса). Высокотемпературные эффекты соответствуют данным работы (Каплун и др., 1994), однако, среднетемпературные эффекты, в отличие от данных Каплуна с соавторами (1994), зависят от концентрации, что невозможно в стабильном квазибинарном разрезе.

С помощью методов рентгеновской дифракции и комбинационного рассеяния света показано, что продуктом реакции BaB_2O_4 и Na_2O является ортоборат NaBaBO_3 (PDF 83–998, $C2/m$, $a = 9.561 \text{ \AA}$, $b = 5.557 \text{ \AA}$, $c = 6.179 \text{ \AA}$, $\beta = 98.85^\circ$), в структуре которого содержатся изолированные треугольники $[\text{BO}_3]^{3-}$, а соединения $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{BaB}_2\text{O}_4$ не существует. Монокристаллы NaBaBO_3 выращены путем спонтанной кристаллизации на платиновой петле из расплавов нескольких составов, в том числе из состава 62 мол. % BaB_2O_4 , 38 мол. % Na_2O (рис. 1.3_9а), расшифрована структура ($C2/m$, $a = 9.562(2) \text{ \AA}$, $b = 5.561(1) \text{ \AA}$, $c = 6.173(1) \text{ \AA}$, $\beta = 98.95(2)^\circ$, $Z = 4$, $R = 0.0272$) (Кононова и др., 2003). Методом рентгеноструктурного анализа показано, что их структура идентична установленной ранее для образца, полученного в работе (Tu, Kesler, 1995b) охлаждением стехиометрического расплава ($C2/m$, $a = 9.561(2) \text{ \AA}$, $b = 5.557(2) \text{ \AA}$, $c = 6.179(2) \text{ \AA}$, $\beta = 98.85(2)^\circ$, $Z = 4$, $R = 0.033$). Также отметим, что параметры соединения NaBaBO_3 весьма близки к параметрам (с точностью 0.2 %), определенным в работе (Bedson et al., 1994), приписанным соединению $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{BaB}_2\text{O}_4$. Соединение NaBaBO_3 плавится при 1270°C , быстро деградирует на воздухе, поглощая воду и углекислый газ.



а)



б)

Рис. 1.3_9. (а) Фотография выращенного поликристалла NaBaBO_3 (Кононова и др., 2003), (б) предполагаемая триангуляция системы $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}$. Точки – исследованные составы (Федоров и др., 2002).

В работе (Федоров и др., 2002б) изучена поверхность ликвидуса подсистемы $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{--NaBaVO}_3\text{--NaVO}_2$. Схема твердофазной триангуляции приведена на рис. 1.3_9б. Разрезы $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{--NaVO}_2$, $\text{NaBaVO}_3\text{--NaVO}_2$ носят эвтектический характер, координаты эвтектик: 28 мол. % BaO , 50 мол. % V_2O_3 , 22 мол. % Na_2O , 826 °С и 22 мол. % BaO , 39 мол. % V_2O_3 , 39 мол. % Na_2O , 830 °С. Авторы предполагают, что разрез $\text{NaBaVO}_3\text{--BaV}_2\text{O}_4$ также может быть эвтектическим, координаты эвтектики 50 мол. % BaO , 39 мол. % V_2O_3 , 11 мол. % Na_2O . Область первичной кристаллизации NaBaVO_3 прослеживается по морфологии первичных спонтанно образующихся кристаллов (изометрические индивиды), в отличие от удлинённых кристалликов (игл) BaV_2O_4 и NaVO_2 . Тройная эвтектика имеет место при температуре 750 °С и практически точно лежит на разрезе $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{--Na}_2\text{O}$, координаты эвтектики: 41 мол. % BaO , 41 мол. % V_2O_3 , 18 мол. % Na_2O (или 70 мол. % BaV_2O_4 , 30 мол. % Na_2O).

Вследствие того, что разрез $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{--Na}_2\text{O}$ проходит практически точно через тройную эвтектику в частной тройной системе $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{--NaBaVO}_3\text{--NaVO}_2$, левая часть разреза $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{--Na}_2\text{O}$ выглядит как бинарная система. Китайские исследователи не заметили слабых высокотемпературных эффектов и приняли эффект невариантной двойной эвтектики $L+\text{NaBaVO}_3+\text{NaVO}_2$ за плавление соединения, которому приписали состав $\text{BaV}_2\text{O}_4\cdot\text{Na}_2\text{O}$, а кривую совместной кристаллизации $\text{NaBaVO}_3+\text{NaVO}_2$ – за ликвидус.

Авторы работы (Федоров и др., 2002б) отмечают, что в ходе процесса выращивания $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$ из раствора в расплаве Na_2O происходит накопление натрия перед фронтом кристаллизации, что приводит к концентрационному переохлаждению, образованию ячеистой структуры и захвату включений. Подобное явление описано также в работах (Feigelson et al., 1989; Быков и др., 1994). Ячеистый нарост в нижней части кристалла представляет собой спонтанные кристаллы BaV_2O_4 , сцементированные сероватым веществом. Под микроскопом были удалены из непрозрачной «подошвы» кристаллики BaV_2O_4 для обогащения второй фазы. Рентгенофазовый анализ показал, что выделяющаяся фаза сероватого цвета – NaBaVO_3 .

Таким образом, составы разреза $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{--Na}_2\text{O}$, используемые для выращивания кристаллов BaV_2O_4 , являются многокомпонентными. Необходимы дальнейшие исследования системы $\text{BaO--V}_2\text{O}_3\text{--Na}_2\text{O}$ в области, обогащенной BaO , в частности, в концентрационном треугольнике $\text{Ba}_3\text{V}_2\text{O}_6\text{--NaBaVO}_3\text{--BaV}_2\text{O}_4$.

Основным преимуществом фторидных растворителей в сравнении с оксидными является снижение вязкости (Roth, Perlov, 1996). В работе (Oseledchik et al., 1993) методами рентгенофазового анализа и дифференциального термического анализа впервые исследована смешенная оксидно-фторидная система $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{--NaF--Na}_2\text{O}$. Результаты исследований представлены на рис. 1.3_10: область концентраций А соответствует области первичной кристаллизации $\alpha\text{-BVO}$, В – $\beta\text{-BVO}$ и С – новому соединению состава $\text{Ba}_2\text{V}_5\text{O}_9\text{F}$, изоморфного $\text{Ba}_2\text{V}_5\text{O}_9\text{Cl}$ ($P4_22_12$, PDF 23-815). Отметим, что какой-либо информации по соединению $\text{Ba}_2\text{V}_5\text{O}_9\text{F}$ в международной базе данных мы не обнаружили. Авторы работы делают вывод о меньшей вязкости фторсодержащих расплавов на основании уменьшения переохлаждения высокотемпературного раствора, прямых измерений вязкости проведено не было. Использование фторсодержащего растворителя позволило уменьшить количество включений растворителя в кристалле. Наилучший результат – свободный от включений и трещин кристалл диаметром 20 мм и высотой 18 мм – был выращен из состава 80 мол. % BaV_2O_4 , 20 мол. % ($\text{NaF+Na}_2\text{O}$, $\text{NaF:Na}_2\text{O} = 1:1$) модифицированным методом Чохральского со скоростью вытягивания 1.2-2.4 мм/сут, вращения – 4-9 об/мин, снижения температуры –1.2 град/сут.

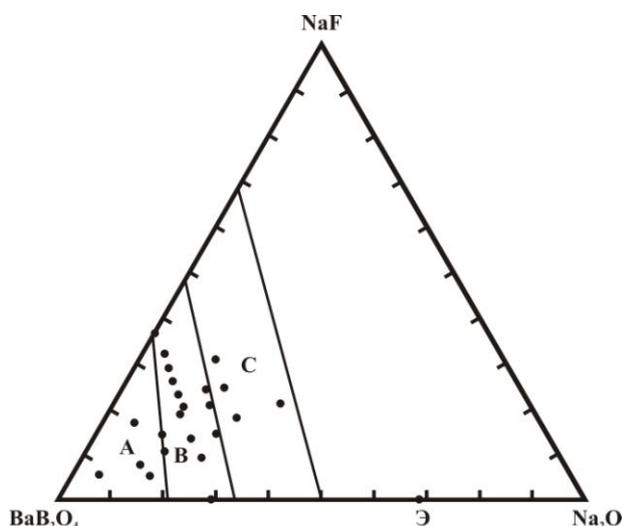


Рис. 1.3_10. Фазовая диаграмма $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{--Na}_2\text{O--NaF}$. А – область первичной кристаллизации $\alpha\text{-BVO}$, В – $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$, С – нового соединения $\text{Ba}_2\text{V}_5\text{O}_9\text{F}$. Точки – исследованные составы (Oseledchik et al., 1993).

Исследования данной системы продолжены в работе (Быков, Дозмаров, Мельников, 1994; Roth, Perlov, 1996).

Использованный авторами (Быков, Дозмаров, Мельников, 1994) метод – пробная кристаллизация в малых объемах расплава ($\sim 1 \text{ см}^3$). Температуру начала

кристаллизации оценивали по выпадению первых кристалликов на платиновой проволоке-зонде, помещенной в раствор и периодически извлекаемой по мере снижения температуры, скорость снижения составляла 50-100 °С. Состав кристаллов определяли методом рентгенофазового анализа.

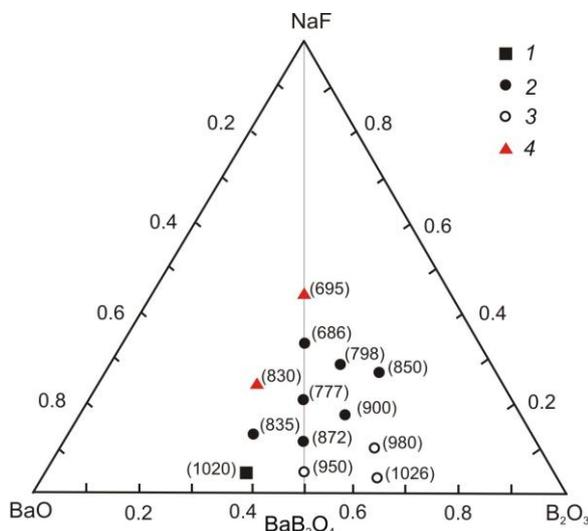


Рис. 1.3_11. Фазовая диаграмма BaO–B₂O₃–NaF. 1 – Ba₂B₂O₅, 2 – β-BaB₂O₄, 3 – α-BaB₂O₄, 4 – NaBaF₃ (Быков, Дозмаров, Мельников, 1994).

Полученные данные по системе BaO–B₂O₃–NaF приведены на рис. 1.3_11. В центральной части треугольника составов расположена довольно обширная область кристаллизации β-BaB₂O₄. При высоких концентрациях и температуре, превышающей температуру фазового перехода, кристаллизуется α-BaB₂O₄. При отклонении соотношения BaO:B₂O₃ от стехиометрии бората бария в сторону обогащения системы оксидом бария при высоких концентрациях кристаллизуется соединение Ba₂B₂O₅ (как будет показано ниже, соединения Ba₂B₂O₅, BaO:B₂O₃=2:1 не существует; правильный состав соответствует стехиометрии Ba₅B₄O₁₁, BaO:B₂O₃ = 2.5:1). При увеличении содержания фторида натрия кристаллизуется соединение NaBaF₃. Никаких данных по кристаллохимии данного соединения мы не обнаружили, однако в 2001 году был оформлен патент Oyama Yasunao (European Patent Bureau, 1130419, 2001.09.05) по синтезу и росту кристаллов данного соединения. Автор получал поликристаллический образец отжигом смеси NaF и BaF₂ при 900 °С. Поликристаллический порошок помещали в печь и выдерживали при 1000 °С под вакуумом. Затем, по-видимому, также под вакуумом выращивали кристалл на затравку. При прочтении патента возникает достаточно много вопросов по методике эксперимента. Также вызывает удивление тот факт, что кристалл с таким низким краем поглощения – 120 нм согласно данным Oyama Yasunao – мог остаться незамеченным. Существование соединения NaBaF₃ не

подтверждают и данные работы (Бухалова, Бережная, Бергман, 1961), согласно которым система $\text{NaF}-\text{BaF}_2$ является бинарной и не содержит промежуточных соединений, координаты эвтектики 64 мол. % NaF , 812 °С.

Roth, Perlov (1996) исследовали фазовые равновесия в системе $\text{BaB}_2\text{O}_4-\text{NaF}$ методами дифференциального термического анализа, визуального наблюдения за расплавом и рентгенофазового анализа. Экспериментально исследована температурная зависимость плотности, вязкости и летучести систем $\text{BaB}_2\text{O}_4-\text{NaF}$ и $\text{BaB}_2\text{O}_4-\text{Na}_2\text{O}$. Согласно данным работы (*Roth, Perlov, 1996*), разрез $\text{BaB}_2\text{O}_4-\text{NaF}$ является квазибинарным и не содержит каких-либо промежуточных фаз, что отличается от результатов (*Oseledchik et al., 1993; Быков, Дозмаров, Мельников, 1994*). Координаты эвтектики: 754°С, 39 мол. % BaB_2O_4 и 61 мол. % NaF . Плотность расплава изменяется от 3.45 г/см³ при 940 °С до 3.21 г/см³ при 780°С. Вязкость системы увеличивается от 86 сП при 940°С до 190 сП при 780°С, что на 15% ниже вязкости системы $\text{BaB}_2\text{O}_4-\text{Na}_2\text{O}$ в соответствующих ростовых интервалах температуры и мольных соотношений компонентов. Средняя летучесть системы $\text{BaB}_2\text{O}_4-\text{NaF}$ в диапазоне температур от 780 до 940°С составляет 5 мг/ч, что выше, чем в системе $\text{BaB}_2\text{O}_4-\text{Na}_2\text{O}$, однако негативного влияния на рост кристаллов это не оказывает. Существенным преимуществом растворителя NaF по сравнению с Na_2O является более пологий характер линии ликвидуса при практически равных теоретических температурных интервалах кристаллизации (от 925 до 754°С). Соответствующий концентрационный интервал в системе с NaF составляет от 69 до 39 мол. % BaB_2O_4 , что позволяет увеличить коэффициент выхода кристалла. Средний размер выращиваемых кристаллов составлял 45 мм в диаметре и 15 мм в высоту при использовании тиглей диаметром 60 мм. В более поздней работе (*Perlov et al., 2011*) авторы сообщают о выращивании кристаллов в системе $\text{BaB}_2\text{O}_4-\text{NaF}$ весом до 0.8 кг.

Следует упомянуть также работу китайских исследователей (*Chen Wei, 2003*), в которой сообщается о росте кристаллов $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ в системе $\text{BaB}_2\text{O}_4-\text{NaF}$. Ростовый состав соответствовал 66.5 мол. % BaB_2O_4 и 33.5 мол. % NaF . Кристаллы выращивали на затравку, вводимую сверху без вытягивания, скорость охлаждения в процессе роста составляла 0.05-0.1 К/ч, скорость вращения – 5-20 об/мин. Был выращен кристалл $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ 100 мм в диаметре, 40 мм высотой и массой 800 г, из которого был изготовлен очень небольшой в сравнении с указанными размерами кристалла оптический элемент, 21x14x8 мм, что вызывает определенные вопросы в отношении качества кристаллов.

Выводы к разделу 1.3

Получение крупных качественных кристаллов низкотемпературной модификации метабората бария β -BaB₂O₄ возможно лишь при кристаллизации из высокотемпературных растворов. Литературные данные по используемым растворителям носят отрывочный и, во многом, противоречивый характер. Используемые для выращивания кристаллов β -BaB₂O₄ системы не являются квазибинарными и химически стабильными, что негативно сказывается на качестве кристаллов. Систематический анализ литературных данных позволяет утверждать, что оптимальный по своим свойствам растворитель, обеспечивающий высокий коэффициент выхода и оптическое качество кристаллов, к настоящему моменту не найден. Все вышеизложенное обуславливает необходимость дальнейших исследований.

Мы предлагаем объединить основные растворители для выращивания кристаллов низкотемпературной модификации бората бария – Na₂O, NaF, BaF₂, NaBO₂ – в единую четверную взаимную систему Ba, Na, B // O, F. Комплексное исследование фазообразования в данной системе, направленное на оптимизацию состава растворителя и поиск новых оптических материалов, имеет как фундаментальное, так и прикладное значение.

Глава 2. Исследование фазовых равновесий в четверной взаимной системе Na, Ba, B // O, F

Диаграммы состава четверных взаимных систем из шести солей (пять ионов) A, B // X, Y, Z или A, B, C // X, Y, изображаются, по Йенеке (Jänecke, 1913), в виде тригональной призмы; она включает 6 однокомпонентных систем, 9 двойных, 2 тройных и 3 тройные взаимные системы. Они содержат, с точки зрения правила фаз, четыре независимых компонента, так как две остальные соли определяются количеством первых четырех солей (Бергман, Бухалова, 1956).

Политоп четверной взаимной системы Na, Ba, B // O, F изображен на рис. 2_1.

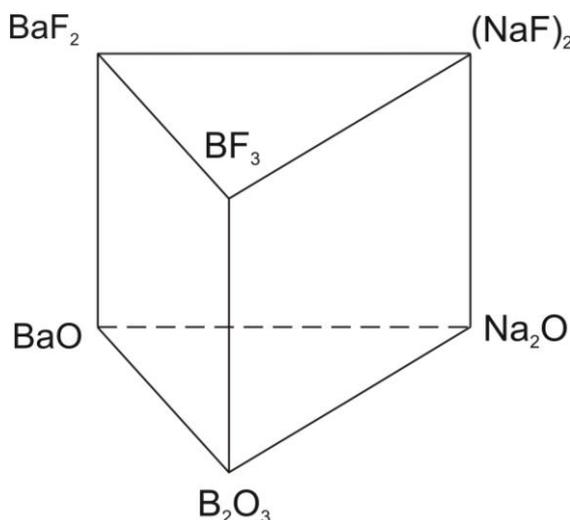


Рис. 2_1. Политоп четверной взаимной системы Na, Ba, B // O, F.

Одним из компонентов системы является трифторид бора BF_3 . В стандартных условиях BF_3 представляет собой бесцветный газ с удушливым запахом ($T_{\text{пл}} = -128^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}} = -101^\circ\text{C}$). При пропускании трифторида бора через раствор фторида натрия образуется тетрафторборат натрия $\text{Na}[\text{BF}_4]$ ($T_{\text{пл}} = 384^\circ\text{C}$) – синтетический аналог минерала *ферручита*, обнаруженного в возгонах фумарол. В настоящей работе мы рассматриваем равновесия в конденсированных средах, поэтому равновесия с участием трифторида бора нами не исследованы. Таким образом, область концентраций системы Na, Ba, B // O, F для наших исследований ограничена сечением $(\text{NaF})_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-BaF}_2$.

Исследование системы $(\text{NaF})_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-BaF}_2$ визуально-политермическим методом представлено в работе Никоновой (1967). Двойные системы изучены ранее. Система $(\text{NaF})_2\text{-BaF}_2$ является эвтектической с координатами 47 мол. % $(\text{NaF})_2$, 53 мол. % BaF_2 , 825°C (Бухалова, Бережная, Бергман, 1961). В системе $\text{BaF}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ обнаружено три

двойных соединения: $3\text{BaF}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, $2\text{BaF}_2 \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{BaF}_2 \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$; ветви кристаллизации соединений пересекаются в эвтектических точках: 52.5 мол. % B_2O_3 , 860°C и 67 мол. % B_2O_3 , 865°C (рис. 2_2а) (Беруль, Никонова, 1966). Система $(\text{NaF})_2\text{--B}_2\text{O}_3$ изучена Бергманом и Нагорным (1943) до 65 мол. % B_2O_3 . Дальнейшее добавление борного ангидрида приводит к образованию стекол. На ветви кристаллизации фтористого натрия имеется незначительный пологий участок, что авторы объясняют «некоторой склонностью к расслаиванию».

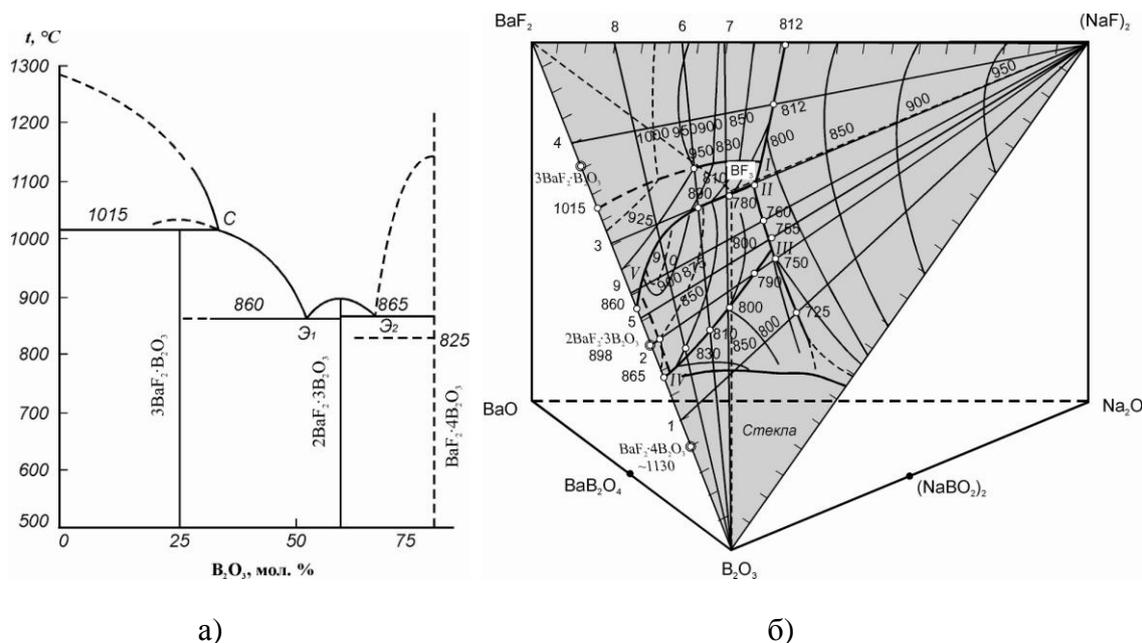


Рис. 2_2. (а) фазовая диаграмма системы $\text{BaF}_2\text{--B}_2\text{O}_3$ (данные работы Беруль, Никонова, 1966); (б) политоп четверной взаимной системы Na, Ba, B // O, F и сечение $(\text{NaF})_2\text{--B}_2\text{O}_3\text{--BaF}_2$; фазовые равновесия взяты по рисунку работы Никоновой (1967). Температуры указаны в градусах Цельсия.

В тройной системе $(\text{NaF})_2\text{--B}_2\text{O}_3\text{--BaF}_2$ в области составов, прилегающих к борному ангидриду, образуются некристаллизующиеся расплавы. Площадь области стеклования составляет около 11 %. В остальной части диаграммы найдено шесть полей первичной кристаллизации. В системе образуется тройное соединение неуставленного состава $n\text{BaF}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot q\text{NaF}$. Данные о температуре и характере плавления соединения отличались в различных сериях экспериментов. Согласно рис. 2.2б тройное соединение плавится с разложением при температуре около 925°C (Никонова, 1967). Отметим, что каких-либо данных по соединениям $3\text{BaF}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, $2\text{BaF}_2 \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{BaF}_2 \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ в рентгеновских базах обнаружить не удалось.

Как отмечалось выше, система Na, Ba, B // O, F объединяет основные растворители для выращивания кристаллов низкотемпературной модификации бората бария

β -BaV₂O₄. Наши усилия направлены, прежде всего, на исследование фазовых равновесий в области первичной кристаллизации этого соединения.

2.1 Методы исследования

2.1.1 Исследование фазовых равновесий

Для изучения фазовых равновесий использовали совокупность методов: твердофазный синтез, дифференциально-термический анализ (ДТА) образцов, предварительно приведенных в равновесие спеканием; определение полей первичной кристаллизации различных фаз методом спонтанной кристаллизации на платиновую петлю; рентгенофазовый анализ; *модифицированный* метод визуально-политермического анализа (ВПА) (Кононова, Кох, Федоров, 2004); комбинационное рассеяние света для установления строения бор-кислородных анионов; расшифровка кристаллических структур по данным рентгеновской дифракции.

В качестве исходных веществ использовали BaCO₃, H₃BO₃, Na₂CO₃, BaF₂ и NaF марки «ос.ч.». Предварительно из ортоборной кислоты H₃BO₃ получали метаборную кислоту HBO₂ прокаливанием в сушильном шкафу при 150 °С в течение 16-20 ч.

Твердофазный синтез проводили в платиновых тиглях с периодическим перетирированием образцов. Соотношение и количество компонентов соответствовало расчетному составу и весу конечного продукта 5 г. Для каждого образца экспериментально подбирали температуру и время отжига. Критерием полноты прохождения реакции являлось постоянство соотношений интенсивностей пиков после последовательных отжигов.

Методом *дифференциального термического анализа* исследовали образцы, предварительно синтезированные посредством твердофазного синтеза. Эксперименты проводили в платиновом тигле на воздухе и в атмосфере аргона с использованием дериватографа Q-1500D и термоанализатора Netzsch (TASC 414/3). Калибровку термодатчиков осуществляли по температурам плавления измельченных монокристаллов NaCl (800 °С) и LiF (845 °С). Масса навески составляла в различных экспериментах от 60 до 200 мг, скорость нагрева – 5 и 10 град/мин.

Термограммы образцов расшифровывали по методике, изложенной в работе (Федоров, Федоров, Дробот, 1986). Расшифровку термограмм *нонвариантных процессов* и калибровку по реперным веществам проводили по началу термических эффектов. Определяется это тем, что в процессе нагревания образца в

термографической ячейке тепло от нагревателя за счет конвекции и/или лучистого теплообмена 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 термодпары, отвечающая окончанию процесса T_2 , отличается от температуры начала процесса T_1 (рис. 2.1_1).

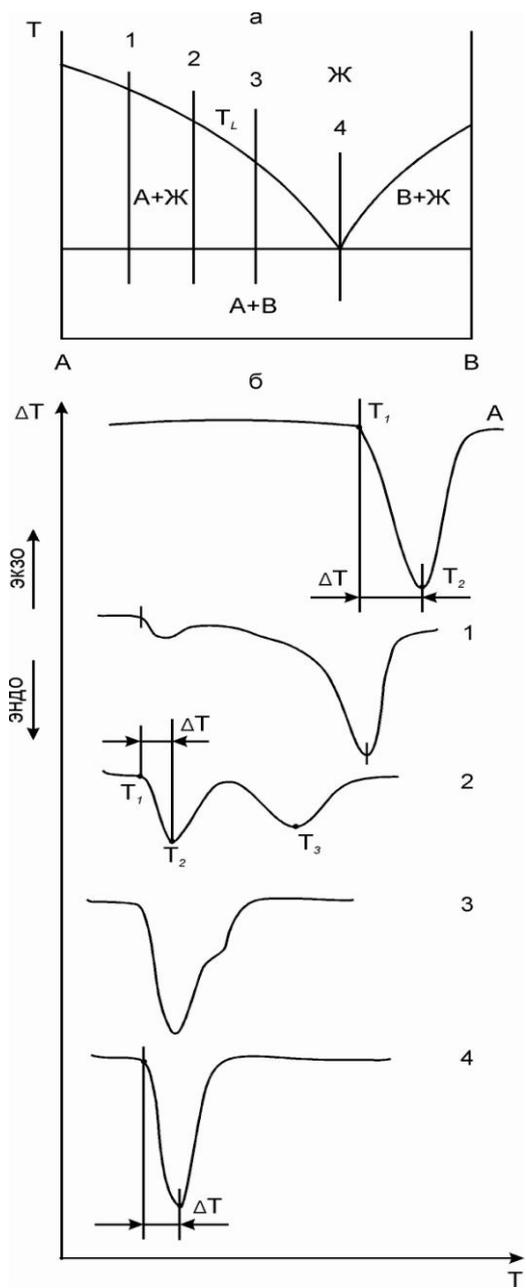


Рис. 2.1_1. T - x диаграмма эвтектического типа (а), кривые нагревания (б) и охлаждения (в) (Федоров, Федоров, Дробот, 1986).

Величина разности $\Delta T = T_2 - T_1$ при одной и той же геометрии ячейки зависит от скорости нагрева, массы навески и материала тигля.

Определение *температуры ликвидуса* представляет собой существенно более сложную задачу: эффекты, отвечающие ликвидусу, не имеют начала, точнее, их начало совпадает с эвтектикой. Кривой ликвидуса, т.е. началу выпадения кристаллов из расплава, отвечают начала термических эффектов на кривых охлаждения. Осложняющим обстоятельством является почти всегда имеющее место переохлаждение, которое может достигать 50–100 °С (эвтектики, как правило, переохлаждаются значительно меньше). Таким образом, начало термических эффектов на кривых охлаждения дает нижнюю оценку температур ликвидуса.

В настоящем исследовании температуру ликвидуса определяли из кривых нагревания с помощью следующего приема. Рассмотрим для определенности состав 2 на рис. 2.1_1. Из-за тепловой инерции образца процессы фазовых переходов в различных его точках кончаются не одновременно. Таким образом, при калибровке термодпары по началу нонвариантных эффектов, температура максимума эффекта, отвечающего моновариантному превращению T_3 , будет завышена. Для определения необходимой поправки пользовались разницей между началом T_1 и максимумом T_2 нонвариантного эффекта: $T_L = T_3 - \Delta T = T_3 - (T_2 - T_1)$.

Поправка ΔT несколько меняется с концентрацией, уменьшаясь при удалении от эвтектического состава. Возможная ошибка при этом составляет 3–5 °С (Федоров, Федоров, Дробот, 1986).

Модифицированный метод визуально-политермического анализа позволяет определять температуру начала кристаллизации в раствор-расплавах с заданным составом (Кононова, Кох, Федоров, 2004).

Собственно *визуально-политермический метод* определения температуры заключается в визуальном наблюдении появления первых спонтанных кристаллов, которые выделяются при медленном охлаждении после предварительного перегрева и перемешивания расплава для гомогенизации (Трунин, Петров, 1977). Этот способ отличается простотой исследования и высокой точностью определения температуры начала кристаллизации, однако, обладает недостатками и ограничениями в применении при исследовании непрозрачных и вязких сред. При работе с непрозрачными системами затруднена визуальная фиксация первых спонтанных кристаллов, которые могут выделяться на дне, у стенок тигля и т.д. При исследовании вязких систем,

склонных к переохлаждению, возможно получение неточных данных, так как фазовое равновесие в таких системах устанавливается крайне долго.

В *модифицированном методе ВПА* кристаллизацию осуществляют в центральной точке поверхности раствор-расплава со ступенчатым охлаждением по 10-5 °С. На каждой температурной ступени расплав выдерживают 1-2 ч и вводят затравочный материал в виде сколов кристаллов размером 0.5-1 мм в поперечнике; состав сколов соответствует кристаллизующей фазе. Введение затравочного материала при ступенчатом снижении температуры с уменьшением величины ступени при приближении к точке насыщения и выдержкой во времени позволяет эффективно снижать переохлаждение и с высокой точностью определять температуру начала кристаллизации в раствор-расплавах, фазовое равновесие в которых устанавливается в течение длительного времени.

В настоящей работе исследования модифицированным методом ВПА проводили в прецизионной нагревательной печи, обладающей высокой симметрией и стабильностью теплового поля (± 0.1 °С, Eurotherm 2604). Раствор-расплав в количестве 40 г готовили в платиновом тигле диаметром 40 мм через промежуточные стадии твердофазного синтеза. Скорость нагрева составляла 50 °С/час; максимальная температура нагрева зависела от состава изучаемого раствор-расплава и не превышала 950 °С. Готовый раствор-расплав перегревали и выдерживали несколько часов для гомогенизации. На каждой температурной ступени через центральное отверстие в крышке печи сбрасывали скол. Если происходило мгновенное расплавление скола температуру снижали на 10 °С и через 1-2 ч процедуру повторяли. При расплавлении в течение ~15-20 мин раствор-расплав охлаждали на 5 градусов. Температуру, при которой скол сохранялся на поверхности раствор-расплава без изменений в течение нескольких часов, принимали за температуру фазового равновесия. Точность метода – ± 5 °С.

Для осуществления *спонтанной кристаллизации* в центральную часть поверхности раствор-расплава при температуре фазового равновесия помещали платиновый стержень с петлей. С момента обнаружения спонтанных микрокристаллов охлаждение раствор-расплава проводили со скоростью 2 град/сут для их укрупнения в течение 5-10 сут. Платиновую петлю с выросшими кристаллами поднимали над поверхностью расплава и охлаждали со скоростью 15 град/час.

Спектры *комбинационного рассеяния* (КР) исследовали при комнатной температуре на спектрометре Spex-Ramalog-1403 в геометрии обратного рассеяния с возбуждением от аргонового лазера (длина волны 488 нм).

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометрах ДРОН-3 ($\text{CuK}\alpha$) и ARL 'XTRA ($\text{CuK}\alpha$, геометрия Брегга-Брентано).

Рентгеноструктурный анализ (РСА) – наиболее точный способ определения состава образующихся фаз. Характеристики эксперимента (марка дифрактометра, программные пакеты и т.д.) приведены ниже при описании структур соединений.

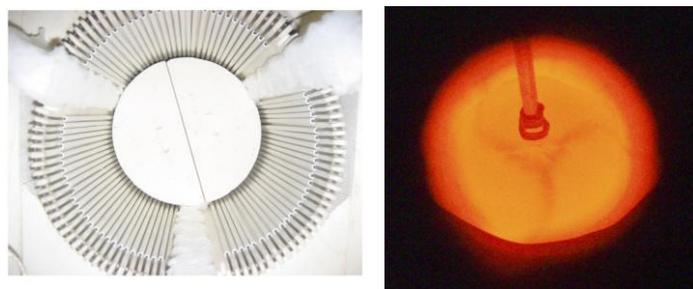
2.1.2 Выращивание кристаллов $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$

Кристаллы $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$ выращивают из высокотемпературных растворов при температуре ниже фазового перехода на затравку вводимую сверху (TSSG – top-seeded solution growth, в русскоязычной литературе данный метод называют также модифицированным методом Чохральского).

Выращивание крупных кристаллов $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$ в наиболее широко используемых растворителях на основе оксида натрия ограничено высокой вязкостью, затрудненным перемешиванием и, как следствие, проявлением эффекта концентрационного переохлаждения (Федоров, Кох, Конова, 2002). С 1998 года в лаборатории Роста кристаллов Института геологии и минералогии СО РАН развивается метод изменения симметрии и вращения теплового поля (HFRM – Heat Field Rotation Method), используемый при выращивании кристаллов методами Киропулоса, Чохральского (модифицированный), гидротермальным методом (Кох, 2002; Bekker et al., 2005). Суть предлагаемого метода заключается в создании неоднородных стационарных и циклически изменяющихся внешних тепловых полей, под воздействием которых осуществляется управление процессом конвективного теплопереноса и создается колебательный температурный режим в зоне роста кристалла. Разработанная конструкция печи и соответствующая система управления позволяют формировать стационарные и вращающиеся тепловые поля с различными амплитудно-частотными характеристиками.

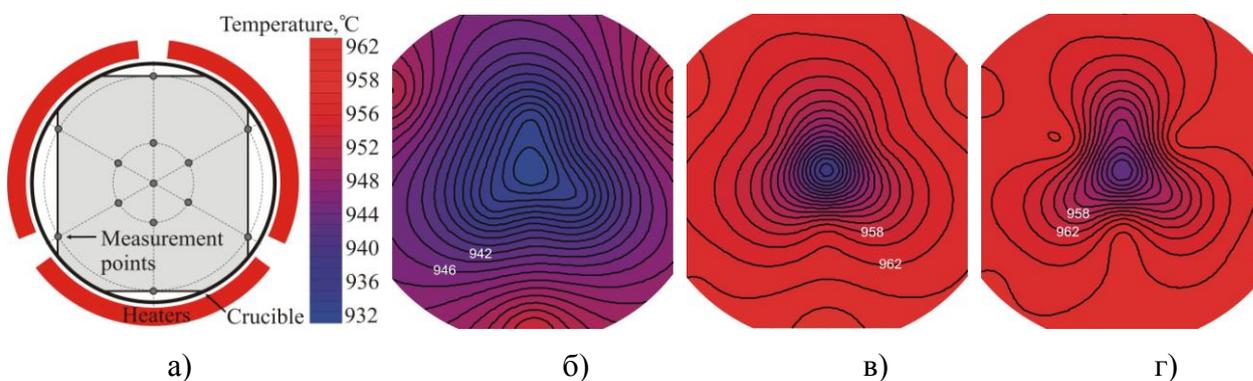
В работах (Kokh, Kononova, 2000; Kokh et al., 2000; Кох, 2002; Кох и др., 2005б; Kokh et al., 2005) показана эффективность выращивания кристаллов $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$ в тепловом поле, обладающем осью симметрии третьего порядка L_3 . В данном случае конвективная структура раствор-расплава разбивается на три ячейки со сквозной

циркуляцией вещества вдоль трех наиболее прогретых секторов. Выращивание кристаллов в стационарных и вращающихся тепловых полях третьего порядка позволило увеличить коэффициент выхода и улучшить качество кристаллов.



а) б)

Рис. 2.1_2. а) внешний вид нагревателей (вид сверху); б) конвективные потоки, наблюдаемые на поверхности высокотемпературного раствора через растущий кристалл β - BaV_2O_4 .



а) б) в) г)

Рис. 2.1_3. Схема измерения и цветовая шкала температуры (а); распределение температуры на поверхности высокотемпературного раствора (б) и в объеме раствора на расстоянии 5 и 20 мм от поверхности, соответственно (в, г).

Многолетний опыт экспериментальной работы по выращиванию кристаллов β - BaV_2O_4 позволяет утверждать, что для устойчивого роста качественных кристаллов необходимо добиться такого распределения температуры по вертикали, чтобы наиболее прогретые области находились в нижней части ростового тигля, а температура на поверхности раствор-расплава вблизи стенок тигля была бы выше температуры кристаллизации в центре тигля на протяжении всего ростового процесса. Для достижения данной цели разработана двухзонная нагревательная печь, состоящая из шести вертикальных нагревательных элементов (по три в каждой зоне), что позволяет реализовать требуемое распределение температуры. Нагреватели в верхней и нижней зонах имеют различную ширину, что способствует более эффективному воздействию на конвективный режим в объеме раствора-расплава. На поверхности раствор-расплава конвективные потоки формируют звезду из трех лучей, сходящихся в

центре тигля – холодной точке (рис. 2.1_2б); лучи звезды соответствуют промежуткам между нагревателями. Распределение температуры на поверхности и в объеме раствор-расплава иллюстрирует рис. 2.1_3 (Kokh, Bekker, Vlezko, Kokh, 2011).

Помимо теплового узла основными элементами ростовой установки являются программируемый коммутатор включения нагревателей, контроллеры шагового двигателя для вращения и вытягивания кристалла, весовой датчик (в ряде экспериментов). Коммутатор нагрузки позволяет подключать нагревательные элементы в заданной последовательности и изменять время подключения в широком диапазоне значений. Блок-схема управления установкой для выращивания кристаллов $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$ приведена на рис. 2.1_4. Отметим, что разработанная конструкция установки позволяет смещать положение холодной точки посредством изменения времени коммутации нагревательных элементов, что особенно важно на стадии затравления.

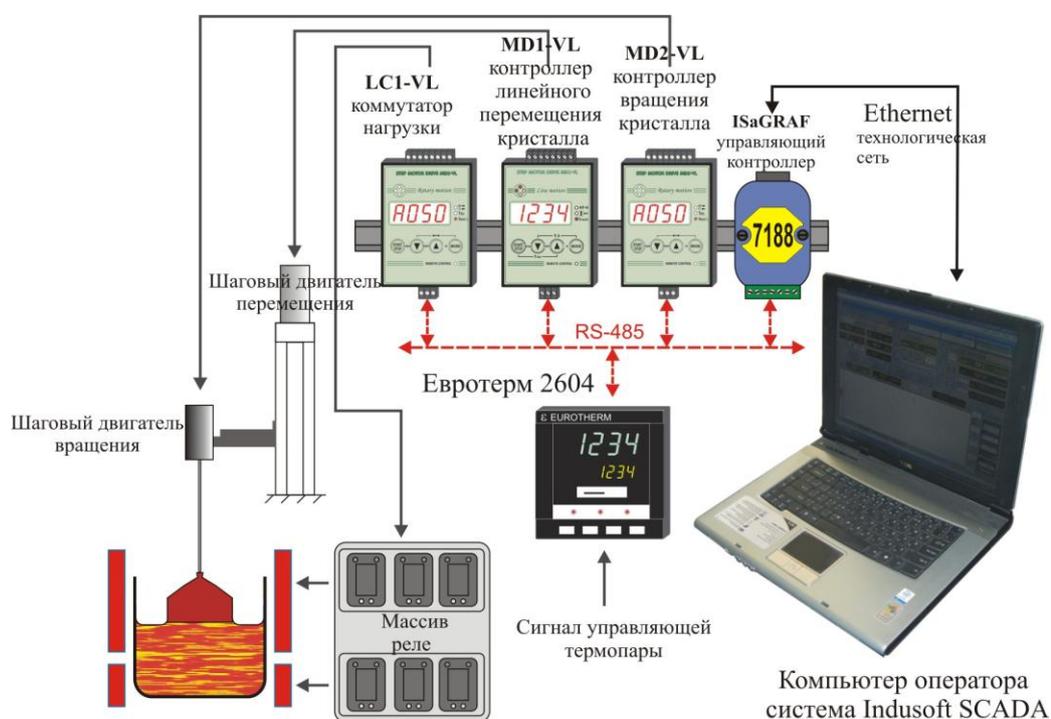


Рис. 2.1_4. Блок-схема управления установкой для выращивания кристаллов $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$.

Приготовление расплава осуществляли через стадию твердофазного синтеза по запатентованной методике (Кононова, Кох, 2002). Кристаллы выращивали в различных подсистемах четверной взаимной системы Na, Ba, V // O, F. Используемые составы для конкретных подсистем будут указаны ниже. Вес ростового раствор-расплава составлял от 0.7 до 2.2 кг.

Выращивание кристаллов производили на монокристаллическую затравку с сечением 5×5 мм, ориентированную вдоль оптической оси. После определения

равновесной температуры при касании затравкой в центре поверхности раствор-расплава производили ее разращивание с постоянным односторонним вращением 1 об/мин при изменении скоростей снижения температуры и вытягивания от 0.5 до 1.6 град/сут и от 0.43 до 0.19 мм/сут, соответственно. Режим снижения температуры и вытягивания кристалла подбирали индивидуально в зависимости от характера ликвидуса системы, а также особенностей теплового поля ростовой установки. Длительность ростового процесса в различных экспериментах варьировала в широких пределах и достигала 70 суток. По окончании ростового процесса кристалл поднимали над поверхностью раствор-расплава и охлаждали со скоростью 15 град/сут.

После проведения ростового цикла в расплав добавляли метаборат бария, полученный двустадийным синтезом из смеси карбоната бария и борной кислоты (Кононова, Кох, 2002). Вес синтезированного порошка соответствовал весу выросшего кристалла.

2.2 Тройная система BaO–B₂O₃–Na₂O

Тройная система BaO–B₂O₃–Na₂O лежит в основании тригональной призмы – политопа четверной взаимной системы Na, Ba, B // O, F. К особенностям системы относятся высокая вязкость и сильное переохлаждение расплавов, склонность к стеклообразованию, гигроскопичность и карбонатизация фаз, приводящие к деградации образцов при их хранении на воздухе.

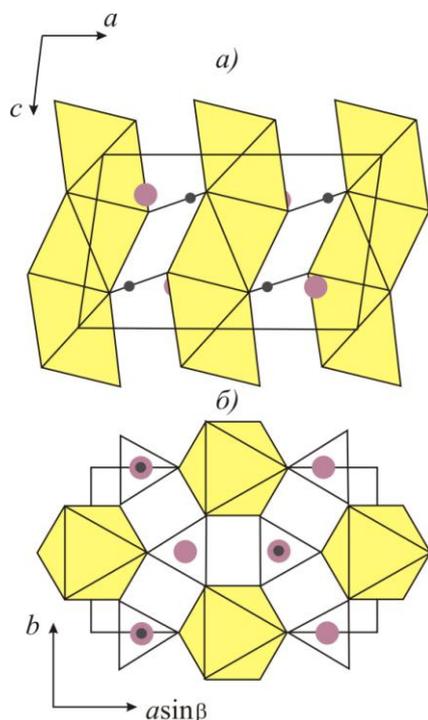


Рис. 2.2_1. Проекция структуры кристалла NaBaBO₃ вдоль направлений [010] (а) и [001] (б). Атомы бария показаны светло-фиолетовым цветом, бора – черным, октаэдрические полиэдры натрия – желтым (Кононова, Кох, Беккер и др., 2003).

Учитывая накопленные, в основном, противоречивые сведения (см. раздел 1.3), в работах (Федоров и др., 2002а; Федоров и др., 2002), дана новая интерпретация фазовых равновесий в тройной системе BaO–B₂O₃–Na₂O, основанная на существовании индивидуального соединения **NaBaVO₃**. Показано, что соединения Na₂BaB₂O₅ (BaB₂O₄·Na₂O), упоминаемого в ряде работ (Huang and Liang, 1981; Feigelson et al., 1989; Nikolov and Peshev, 1992; Каплун и др., 1994; Bedson et al., 1994) не существует. Выращены кристаллы соединения NaBaVO₃, расшифрована структура, которая оказалась идентичной описанной в (Tu and Keszler, 1995b). Полученные кристаллы содержали многочисленные включения, их существенным недостатком являлась стремительная деградация на воздухе, по-видимому, за счет взаимодействия с влагой и CO₂.

Основой структуры NaBaVO₃ (*C2/m*, *a* = 9.562(2) Å, *b* = 5.561(1) Å, *c* = 6.173(1) Å, *β* = 98.95(2)°, *Z* = 4) являются колонки гранносочлененных NaO₆-октаэдров. Октаэдры объединены в каркас плоскими (BO₃)-треугольниками, а в полостях каркаса расположены крупные катионы Ba²⁺, координированные девятью атомами кислорода (Кононова, Кох, Беккер и др., 2003) (рис. 2.2_1).

Детальное исследование системы BaO–B₂O₃–Na₂O в области обогащенной оксидом бария привело к открытию двух новых соединений: **NaBa₄(BO₃)₃** (PDF 01-073-4248) и **Ba₅(BO₃)₂(B₂O₅)** (PDF 01-075-5108) (рис. 2.2_2) (Кох, Кононова, Беккер и др., 2004; Кох, Кононова, Беккер и др., 2005а; Фурманова и др., 2006).

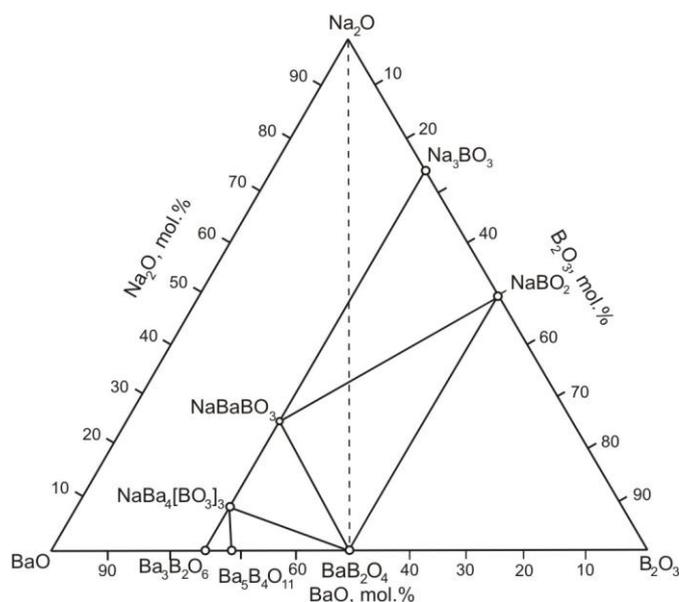


Рис. 2.2_2. Схема твердофазной триангуляции системы BaO–Na₂O–B₂O₃.

2.2.1 Соединение NaBa₄(BO₃)₃

При исследовании спонтанной кристаллизации в концентрационном треугольнике BaV₂O₄–NaBaVO₃–Ba₃V₂O₆ из расплава состава 54 мол. % BaO, 35 мол. % V₂O₅, 11 мол. % Na₂O выращены монокристаллические образцы новой фазы, температура начала кристаллизации 980 °С. Для рентгеноструктурного исследования использовали сферический образец диаметром 0.48 мм, полученный абразивной обкаткой монокристалла. Определена пространственная группа *Ia3d*. Прямым методом по программе AREN (Андрианов, 1987) найдены координаты атомов Ba, затем последовательными приближениями разностных синтезов электронной плотности выявлены атомы Na, O и V. Полученный структурный мотив отвечает формуле NaBa₄(BO₃)₃. Отдельные кристаллографические характеристики и детали эксперимента приведены в таблице 2.2_1. Структура уточнена методом наименьших квадратов по программе JANA-2000 (Petricek, Dusek, 2000) в анизотропном приближении; введена поправка на поглощение образца, учтена экстинкция по Беккеру-Коппенсу (Becker, Coppens, 1974). Координаты и тепловые параметры атомов приведены в таблице 2.2_2.

Таблица 2.2_1. Кристаллографические данные NaBa₄(BO₃)₃ и характеристики эксперимента.

Химическая формула	NaBa ₄ (BO ₃) ₃
M, г/моль	748.68
Сингония, пр.гр., Z	кубическая, <i>Ia3d</i> (#230), 16
<i>a</i> , Å	15.783(4)
<i>V</i> , Å ³	3931.8(92)
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	5.059
Излучение, λ , Å	MoK α , 0.71073
μ , см ⁻¹	15.884
T, К	290
Форма образца	сферическая
<i>r</i> , мм	0.48
μ , мм ⁻¹	15.884
<i>F</i> (000)	5152
Дифрактометр	Enraf-Nonius CAD-4
Тип сканирования	ω
θ_{max} , град	33
Область <i>hkl</i>	$0 \leq h \leq 24, 0 \leq k \leq 24, 0 \leq l \leq 24$
Число отражений: измеренных/ независимых (<i>N</i> ₁)/ с $I > 3\sigma(I)$ (<i>N</i> ₂)	2894/1240/606
Метод уточнения	полноматричный МНК по F^2
Весовая схема	$w=1/(\sigma^2(F) + 0.0004F^2)$

Число параметров	28
Учет экстинкции	по Беккеру-Коппенсу
R -фактор ($I > 3\sigma(I)$)	$R_1 = 0.035$; $wR_2 = 0.052$
R -фактор (по всем данным)	$R_1 = 0.0669$; $wR_2 = 0.0544$
Программы	AREN, JANA-2000

Таблица 2.2_2. Координаты и тепловые параметры ($U_{\text{экв}}$, \AA^2) атомов в структуре $\text{NaBa}_4(\text{VO}_3)_3$.

Атом	Позиция	x	y	z	$U_{\text{экв}}$
Ba(1)	48f	-0.00249(1)	0	0.25	0.00535(8)
Ba(2)	16a	0	0	0	0.0159(10)
Na	16b	0.875	0.875	0.875	0.0051(2)
O(1)	96h	0.37251(8)	0.37098(8)	0.22676(9)	0.0095(4)
O(2)	48g	0.625	0.16928(9)	0.08072(9)	0.0251(6)
B	48g	0.625	0.1082(2)	0.1418(2)	0.0034(5)

В основе структуры $\text{NaBa}_4(\text{VO}_3)_3$ лежит примитивная кубическая подрешетка с периодом $a/4$, сложенная атомами Ba (рис. 2.2_3). В структуре существуют две кристаллографически различные позиции бария Ba(1) и Ba(2), координированные, соответственно, восемью ($6\text{O}(1)2\text{O}(2)$, полиэдр – двухшапочная тригональная призма) и шестью ($6\text{O}(1)$, полиэдр – тригональная антипризма) атомами кислорода. Расстояния Ba(2)-O(1) составляют 2.742(1) \AA , среднее расстояние Ba(1)-O вследствие разницы координационных чисел заметно больше 2.804 \AA (2.654-2.913 \AA). Соотношение Ba(1) и Ba(2) в структуре равно 3:1.

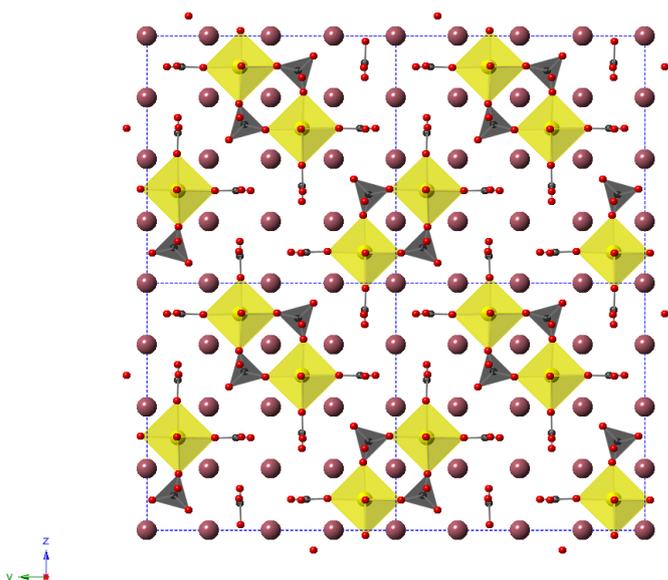


Рис. 2.2_3. Проекция структуры $\text{NaBa}_4(\text{VO}_3)_3$ перпендикулярно оси x . Атомы бария, натрия, бора и кислорода показаны светло-фиолетовым, желтым, черным и красным цветом, соответственно. (NaO_6) -октаэдры и (VO_3) -треугольники показаны желтым и черным цветом, соответственно.

В примитивной подрешетке можно выделить кубические полости двух типов: 1) полости, центрированные натрием; 2) полости, в которых находятся треугольники VO_3^{3-} . Na^+ имеет шестерную (октаэдрическую) координацию, кислороды O(1), координирующие натрий, центрируют грани куба. Расстояния $\text{NaO}(1)$ равны 2.341(1) Å, углы O-Na-O – 87.46-93.12°. Плоскости VO_3^{3-} -треугольников перпендикулярны координатным направлениям ячейки, два кислорода VO_3^{3-} -треугольника O(1) центрируют две соседние грани куба, третий кислород O(2) принадлежит диагональному сечению куба. Анионы VO_3^{3-} плоские, но имеют форму не вполне правильных треугольников: длины связей В–O(1) и В–O(2) равны 1.381(3) Å x2 и 1.364(3) Å, углы O(1)-В-O(1) и O(1)-В-O(2) равны 117.6(2) ° и 121.2 °, соответственно. Соотношение полостей первого и второго типа – 1:3.

В таблице 2.2_3 приведены условия и результаты твердофазного синтеза в системе $\text{Ba}_3\text{B}_2\text{O}_6$ – NaBaVO_3 . При уменьшении содержания $\text{Ba}_3\text{B}_2\text{O}_6$ температура синтеза и время, необходимое для достижения фазового равновесия, уменьшались. Результаты исследования системы методом ДТА (Netzsch, 50 мг, 10 град/мин) представлены на рис. 2.2_4.

Таблица 2.2_3. Результаты твердофазного синтеза образцов в системе $\text{Ba}_3\text{B}_2\text{O}_6$ – NaBaVO_3 .

Состав исходных образцов, мол. %	Условия синтеза		РФА
	t, °C	Время, сут	
75 BaO–25 B ₂ O ₃	650	3	Ba ₃ B ₂ O ₆
	700	3	
	800	1	
72.5 BaO – 25 B ₂ O ₃ –2.5 BaF ₂	650	3	Ba ₃ B ₂ O ₆ + NaBa ₄ (BO ₃) ₃
	700	3	
	800	1	
67 BaO – 25 B ₂ O ₃ –8 BaF ₂	650	1	NaBa ₄ (BO ₃) ₃
	700	3	
64 BaO – 25 B ₂ O ₃ –11 BaF ₂	650	1	NaBa ₄ (BO ₃) ₃ + NaBaVO ₃
	700	3	
62.5 BaO – 25 B ₂ O ₃ –12.5 BaF ₂	650	1	NaBa ₄ (BO ₃) ₃ + NaBaVO ₃
	700	3	
58 BaO – 25 B ₂ O ₃ –17 BaF ₂	650	1	NaBaVO ₃ + NaBa ₄ (BO ₃) ₃
	700	3	
50 BaO – 25 B ₂ O ₃ – 25 BaF ₂	650	1	NaBaVO ₃
	700	3	

Согласно полученным данным, система $\text{Ba}_3\text{B}_2\text{O}_6\text{--NaBaVO}_3$ является стабильной: образующееся соединение $\text{NaBa}_4(\text{BO}_3)_3$ (8.(3) мол. % Na_2O) инконгруэнтно плавится при температуре 1260 °С, температура эвтектики между $\text{NaBa}_4(\text{BO}_3)_3$ и NaBaVO_3 составляет 1215 °С. Соединение NaBaVO_3 (25 мол. % Na_2O) плавится конгруэнтно при температуре 1270 °С.

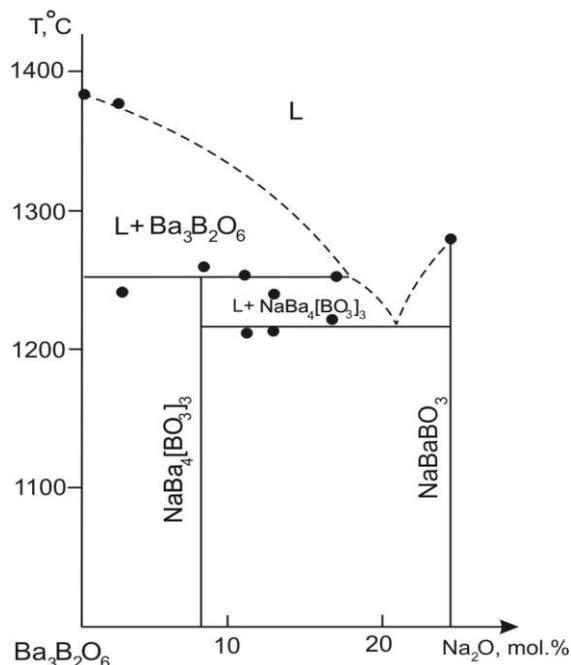


Рис. 2.2_4. Фазовые равновесия в системе $\text{Ba}_3\text{B}_2\text{O}_6\text{--NaBaVO}_3$. Экспериментальные точки получены методом ДТА.

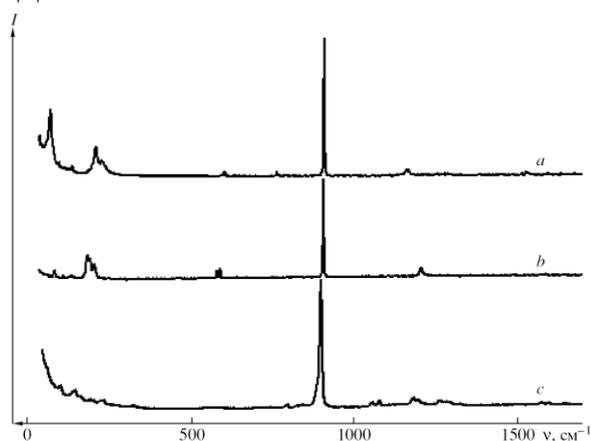


Рис. 2.2_5. Спектры комбинационного рассеяния $\text{NaBa}_4(\text{BO}_3)_3$ (а), NaBaVO_3 (б), Na_3VO_3 (с) (спектрометр Spex-Ramalog-1403, длина волны возбуждения 488 нм).

На рис. 2.2_5 приведены спектры комбинационного рассеяния света соединений $\text{NaBa}_4(\text{BO}_3)_3$ (а), NaBaVO_3 (б) и Na_3VO_3 (в), подтверждающие присутствие ортоборатных анионных групп в структуре.

2.2.2 Соединение $Ba_5(BO_3)_2(B_2O_5)$

В ходе исследования фазообразования в системе $BaO-B_2O_3-Na_2O$ мы неоднократно наблюдали первичную кристаллизацию фазы, рентгенограмма которой была близка к соединению $Ba_2B_2O_5$, описанному в работе (Hübner, 1969). Однако температура кристаллизации в некоторых случаях существенно превышала $920\text{ }^\circ\text{C}$ – верхний температурный предел существования $Ba_2B_2O_5$ по данным (Hübner, 1969).

Методом спонтанной кристаллизации на платиновую петлю из состава 57.5 мол. % BaO , 35 мол. % B_2O_3 , 7.5 мол. % Na_2O были выращены кристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа; температура начала кристаллизации – $970\text{ }^\circ\text{C}$.

Таблица 2.2_4. Кристаллографические данные $Ba_5(BO_3)_2(B_2O_5)$ и характеристики эксперимента (Фурманова и др., 2006).

Химическая формула	$Ba_5(BO_3)_2(B_2O_5)$
M, г/моль	905.9
Сингония, пр.гр., Z	ромбическая, $P2_12_12_1$ (#19), 12
a, Å	9.590(2)
b, Å	16.659(3)
c, Å	22.919(6)
V, Å ³	3661.4(14)
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	4.929
Излучение, λ , Å	0.71073
μ , см ⁻¹	15.94
T, K	290
Форма образца	сферическая
r, мм	0.13
F(000)	4546
Дифрактометр	Enraf-Nonius CAD-4
Температура, K	293
Тип сканирования	ω
θ_{max} , град	30
Область hkl	$-13 \leq h \leq 0, 0 \leq k \leq 23, 0 \leq l \leq 32$
Число отражений: измеренных/независимых/с $I > 3\sigma(I)$	5835/5645/4092
Число уточняемых параметров	317
$(\Delta/\sigma)_{\text{max}}$	0.0072
$R(F)_{\text{набл.}}/R(F)_{\text{полн.}}$	0.0436/0.0718
$wR(F^2)$	0.0565
$\Delta\rho_{\text{min}}/\Delta\rho_{\text{max}}$	-4.28/3.33
Программа уточнения	JANA-2000

Для проведения рентгеноструктурного исследования из бесцветных монокристаллов неправильной формы путем абразивной обкатки был получен

сферический образец. Поскольку кристаллы обладали гигроскопичностью, образец покрывали шеллаком. Интенсивности дифракционных отражений удалось измерить только в одном октанте обратного пространства из-за заметного разложения кристалла несмотря на защиту шеллаком. Структура уточнена в анизотропном приближении для атомов Ва и изотропном для легких атомов до $R = 0.0436$. Кристаллографические данные и характеристики эксперимента приведены в таблице 2.2_4.

Основу структуры составляют гексагональные сетки атомов Ва, перпендикулярные оси c и отдалённые друг от друга на $1/6$ трансляции (при этом атомы бария немного смещены относительно идеализированных узлов сетки – рис. 2.2_6а). Гексагональные кольца сеток располагаются друг под другом, образуя каналы (рис. 2.2_6б). В каждом сегменте канала располагаются три дополнительных атома бария, образующих две полости в виде тригональной призмы и одну более крупную полость (рис. 2.2_6в). В полостях первого типа располагаются VO_3 -анионы, координация которых дополняется до трёхшапочной призмы атомами бария второго типа из соседних сегментов. В крупной полости располагается группа B_2O_5 . Содержимое выше- и нижележащих сегментов развёрнуто на $1/6$ относительно сегмента текущего.

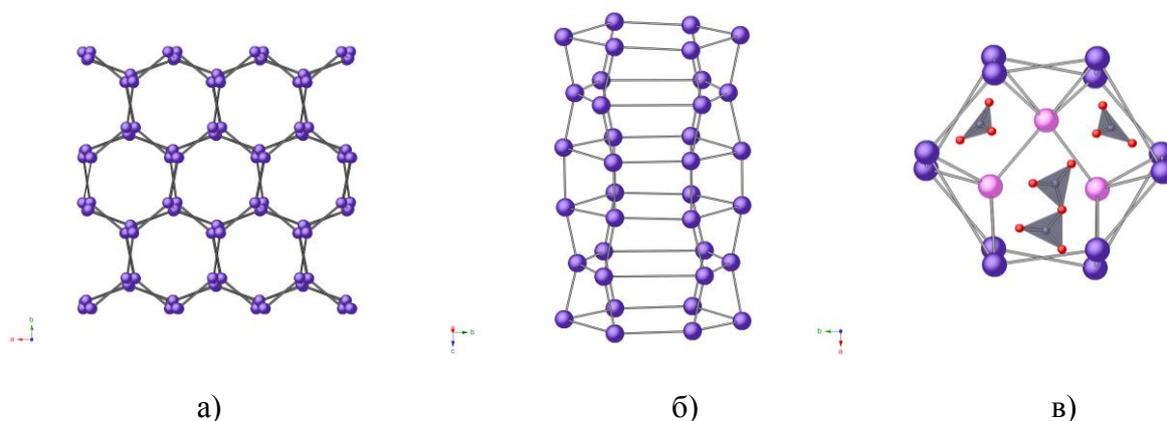


Рис. 2.2_6. Проекция структуры $\text{Ba}_5(\text{VO}_3)_2(\text{B}_2\text{O}_5)$. Атомы Ва показаны фиолетовым и розовым цветом, атомы О и VO_3 -треугольники – красным и серым цветом, соответственно.

Большое количество в структуре атомов бария и недостаточное качество экспериментальных данных не позволили локализовать легкие атомы с высокой точностью (погрешности в определении расстояний В-О 0.02-0.03 Å), однако средние значения межатомных расстояний и углов позволяют выявить некоторые характерные особенности строения боратных анионов. В VO_3 -анионах среднее значение длин связей В-О равно 1.37 Å при разбросе 1.34-1.43 Å, что характерно для бора в треугольной

координации и близко к найденному в Na, Ва-боратах: 1.375 Å в $\text{NaBa}_4(\text{VO}_3)_3$ (Кох, Кононова, Беккер и др., 2004) и 1.379 Å в NaBaVO_3 по данным (Кононова, Кох, Беккер и др., 2003) и 1.382 Å по данным (Tu and Keszler, 1995b).

В "бабочках" V_2O_5 расстояния В-О до концевых атомов О укорочены в среднем до 1.34 Å (разброс 1.30-1.36 Å), а до мостиковых удлинены до 1.47 Å (разброс 1.44-1.52 Å). Эта тенденция характерна и для других структур с анионом $[\text{V}_2\text{O}_5]^{4-}$, например, в минерале *суаните* $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_5$ (Guo et al., 1995) соответствующие значения равны 1.352 и 1.426 Å, в $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_5$ (Ji et al., 1993) 1.357 и 1.422 Å, в *Мг-курчатовите* CaMgV_2O_5 (Якубович и др., 1976) 1.362 и 1.422 Å. "Бабочки" в $\text{Ba}_5(\text{VO}_3)_2(\text{V}_2\text{O}_5)$ существенно неплоские – средний угол между плоскостями VO_3 -треугольников 46°; средний угол при мостиковом атоме $\langle\text{V}-\text{O}-\text{V}\rangle$ 132.9°. В упомянутых выше структурах $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_5$, $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_5$, CaMgV_2O_5 эти величины варьируют в широких пределах: углы между плоскостями треугольников соответственно равны 15°, 13.5° и 44.5°; углы при мостиковых атомах кислорода – $\langle\text{V}-\text{O}-\text{V}\rangle$ 135.1°, 138.2° и 120.6°.

Сочетание в одном кристалле анионов $[\text{VO}_3]^{3-}$ и $[\text{V}_2\text{O}_5]^{4-}$ является редким, ранее было обнаружено в соединениях $\text{Sr}_2\text{Sc}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$ ($\text{Sr}_2\text{Sc}_2(\text{VO}_3)_2\text{V}_2\text{O}_5$) и $\text{Ba}_2\text{Sc}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$ ($\text{Ba}_2\text{Sc}_2(\text{VO}_3)_2\text{V}_2\text{O}_5$) (Thompson et al., 1991).

2.2.3 Фазовые равновесия в системе ВаО– V_2O_3 – Na_2O

Двухкомпонентные системы. Система ВаО– V_2O_3 . Участок фазовой диаграммы ВаО– V_2O_3 в области концентраций от 50 до 80 мол. % ВаО исследован методом ДТА (рис. 2.2_7а), отдельные термограммы представлены на рис. 2.2_7б. Установлено, что в системе в указанном интервале концентраций образуются соединения BaV_2O_4 (температура плавления 1100 °С), $\text{Ba}_5(\text{VO}_3)_2(\text{V}_2\text{O}_5)$ (плавится по перитектической реакции при 1170 ± 10 °С), $\text{Ba}_3\text{V}_2\text{O}_6$ (конгруэнтно плавится при 1390 ± 10 °С), $\text{Ba}_4\text{V}_2\text{O}_7$ (разлагается в твердом состоянии при 1190 ± 10 °С). Температуры эвтектик 905 ± 10 °С и 1365 ± 10 °С, соответственно. Полученные температуры фазовых равновесий соответствуют данным (Levin, McMurdie, 1949; Levin, Ugrinic, 1953). Соединение состава $2\text{BaO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3$ ($\text{Ba}_2\text{V}_2\text{O}_5$) на построенной нами фазовой диаграмме не обнаружено. Большая часть линий на рентгенограмме, приписанной в (Hübner, 1969) соединению $\text{Ba}_2\text{V}_2\text{O}_5$, соответствует рентгенограмме соединения $2.5\text{BaO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3$ ($\text{Ba}_5\text{V}_4\text{O}_{11}$). Кроме того, имеются линии, отвечающие β - BaV_2O_4 . Из нашего опыта следует, что при твердофазном синтезе $\text{Ba}_5\text{V}_4\text{O}_{11}$ избавиться от примеси β - BaV_2O_4 очень трудно.

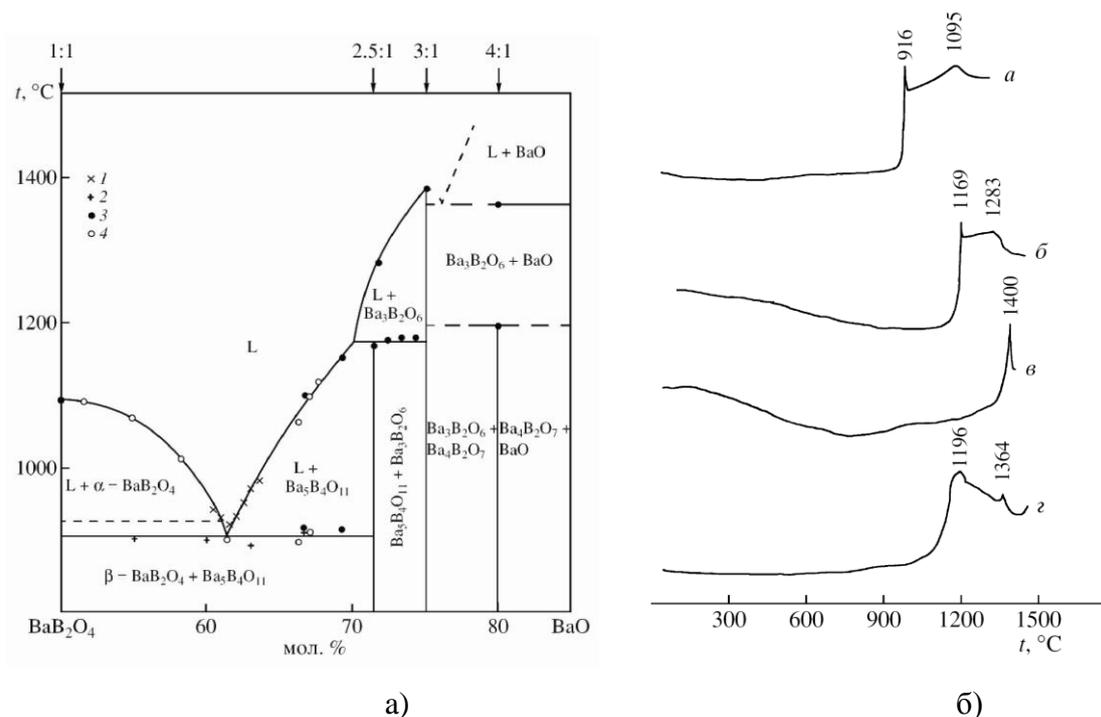


Рис. 2.2_7. (а) фазовая диаграмма системы BaO–BaV₂O₄. 1 – данные ВПА; 2 – данные ДТА (дериватограф); 3 – данные ДТА (термоанализатор Netzsch); 4 – данные (Levin, McMurdie, 1949); (б) термограммы некоторых образцов, снятые на термоанализаторе Netzsch: а – 66.7 мол. BaO %, б – Ba₅V₄O₁₁, в – Ba₃V₂O₆; г – Ba₄V₂O₇.

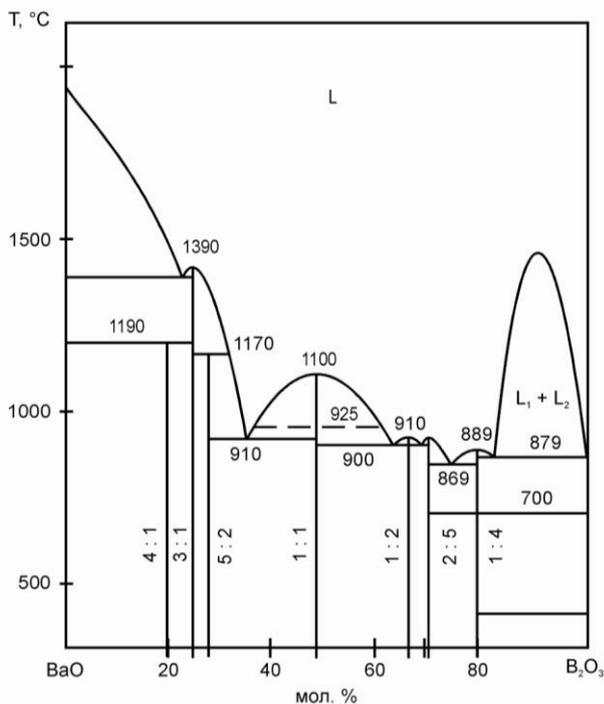


Рис. 2.2_8. Фазовые равновесия в системе BaO–B₂O₃.

Определенные нами температуры ликвидуса совпадают с прецизионными данными (Meshalkin, Karlun, 2005; Мешалкин, 2005). Однако мы полагаем, что в указанных

работах неправильно определен состав фазы, первично кристаллизующейся из расплава в интервале концентраций 34-39 мол. % B_2O_3 . Термические эффекты, соответствующие постулируемой в (Meshalkin, Kaplun, 2005; Мешалкин, 2005) температуре перитектического плавления $Ba_2B_2O_5$ при 1123 °С в наших исследованиях не наблюдались.

Фазовая диаграмма системы $BaO-B_2O_3$, построенная с учетом результатов проведенных исследований и литературных данных (см. раздел.1.3.1, таблица 1.5), представлена на рис. 2.2_8. Полученная диаграмма с заменой соединения 2:1 на 2.5:1 требует коррекции схем триангуляции соответствующих тройных систем, например, $BaO-B_2O_3-Al_2O_3$, $BaO-B_2O_3-Y_2O_3$ (Li et al., 2004).

Система $Na_2O-B_2O_3$. В природных боратах натрия стоит на третьем месте по распространенности из катионов вслед за кальцием и магнием; синтетические и природные бораты натрия применяются для изготовления стекол и керамик. По этим причинам система $Na_2O-B_2O_3$ изучена достаточно полно. Детальный обзор исследований данной системы с описанием кристаллических структур образующихся соединений приведен в монографии (Бубнова, Филатов, 2008).

Впервые фазовую диаграмму системы $Na_2O-B_2O_3$ изучали G. W. Morey, H.E. Merwin (1936). В области концентраций от 50 до 90 мас. % Na_2O выделены четыре соединения: $Na_2O \cdot B_2O_3$, $Na_2O \cdot 2B_2O_3$, $Na_2O \cdot 3B_2O_3$, $Na_2O \cdot 4B_2O_3$. Затем в 1968 г. диаграмма была уточнена в (Milman, Bouaziz, 1968). В интервале от 50 до 90 мол. % Na_2O авторы отмечают уже восемь соединений: $Na_2O \cdot B_2O_3$, $2Na_2O \cdot 3B_2O_3$, $Na_2O \cdot 2B_2O_3$, $2Na_2O \cdot 5B_2O_3$, $Na_2O \cdot 3B_2O_3$, $Na_2O \cdot 4B_2O_3$, $Na_2O \cdot 5B_2O_3$, $Na_2O \cdot 9B_2O_3$. На рис. 2.2_9 представлена диаграмма, опубликованная в 1975 году в справочнике Гмелина (Gmelin Handbuch, 1975), согласно которой в системе образуются 12 соединений (не считая полиморфных модификаций). В (Polykova, 2000) вместо соединения $2Na_2O \cdot 5B_2O_3$ приведено соединение $3Na_2O \cdot 7B_2O_3$. В (Каплун, Мешалкин, 2003) в части системы от 48 до 84 мол. % B_2O_3 выделено семь соединений: $Na_2O \cdot B_2O_3$, $2Na_2O \cdot 3B_2O_3$, $Na_2O \cdot 2B_2O_3$, $2Na_2O \cdot 5B_2O_3$, $Na_2O \cdot 3B_2O_3$, $Na_2O \cdot 4B_2O_3$, $Na_2O \cdot 5B_2O_3$, из них соединения 1:1, 1:2, 1:3 и 1:4 и 1:5 плавилась конгруэнтно.

В основном различие между приводимыми в литературе диаграммами заключается в характере плавления соединений $Na_2O \cdot 3B_2O_3$, $Na_2O \cdot 2B_2O_3$, $2Na_2O \cdot 3B_2O_3$; спорным является существование соединений $Na_2O \cdot 5B_2O_3$, $Na_2O \cdot 9B_2O_3$, $2Na_2O \cdot 3B_2O_3$; неоднозначно определяется стехиометрия соединения $2Na_2O \cdot 5B_2O_3$ (или $3Na_2O \cdot 7B_2O_3$)

и количество полиморфных модификаций $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ (Бубнова, Филатов, 2008). Из 18 упоминаемых в различных источниках кристаллических фаз структурно охарактеризованы 11: Na_3BO_3 , $\text{Na}_4\text{B}_2\text{O}_5$, NaBO_2 , α - и γ - $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $\text{Na}_6\text{B}_{13}\text{O}_{22.5}$, $\text{Na}_3\text{B}_7\text{O}_{12}$, α - и β - NaB_3O_5 , α - и β - $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$, отдельные характеристики безводных боратов натрия приведены в таблице 2.2_5.

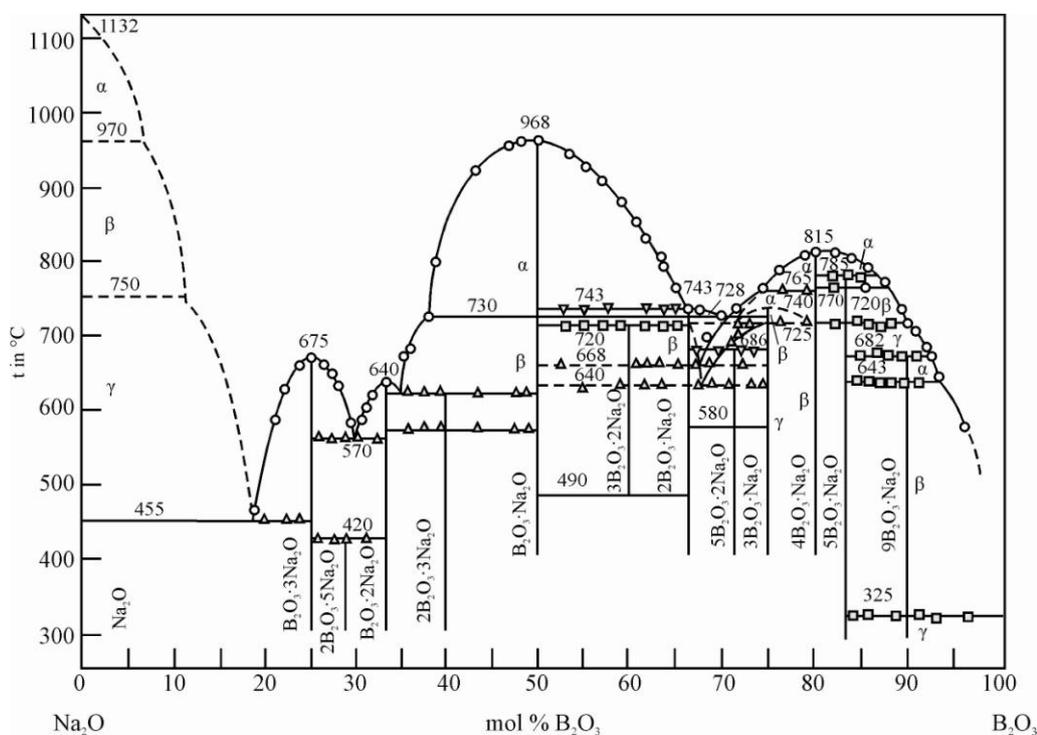


Рис. 2.2_9. Фазовые равновесия в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$ (Gmelin Hadbuch, 1975).

Отметим, что вследствие высокой вязкости, в области, обогащенной оксидом бора, основными методами исследования являются твердофазный синтез, отжиг, закалка и кристаллизация из стекла, подвергнутого термообработке. Для системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$ характерно наличие многочисленных метастабильных равновесий.

Таблица 2.2_5. Отдельные характеристики безводных боратов натрия.

Соединение	Сингония, пр. группа	Примечания	Температура плавления ($T_{пл}$), фазового перехода ($T_{фп}$)
$3\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ (Na_3BO_3)	ромб. с. $P2_1/c$	ортоборат; изолированные $[\text{BO}_3]^{3-}$ треугольники (König, Норре, 1977)	675 °С, конгруэнтное плавление
$5\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$	—	разлагается в твердом состоянии при 420 °С на	

(Na ₁₀ B ₄ O ₁₁)		3:1 и 2:1	
2Na ₂ O·B ₂ O ₃ (Na ₄ B ₂ O ₅)	мон. с. <i>C2/c</i>	пироборат; изолированные группы [B ₂ O ₅] ⁴⁻ (König, Hoppe, Jansen, 1979)	640 °С, конгруэнтное плавление
3Na ₂ O·2B ₂ O ₃ (Na ₆ B ₄ O ₉)	—	разлагается в твердом состоянии при 575 °С на 2:1 и 1:1	
Na ₂ O·B ₂ O ₃ (NaBO ₂)	триг. с. <i>R$\bar{3}$c</i>	структурная формула Na ₃ [B ₃ O ₆]; изолированные триборатные кольца [B ₃ O ₆] ³⁻ (Marezio, Plettinger, Zachariasen, 1963)	968 °С, конгруэнтное плавление
2Na ₂ O·3B ₂ O ₃ ?	—	разлагается в твердом состоянии при 720 °С	
Na ₂ O·2B ₂ O ₃ α -Na ₂ B ₄ O ₇ γ -Na ₂ B ₄ O ₇	трикл.с. <i>P$\bar{1}$</i> <i>P$\bar{1}$</i>	стаб. модификация (Krogh-Мое, 1974b) метастаб. модификация (Канищева и др., 2004)	743 °С, конгруэнтное плавление
6Na ₂ O·13B ₂ O ₃ (Na ₆ B ₁₃ O _{22.5})	ромб.с. <i>Iba2</i>	каркасная структура, состоящая из двух пентаборатных групп (Penin, Touboul, Nowogrocki, 2005)	747 °С (?)
3Na ₂ O·7B ₂ O ₃	трикл.с. <i>P$\bar{1}$</i>	соединение указано в ряде работ как 2Na ₂ O·5B ₂ O ₃ ; каркас сложен триборатными группами [B ₃ O ₈] ⁷⁻ (Penin, Touboul, Nowogrocki, 2005); разлагается в твердом состоянии при 686°С	
Na ₂ O·3B ₂ O ₃ β -NaB ₃ O ₅ α -NaB ₃ O ₅	мон.с. <i>P2₁/c</i>	стабильная модификация предполагаемая высокотемпературная модификация (Krogh-Мое, 1974с)	725±10°С, инконгруэнтное плавление (Бубнова, Филатов, 2008)
Na ₂ O·4B ₂ O ₃ α -Na ₂ B ₈ O ₁₃ β -Na ₂ B ₈ O ₁₃	мон.с. <i>P2₁/c</i>	стабильная модификация (Human et al., 1967) метастабильная модификация (Penin, Touboul, Nowogrocki, 2002)	815 °С, конгруэнтное плавление
Na ₂ O·5B ₂ O ₃ ? Na ₂ O·9B ₂ O ₃ ?	—	авторам (Бубнова, Филатов, 2008) не удалось синтезировать образцы указанной стехиометрии	

Тройная система BaO–B₂O₃–Na₂O. К настоящему моменту достоверно известно о существовании в системе BaO–B₂O₃–Na₂O четырех тройных соединений: NaBaBO₃

(Tu, Keszler, 1995b; Кононова, Кох, Беккер и др., 2003); NaBaV₉O₁₅ (Penin et al., 2001); NaBa₄(VO₃)₃ (Кох, Кононова, Беккер и др., 2004); NaBaV₅O₉ (Yu et al., 2014). Все соединения охарактеризованы методами рентгеноструктурного анализа (таблица 2.2_6).

Соединения NaBaV₅O₉, *P2₁/c* (Na₂O·2BaO·5B₂O₃) (Yu et al., 2014) и NaBaV₉O₁₅, *R3c* (Na₂O·2BaO·9B₂O₃) (Penin et al., 2001) характеризуются высоким содержанием бора. Вырастить кристаллы данных соединений в системе BaO–B₂O₃–Na₂O крайне сложно вследствие склонности расплавов к стеклованию. Так, с целью получения кристаллов NaBaV₅O₉ авторы (Yu et al., 2014) вводили в систему оксид свинца. Авторы (Penin et al., 2001) для получения образцов NaBaV₉O₁₅, пригодных для рентгеноструктурного анализа использовали следующую методику: начиная от температуры 1100 °С ступенчато снижали температуру на 50 °С со скоростью 0.1 °С/мин и выдерживали расплав на каждой температурной ступени в течение 10 часов, что позволило получить при 850 °С мелкие прозрачные кристаллы.

Таблица 2.2_6. Тройные соединения системы BaO–B₂O₃–Na₂O.

Химическая формула	Состав, мол. %	Сингония, пр.гр., <i>Z</i>	Ссылка
NaBaVO ₃	50BaO–25B ₂ O ₃ –25Na ₂ O	мон.с., <i>C2/m</i> , 4	(Tu, Keszler, 1995; Кононова, Кох, Беккер и др., 2003)
NaBaV ₉ O ₁₅	16.7BaO–75B ₂ O ₃ –8.3Na ₂ O	триг.с., <i>R3c</i> , 6	(Penin, Seguin, Touboul et al., 2001)
NaBa ₄ (VO ₃) ₃	66.7BaO–25B ₂ O ₃ –8.3Na ₂ O	куб.с., <i>Ia3d</i> , 16	(Кох, Кононова, Беккер и др., 2004)
NaBaV ₅ O ₉	25BaO–62.5B ₂ O ₃ –12.5Na ₂ O	мон.с., <i>P2₁/c</i> , 4	(Yu, Pan, Wu et al., 2014)

Область концентраций с высоким содержанием B₂O₃ вследствие высокой вязкости расплавов и склонности к стеклованию не представляет интереса для выращивания кристаллов β-BaB₂O₄ и детально нами не исследована. Также нами не исследована область концентраций с высоким содержанием оксидов натрия и бария, что связано с высокими температурами плавления расплавов и интенсивным корродирующим действием на платиновые тигли.

Для уточнения областей первичной кристаллизации бората бария и новых соединений NaBaVO₃, NaBa₄(VO₃)₃ и Ba₅V₄O₁₁ проведена серия экспериментов модифицированным методом ВПА с последующей кристаллизацией на платиновую

петлю (таблица 2.2_7), что позволило определить области первичной кристаллизации соединений (рис. 2.2_10).

Методами ДТА и модифицированным ВПА исследованы разрезы BaV_2O_4 – NaBaVO_3 и BaV_2O_4 – $3\text{BaO}\cdot 2\text{V}_2\text{O}_3\cdot 2\text{Na}_2\text{O}$, обозначенные на рис. 2.2_10 I и II, соответственно. Установлено, что разрез I, BaV_2O_4 – NaBaVO_3 является квазибинарным лишь в твердом состоянии и пересекает области первичной кристаллизации двух соединений $\text{Ba}_5\text{V}_4\text{O}_{11}$ и $\text{NaBa}_4(\text{VO}_3)_3$. При этом в системе существует достаточно протяженная (от 24 до 42 мол. % NaBaVO_3) область первичной кристаллизации β - BaV_2O_4 .

Таблица 2.2_7. Исследование системы BaO – V_2O_3 – Na_2O модифицированным методом ВПА с последующей кристаллизацией.

Состав, мол. %			Температура начала кристаллизации, °C	Состав закристаллизованной фазы
BaO	V ₂ O ₃	Na ₂ O		
48.7	33.8	17.5	970	NaBaVO ₃
47.5	35	17.5	930	NaBaVO ₃
45	36	19	940	NaBaVO ₃
38	38	24	880	NaBaVO ₃
54	35	11	980	NaBa ₄ (VO ₃) ₃
50	36.5	13.5	900	NaBa ₄ (VO ₃) ₃
50	33.8	16.2	965	NaBa ₄ (VO ₃) ₃
47.5	37.5	15	830	NaBa ₄ (VO ₃) ₃
53	37	10	920	Ba ₅ V ₄ O ₁₁
58.5	37.5	4	910	Ba ₅ V ₄ O ₁₁
57	37	6	960	Ba ₅ V ₄ O ₁₁
57.5	35	7.5	970	Ba ₅ V ₄ O ₁₁
63.3	36.7	–	985	Ba ₅ V ₄ O ₁₁
48.7	37.7	13.6	820	Ba ₅ V ₄ O ₁₁

Сравнительный анализ различных растворителей и качества выращенных кристаллов β -BVO будет представлен в Главе 3. Составы на разрезе II, BaV_2O_4 – $3\text{BaO}\cdot 2\text{V}_2\text{O}_3\cdot 2\text{Na}_2\text{O}$ в твердом состоянии представляют собой смесь трех фаз: BaV_2O_4 , NaBaVO_3 и NaVO_2 . Разрез II пересекает область первичной кристаллизации $\text{NaBa}_4(\text{VO}_3)_3$. На линии ликвидуса разрезов фиксируются соответствующие изломы (рис. 2.2_11). Определенное нами поле первичной кристаллизации бората бария с высокой точностью совпадает с данными работы (Nikolov, Peshev, 1992).

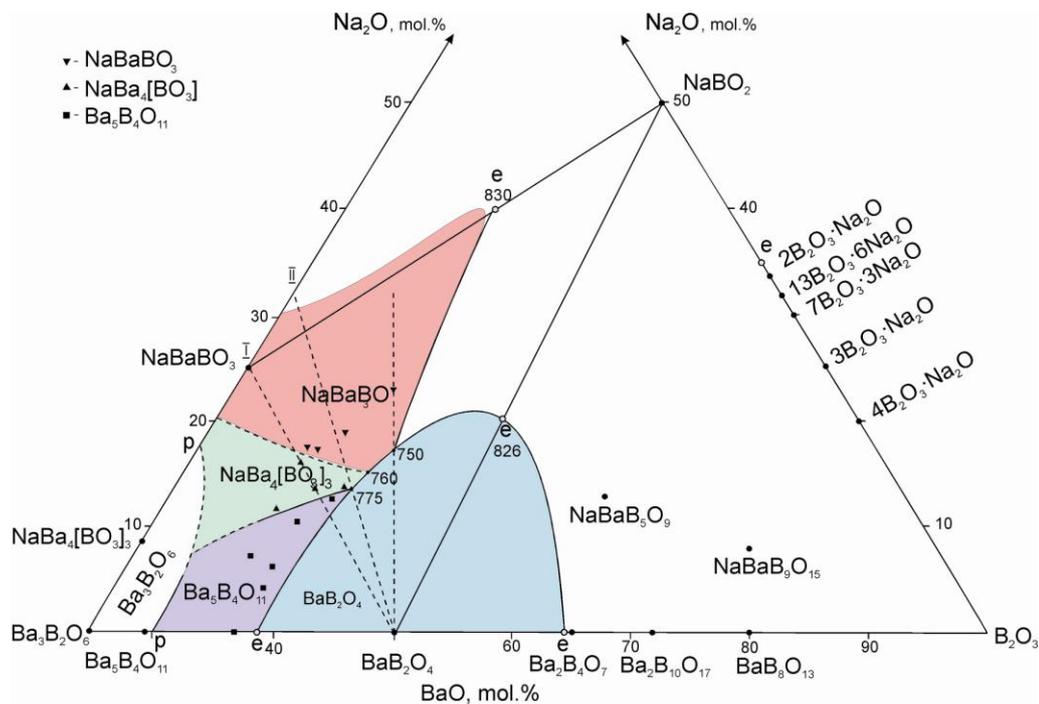


Рис. 2.2_10. Области первичной кристаллизации соединений в системе BaO–B₂O₃–Na₂O. Температуры указаны в градусах Цельсия.

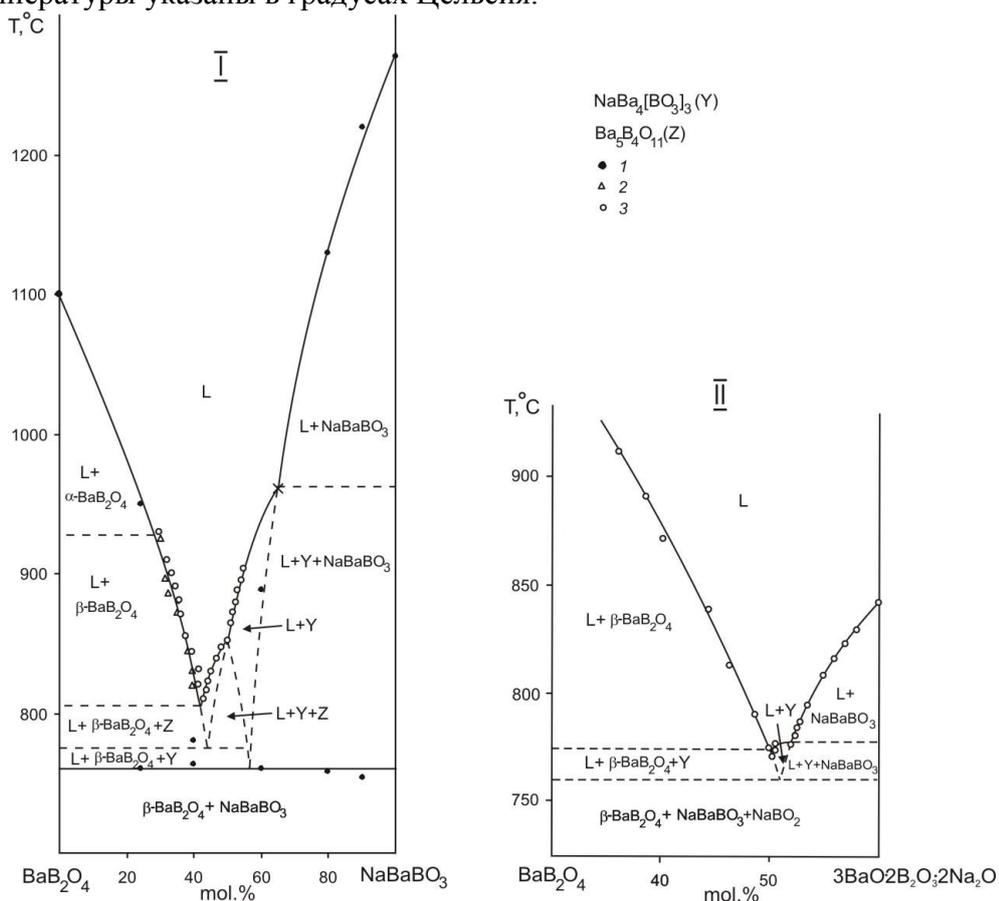


Рис. 2.2_11. Фазовые равновесия по разрезам BaB₂O₄–NaBaBO₃ (I) и BaB₂O₄–3BaO·2B₂O₃·2Na₂O (II). 1 – данные ДТА; 2 – данные работы (Nikolov, Peshev, 1992); 3 – данные модифицированного ВПА.

В работе (Bedson et al., 1994) авторы сообщают о существовании высокотемпературной фазы со стехиометрией “ $\text{Na}_{10}\text{Ba}_5\text{V}_{14}\text{O}_{31}$ ”, кристаллизующейся выше 900 °С. Из указанного состава при температуре 840 °С нами выращены спонтанные кристаллы NaVO_2 , что позволяет усомниться в существовании соединения $\text{Na}_{10}\text{Ba}_5\text{V}_{14}\text{O}_{31}$.

Выводы к разделу 2.2

- 1) Подтверждено существование соединения NaBaVO_3 (*C2/m*).
- 2) Открыты новые соединения: ортоборат натрия-бария $\text{NaBa}_4(\text{VO}_3)_3$ (*Ia3d*) и борат бария $\text{Ba}_5(\text{VO}_3)_2(\text{V}_2\text{O}_5)$ (*P2_12_12_1*). Анион структуры в $\text{Ba}_5(\text{VO}_3)_2(\text{V}_2\text{O}_5)$ представлен редким сочетанием двух независимых ортогрупп и пирогруппой (V_2O_5).
- 3) Уточнена фазовая диаграмма системы $\text{BaO}-\text{V}_2\text{O}_5$. Установлено, что соединение $\text{Ba}_5(\text{VO}_3)_2(\text{V}_2\text{O}_5)$ ($2.5\text{BaO}:\text{V}_2\text{O}_5$) ошибочно принимали за соединение со стехиометрией $\text{Ba}_2\text{V}_2\text{O}_5$ ($2\text{BaO}:\text{V}_2\text{O}_5$), которого в действительности не существует.
- 4) Определены области первичной кристаллизации новых соединений. Установлено, что разрез $\text{BaV}_2\text{O}_4-\text{NaBaVO}_3$ в твердом состоянии является квазибинарным и пересекает области первичной кристаллизации соединений $\text{NaBa}_4(\text{VO}_3)_3$ и $\text{Ba}_5(\text{VO}_3)_2(\text{V}_2\text{O}_5)$. Разрез характеризуется протяженной областью кристаллизации β - BaV_2O_4 .

2.3 Система $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{--BaF}_2\text{--BaO}$

2.3.1 Фазовые равновесия и выращивание кристаллов $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$ в системе $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{--BaF}_2$

Данные по интерпретации фазовых равновесий в системе $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{--BaF}_2$ противоречивы (см. раздел 1.3.5), что побудило нас предпринять собственные исследования. Комплексом методов установлено, что система $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{--BaF}_2$ является эвтектической, координаты эвтектики 41 мол. % BaV_2O_4 , 59 мол. % BaF_2 , 760°C. Результаты исследований системы модифицированным методом ВПА и ДТА приведены в таблице 2.3_1 и на рис. 2.3_1. Для каждого исследуемого состава готовили новый расплав. Полученные данные по температурам ликвидуса и эвтектики достаточно хорошо согласуются с результатами работы (Jiang et al., 1986).

Таблица 2.3_1. Исследования системы $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{--BaF}_2$ модифицированным методом ВПА.

Состав, мол. %	Температура начала кристаллизации, ВПА, °С	Состав, мол. %	Температура начала кристаллизации, ВПА, °С
70 BaV_2O_4 – 30 BaF_2	>970	50 BaV_2O_4 – 50 BaF_2	865
65 BaV_2O_4 – 35 BaF_2	960	45 BaV_2O_4 – 55 BaF_2	815
60 BaV_2O_4 – 40 BaF_2	945	40 BaV_2O_4 – 60 BaF_2	805
55 BaV_2O_4 – 45 BaF_2	897	35 BaV_2O_4 – 65 BaF_2	845

Нами проведены три последовательных эксперимента по выращиванию кристаллов $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$ в системе $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{--BaF}_2$. В качестве исходного состава взят состав 54.6 мол. % BaV_2O_4 , 45.4 мол. % BaF_2 , указанный в работе (Jiang et al., 1986). В платиновый тигель диаметром 80 мм наплавляли раствор-расплав массой 0.7 кг. Рост кристаллов проводили в условиях одностороннего вращения 1 об/мин при изменении скоростей снижения температуры и вытягивания от 1 до 2 град/сут и от 0.43 до 0.17 мм/сут, соответственно. После ростового цикла в раствор-расплав добавляли синтезированный BaV_2O_4 , масса которого соответствовала массе выращенного кристалла.

В таблице 2.3_2 приведены экспериментальные данные по выращиванию кристаллов $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$ в системе $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{--BaF}_2$. Вследствие достаточно крутого наклона линии ликвидуса, теоретическое значение коэффициента выхода относительно

невелико – 1.58 г/кг·°С. Экспериментально полученные значения оказались существенно ниже теоретического: в первом ростовом цикле коэффициент выхода составил 1.05 г/кг·°С, в последующих двух – 0.72 г/кг·°С.

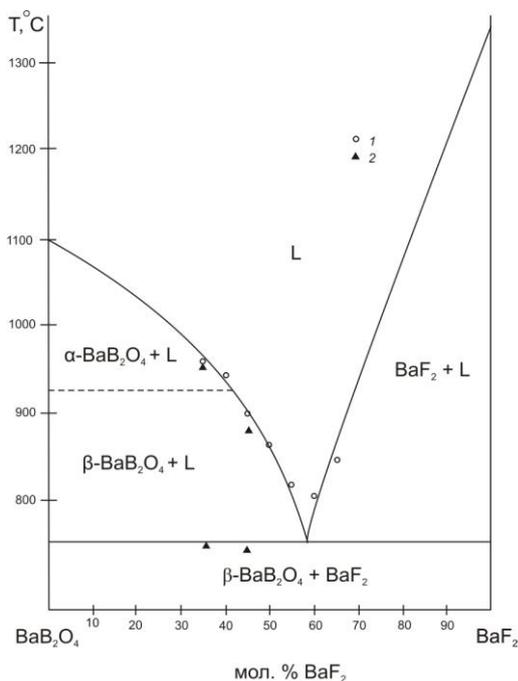


Рис. 2.3_1. Фазовые равновесия в системе $BaV_2O_4-BaF_2$. 1 – данные модифицированного ВПА; 2 – данные ДТА.

Таблица 2.3_2. Экспериментальные данные по выращиванию кристаллов ВВО в системе $BaV_2O_4-BaF_2$.

№ опыта	Интервал снижения температуры, °С	Интервал вытягивания, мм	Масса кристалла, г	Коэффициент выхода, г/кг·°С	Характеристика кристалла
1	85	15.13	62.4	1.05	ограниченный кристалл (рис. 2.3_2.)
2	85	15.71	42.5	0.72	неограниченный блочный кристалл
3	35	17.6	17.5	0.72	мелкокристаллический агрегат

Фотографии кристалла, выращенного в первом ростовом цикле, приведены на рис. 2.3_2. В огранке кристалла присутствуют три грани тригональной пирамиды {102} и шесть граней дитригональной пирамиды {215}. Экспериментально измеренные значения углов Брэгга составили 8.8° для {102} и 20.9° для дитригональной пирамиды {215}, что соответствует рентгеноструктурным данным.

Во втором ростовом цикле получен блочный практически неограниченный кристалл, рентгенограмма которого соответствовала β - BaV_2O_4 . В третьем ростовом цикле получен белый твердый мелкокристаллический агрегат диаметром 32 мм и высотой 7 мм. Из центральной части агрегата были выпилены три плоскопараллельные пластинки и исследованы методом РФА (рис. 2.3_3).



Рис. 2.3_2. Фотографии кристалла β - BaV_2O_4 , выращенного в первом ростовом цикле в системе BaV_2O_4 - BaF_2 (вид сбоку и сверху) и схематическое изображение огранки кристалла (пояснение – в тексте).

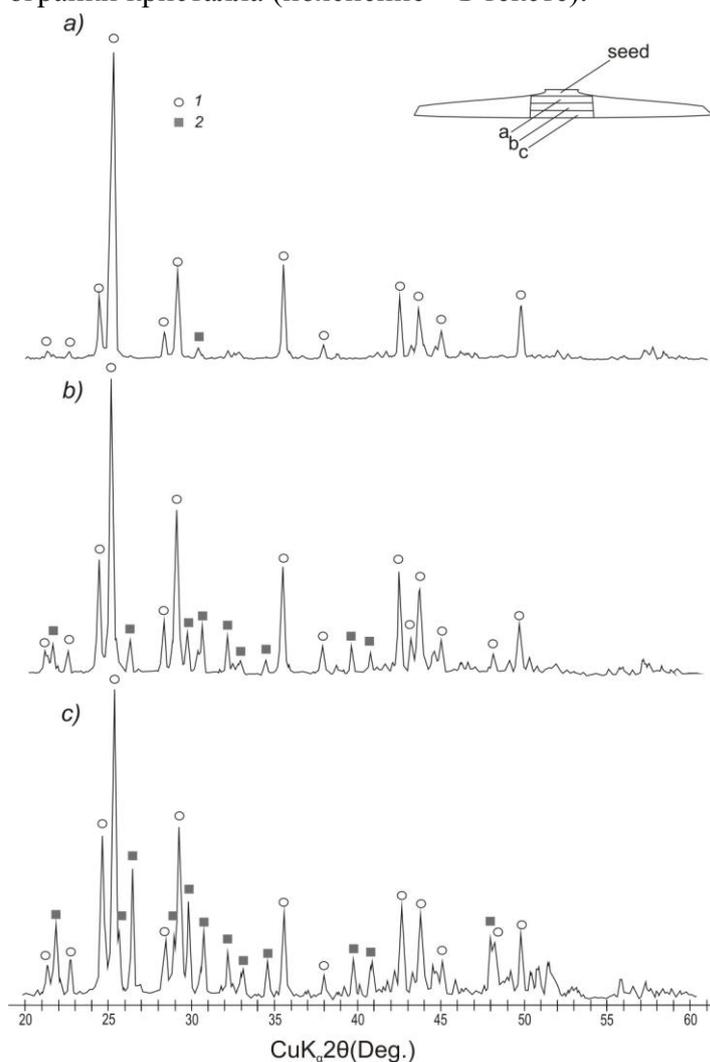


Рис. 2.3_3. Рентгенограммы поликристаллического агрегата, выращенного в третьем ростовом цикле в системе BaV_2O_4 - BaF_2 . 1, β - BaV_2O_4 ; 2, $\text{Ba}_5\text{V}_4\text{O}_{11}$.

Рентгенограмма верхней пластинки (a) соответствовала практически чистой β - BaV_2O_4 фазе, можно видеть отдельные слабые дополнительные пики. На рентгенограммах пластинок (b) и (c) отчетливо проявлены две фазы: β - BaV_2O_4 и $\text{Ba}_5\text{V}_4\text{O}_{11}$, причем относительное содержание $\text{Ba}_5\text{V}_4\text{O}_{11}$ возрастает по мере кристаллизации высокотемпературного раствора.

На рис. 2.3_4 приведены фотографии поверхности поликристаллического агрегата (электронный растровый микроскоп JEOL JSM-6480LV с приставкой для локального рентгеноспектрального энергодисперсионного анализа). Результаты энергодисперсионного анализа поверхности приведены в таблице 2.3_3. На рентгенограмме поверхностного слоя присутствуют, в дополнение к рефлексам β - BaV_2O_4 и $\text{Ba}_5\text{V}_4\text{O}_{11}$, широкие рефлекссы, соответствующие низкотемпературной модификации карбоната бария BaCO_3 , устойчивой до 810 °C (рис. 2.3_5). Образование карбоната бария связано, вероятнее всего, со стремительной постростовой деградацией поликристаллического агрегата.

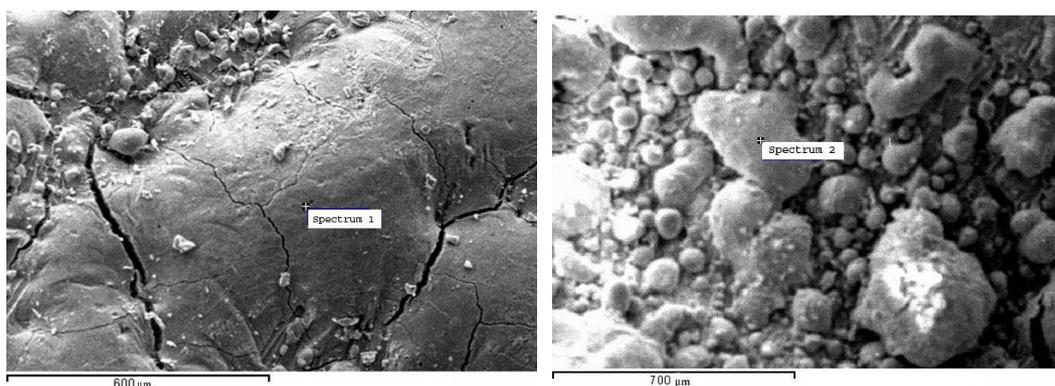


Рис. 2.3_4. Фотографии поверхности поликристаллического агрегата, выращенного в третьем ростовом цикле в системе BaV_2O_4 – BaF_2 .

Таблица 2.3_3. Результаты локального рентгеноспектрального энергодисперсионного анализа поверхности поликристаллического агрегата, выращенного в системе BaV_2O_4 – BaF_2 .

Элемент	Спектр 1		Спектр 2	
	вес. %	ат. %	вес. %	ат. %
C K α	6.94	19.27	6.08	17.05
O K α	31.60	65.82	32.22	67.82
Ba L α	61.45	14.91	61.69	15.13

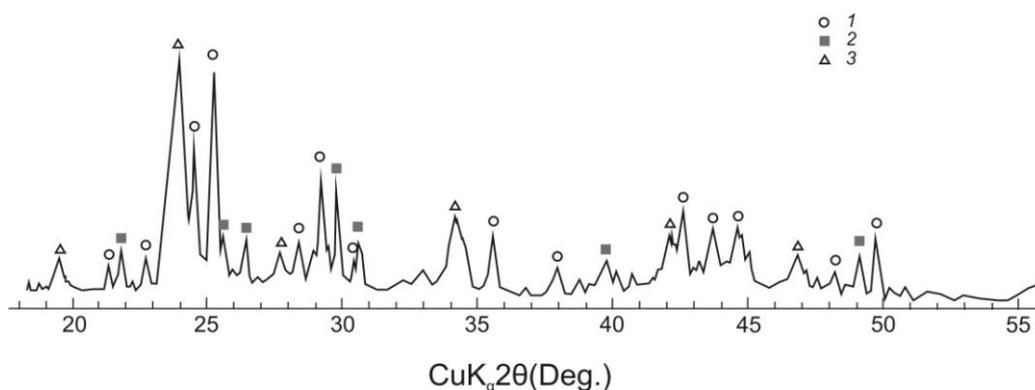


Рис. 2.3_5. Рентгенограмма поверхностного слоя поликристаллического агрегата, выращенного в третьем ростовом цикле в системе $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{--BaF}_2$. 1, $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$; 2, $\text{Ba}_5\text{B}_4\text{O}_{11}$; 3, $\gamma\text{-BaCO}_3$.

2.3.2 Обсуждение результатов: пирогидролиз BaF_2 и переход к системе $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{--BaF}_2\text{--BaO}$

Мы полагаем, что процессы, наблюдаемые при росте кристаллов $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ в системе $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{--BaF}_2$, связаны с характерным для фторидов явлением пирогидролиза (Раков, Тесленко, 1987; Кузнецов и др., 2006). Пирогидролиз происходит при нагревании и заключается во взаимодействии с парами воды с образованием HF . По устойчивости к пирогидролизу фториды образуют следующий ряд: $\text{NaF} > \text{SrF}_2 > \text{BaF}_2 > \text{LiF} > \text{CaF}_2 > \text{MgF}_2 > \text{LnF}_3 > \text{AlF}_3 > \text{BiF}_3 > \text{ZnF}_2 > \text{ThF}_4 > \text{UF}_4$ (Warf et al., 1954). Заметим, что обменные реакции замещения атома фтора на атом кислорода термодинамически невыгодны, поэтому в сухом воздухе фториды устойчивы даже при нагревании. Первая стадия пирогидролиза заключается в адсорбции воды на поверхности частиц фторидов. Следующими стадиями является замена фторид-иона на анионы OH^- и O^{2-} по реакциям:



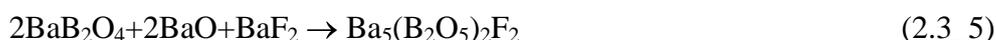
В процессе пирогидролиза возможно образование оксофторидов различного состава, конечными продуктами разложения являются оксиды (Кузнецов и др., 2006).

В изучаемой системе вследствие пирогидролиза происходит образование оксида бария согласно реакции (2.3_3). Следующей стадией, ведущей к образованию соединения $\text{Ba}_5\text{B}_4\text{O}_{11}$ и последующей сокристаллизации с BaB_2O_4 , является взаимодействие оксида бария с метаборатом бария согласно реакции (2.3_4).



При полном пирогидроллизе фторида бария возможен переход от исходного состава 54.5 мол. % BaB_2O_4 , 45.5 мол. % BaF_2 к составу 54.5 мол. % BaB_2O_4 , 45.5 мол. % BaO или 35.3 мол. % B_2O_3 , 64.7 мол. % BaO . Согласно фазовым равновесиям в системе $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3$ (рис. 2.2_7а), состав 35.3 мол. % B_2O_3 , 64.7 мол. % BaO соответствует области первичной кристаллизации соединения $\text{Ba}_5\text{B}_4\text{O}_{11}$ (Кох и др., 2005а; Федоров и др., 2010). Температура эвтектики между $\text{Ba}_5\text{B}_4\text{O}_{11}$ и BaB_2O_4 составляет 905 ± 7 °С. Мы полагаем, что наблюдаемые в работе (Каплун и др., 1991) эффекты при температуре 890 ± 5 °С могут быть связаны с длительной выдержкой расплава на воздухе в условиях высоких температур и, соответственно, переходу к системе $\text{BaB}_2\text{O}_4-\text{BaF}_2-\text{BaO}$.

Нами проведен эксперимент по спонтанной кристаллизации на платиновую петлю из состава, близкого к эвтектическому – 55 мол. % BaF_2 , 45 мол. % BaB_2O_4 – после тридцатидневной выдержки расплава на воздухе. Рентгенограмма закристаллизованного образца соответствовала соединению $\text{Ba}_5(\text{B}_2\text{O}_5)_2\text{F}_2$ (PDF 04-009-5031) (Alekel, Keszler, 1993) и не содержала каких-либо дополнительных пиков. Образование соединения в системе происходит в соответствии с реакцией (2.3_5):



Таким образом, с течением времени происходит постепенный переход от системы $\text{BaB}_2\text{O}_4-\text{BaF}_2$ к системе $\text{BaB}_2\text{O}_4-\text{BaF}_2-\text{BaO}$. Состав кристаллизуемой фазы определяется исходным составом расплава системы $\text{BaB}_2\text{O}_4-\text{BaF}_2$ и временем выдержки расплава на воздухе, определяющим, в свою очередь, степень протекания пирогидролиза. При этом состав кристаллизуемой фазы будет соответствовать полям первичной кристаллизации фаз системы $\text{BaB}_2\text{O}_4-\text{BaF}_2-\text{BaO}$.

Выращивание качественных кристаллов BaB_2O_4 в системе $\text{BaB}_2\text{O}_4-\text{BaF}_2$, по-видимому, возможно лишь в сухой атмосфере.

2.3.3 Экспериментальное исследование системы $\text{BaB}_2\text{O}_4-\text{BaF}_2-\text{BaO}$

Нам удалось обнаружить лишь две работы по фазообразованию в системе $\text{BaB}_2\text{O}_4-\text{BaF}_2-\text{BaO}$. В работе (Alekel, Keszler, 1993) сообщается о существовании в системе фторидопиробората $\text{Ba}_5(\text{B}_2\text{O}_5)_2\text{F}_2$, в работах (Alekel, Keszler, 1993; Keszler et al., 1994) – фторидоортобората $\text{Ba}_7(\text{BO}_3)_3\text{F}_5$. Соединение $\text{Ba}_5(\text{B}_2\text{O}_5)_2\text{F}_2$ получено: 1) плавлением стехиометрического состава при 1175 К в течение 1 ч и охлаждением до комнатной

температуры (исходные реагенты BaCO_3 , BaF_2 и B_2O_3); 2) кристаллизацией из расплава в системе $\text{BaO-BaF}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ (65.25 : 24.87 : 9.88 мол. %). Соединение $\text{Ba}_5(\text{B}_2\text{O}_5)_2\text{F}_2$ кристаллизуется в моноклинной сингонии $C2/c$, $a = 20.726(3) \text{ \AA}$, $b = 7.115(2) \text{ \AA}$, $c = 8.589 \text{ \AA}$, $\beta = 95.05^\circ$, $R = 0.043$, температура конгруэнтного плавления 767°C (Alekel, Keszler, 1993). Во втором способе получения соединение $\text{Ba}_5(\text{B}_2\text{O}_5)_2\text{F}_2$ закристаллизовано в смеси с $\text{Ba}_7(\text{BO}_3)_3\text{F}_5$. Согласно (Keszler et al., 1994) соединение $\text{Ba}_7(\text{BO}_3)_3\text{F}_5$ кристаллизуется в тригональной сингонии ($P3_1c$; $a = 11.208(5) \text{ \AA}$, $c = 7.250(2) \text{ \AA}$, $R = 0.052$) (Keszler et al., 1994). Отметим, что в рентгеновских базах данных какая-либо информация по соединению $\text{Ba}_7(\text{BO}_3)_3\text{F}_5$ отсутствует.

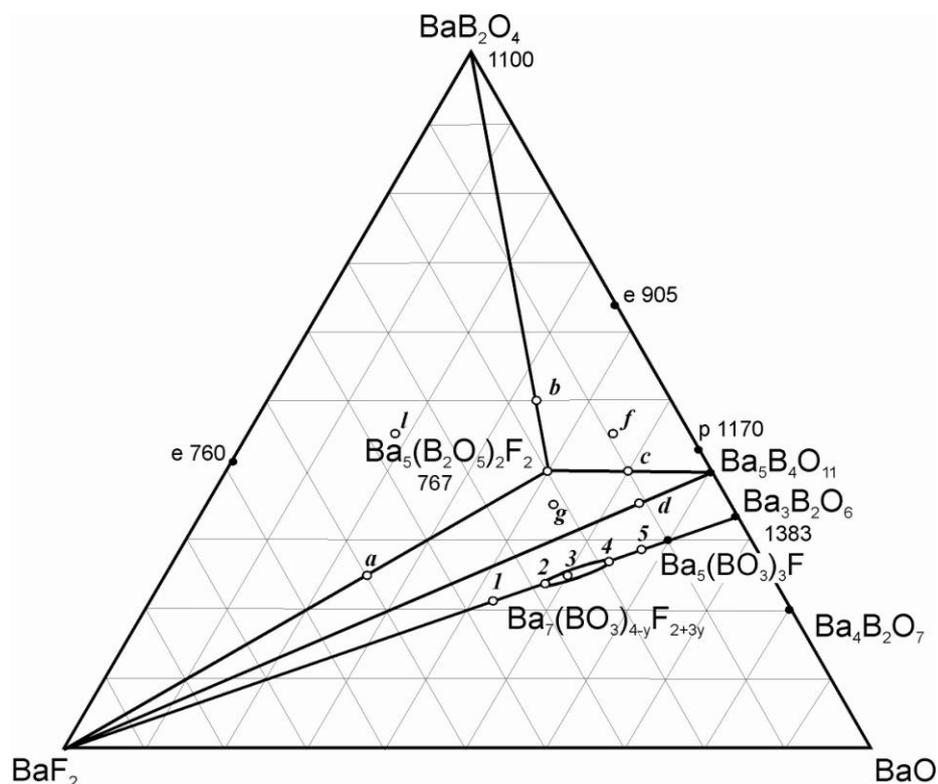


Рис. 2.3_6. Концентрационный треугольник системы $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-BaF}_2\text{-BaO}$ и схема твердофазной триангуляции подсистемы $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-Ba}_5\text{B}_4\text{O}_{11}\text{-BaF}_2$. Обозначения “1” – “5” и “a” – “l” соответствуют образцам, исследованным методом твердофазного синтеза (Таблицы 2.3_4 и 2.3_5). Обозначения “e” и “p” соответствуют эвтектическим и перитектическим равновесиям. На рисунке указаны температуры плавления химических соединений, эвтектических и перитектических равновесий в градусах Цельсия.

Рентгенограмма синтезированного нами фторидопиробората $\text{Ba}_5(\text{B}_2\text{O}_5)_2\text{F}_2$ (исходные реактивы H_3BO_3 , BaF_2 и BaCO_3 , максимальная температура синтеза 750°C) в точности совпала с данными картотеки. Детальное исследование методом твердофазного синтеза разрезов $\text{Ba}_5(\text{B}_2\text{O}_5)_2\text{F}_2\text{-BaF}_2$, $\text{Ba}_5(\text{B}_2\text{O}_5)_2\text{F}_2\text{-BaB}_2\text{O}_4$, $\text{Ba}_5(\text{B}_2\text{O}_5)_2\text{F}_2\text{-Ba}_5\text{B}_4\text{O}_{11}$ и

$\text{Ba}_5\text{B}_4\text{O}_{11}-\text{BaF}_2$, показало, что продуктами реакций являются соединения $\text{Ba}_5(\text{B}_2\text{O}_5)_2\text{F}_2$ и BaF_2 , $\text{Ba}_5(\text{B}_2\text{O}_5)_2\text{F}_2$ и BaB_2O_4 , $\text{Ba}_5(\text{B}_2\text{O}_5)_2\text{F}_2$ и $\text{Ba}_5\text{B}_4\text{O}_{11}$, $\text{Ba}_5\text{B}_4\text{O}_{11}$ и BaF_2 , соответственно. Иными словами, все указанные системы являются квазибинарными в субсолидусной области. Центр сингулярной звезды смещается в полюс соединения $\text{Ba}_5(\text{B}_2\text{O}_5)_2\text{F}_2$ и разбивает подсистему $\text{BaB}_2\text{O}_4-\text{BaF}_2-\text{Ba}_5\text{B}_4\text{O}_{11}$ на три треугольника $\text{BaB}_2\text{O}_4-\text{Ba}_5(\text{B}_2\text{O}_5)_2\text{F}_2-\text{BaF}_2$, $\text{BaB}_2\text{O}_4-\text{Ba}_5\text{B}_4\text{O}_{11}-\text{Ba}_5(\text{B}_2\text{O}_5)_2\text{F}_2$ и $\text{Ba}_5(\text{B}_2\text{O}_5)_2\text{F}_2-\text{Ba}_5(\text{B}_2\text{O}_5)_2\text{F}_2-\text{BaF}_2$ (рис. 2.3_6). Эксперименты по твердофазному синтезу в подсистеме $\text{BaB}_2\text{O}_4-\text{BaF}_2-\text{Ba}_5\text{B}_4\text{O}_{11}$ (таблица 2.3_4) подтверждают корректность предложенной триангуляции.

Таблица 2.3_4. Результаты твердофазного синтеза образцов в системе $\text{BaB}_2\text{O}_4-\text{Ba}_5\text{B}_4\text{O}_{11}-\text{BaF}_2$.

Состав исходных образцов (мол. %)	Условия синтеза		РФА
	t, °C	Время, сут	
$\text{Ba}_5(\text{B}_2\text{O}_5)_2\text{F}_2$ 40 BaB_2O_4 –40 BaO –20 BaF_2	700 750	1 2	$\text{Ba}_5(\text{B}_2\text{O}_5)_2\text{F}_2$
образец “a” 25 $\text{Ba}_5(\text{B}_2\text{O}_5)_2\text{F}_2$ –75 BaF_2 (25 BaB_2O_4 – 25 BaO –50 BaF_2)	700 730	1 2	$\text{Ba}_5(\text{B}_2\text{O}_5)_2\text{F}_2 + \text{BaF}_2$
образец “b” 50 $\text{Ba}_5(\text{B}_2\text{O}_5)_2\text{F}_2$ –50 BaB_2O_4 (50 BaB_2O_4 –33 BaO –17 BaF_2)	700 730	1 2	$\text{Ba}_5(\text{B}_2\text{O}_5)_2\text{F}_2 + \text{BaB}_2\text{O}_4$
образец “c” 33.3 $\text{Ba}_5(\text{B}_2\text{O}_5)_2\text{F}_2$ –66.7 $\text{Ba}_5\text{B}_4\text{O}_{11}$ (40 BaB_2O_4 – 50 BaO –10 BaF_2)	700 730	1 2	$\text{Ba}_5(\text{B}_2\text{O}_5)_2\text{F}_2 + \text{Ba}_5\text{B}_4\text{O}_{11}$
образец “d” 75.5 $\text{Ba}_5\text{B}_4\text{O}_{11}$ –24.5 BaF_2 (35.5 BaB_2O_4 –53 BaO –11.5 BaF_2)	700 750 800	1 1 2	$\text{BaF}_2 + \text{Ba}_5\text{B}_4\text{O}_{11}$
образец “f” 46 BaB_2O_4 –28 BaO –36 BaF_2	700 730	1 2	$\text{Ba}_5(\text{B}_2\text{O}_5)_2\text{F}_2 + \text{BaB}_2\text{O}_4 + \text{BaF}_2$
образец “j” 46 BaB_2O_4 –9 BaO –45 BaF_2	700 730	1 2	$\text{Ba}_5(\text{B}_2\text{O}_5)_2\text{F}_2 + \text{BaB}_2\text{O}_4 + \text{Ba}_5\text{B}_4\text{O}_{11}$
образец “g” 35 BaB_2O_4 –43 BaO –22 BaF_2	700 730	1 2	$\text{Ba}_5(\text{B}_2\text{O}_5)_2\text{F}_2 + \text{Ba}_5\text{B}_4\text{O}_{11} + \text{BaF}_2$

Примечание: Обозначения составов в таблице соответствуют обозначениям на рис. 2.3_6.

Соединение $\text{Ba}_5(\text{B}_2\text{O}_5)_2\text{F}_2$, характеризующееся низкой температурой плавления, представляет потенциальный интерес для выращивания кристаллов β - BaB_2O_4 . Однако в стандартных условиях в системе $\text{BaB}_2\text{O}_4-\text{Ba}_5(\text{B}_2\text{O}_5)_2\text{F}_2$, аналогично системе $\text{BaB}_2\text{O}_4-\text{BaF}_2$, мы столкнулись со стремительной деградацией высокотемпературного раствора и сокристаллизацией β - BaB_2O_4 и $\text{Ba}_5\text{B}_4\text{O}_{11}$.

Стехиометрия “ $\text{Ba}_7(\text{BO}_3)_3\text{F}_5$ ”, описанная *Keszler et al.* (1994) (62.5 мол. % BaF_2 , 37.5 мол. % $\text{Ba}_3(\text{BO}_3)_2$), попадает на разрез BaF_2 – $\text{Ba}_3(\text{BO}_3)_2$ системы BaB_2O_4 – BaF_2 – BaO . Образец указанной стехиометрии синтезирован нами последовательным отжигом при температурах 700, 750, 800, 850, 900 и 920 °С в течение суток на каждой температурной ступени (таблица 2.3_5).

Таблица 2.3_5. Результаты твердофазного синтеза образцов в системе BaF_2 – $\text{Ba}_3(\text{BO}_3)_2$.

Состав исходных образцов, мол. %	Условия синтеза		РФА
	t, °С	Время, сут	
образец (1) ‘ $\text{Ba}_7(\text{BO}_3)_3\text{F}_5$ ’ 62.5 BaF_2 –37.5 $\text{Ba}_3(\text{BO}_3)_2$	700, 750 800, 850, 900, 920	1 сут на каждой темп. ступени	BaF_2 + $\text{Ba}_7(\text{BO}_3)_{4-x}\text{F}_{2+3x}$
образец (2) 54 BaF_2 –46 $\text{Ba}_3(\text{BO}_3)_2$	750, 850, 900, 920	1 сут на каждой темп. ступени	$\text{Ba}_7(\text{BO}_3)_{4-x}\text{F}_{2+3x}$ + BaF_2 (следовые количества)
образец (3) 50 BaF_2 –50 $\text{Ba}_3(\text{BO}_3)_2$	750, 850, 900, 920	1 сут на каждой темп. ступени	$\text{Ba}_7(\text{BO}_3)_{4-x}\text{F}_{2+3x}$
образец (4) 41 BaF_2 –59 $\text{Ba}_3(\text{BO}_3)_2$	750, 850, 900, 920	1 сут на каждой темп. ступени	$\text{Ba}_7(\text{BO}_3)_{4-x}\text{F}_{2+3x}$
образец (5) ‘ $\text{Ba}_7(\text{BO}_3)_4\text{F}_2$ ’ 33 BaF_2 –67 $\text{Ba}_3(\text{BO}_3)_2$	750, 850, 900, 920	1 сут на каждой темп. ступени	$\text{Ba}_7(\text{BO}_3)_{4-x}\text{F}_{2+3x}$ + $\text{Ba}_5(\text{BO}_3)_3\text{F}$

Примечание: Обозначения составов в таблице соответствуют обозначениям на рис. 2.3_6 и рис. 2.3_7.

Как можно видеть на рис. 2.3_7 (порошковый дифрактометр ARL X'TRA), рентгенограмма образца со стехиометрией “ $\text{Ba}_7(\text{BO}_3)_3\text{F}_5$ ” (1) содержит интенсивные пики BaF_2 . Это означает, что соединения “ $\text{Ba}_7(\text{BO}_3)_3\text{F}_5$ ” не существует. В то же время, оставшиеся пики были с легкостью проиндексированы в гексагональной сингонии с параметрами $a = b = 11.174 \text{ \AA}$ и $c = 7.245 \text{ \AA}$, близкими по значению к указанным для “ $\text{Ba}_7(\text{BO}_3)_3\text{F}_5$ ” в работе (*Keszler et al.*, 1994).

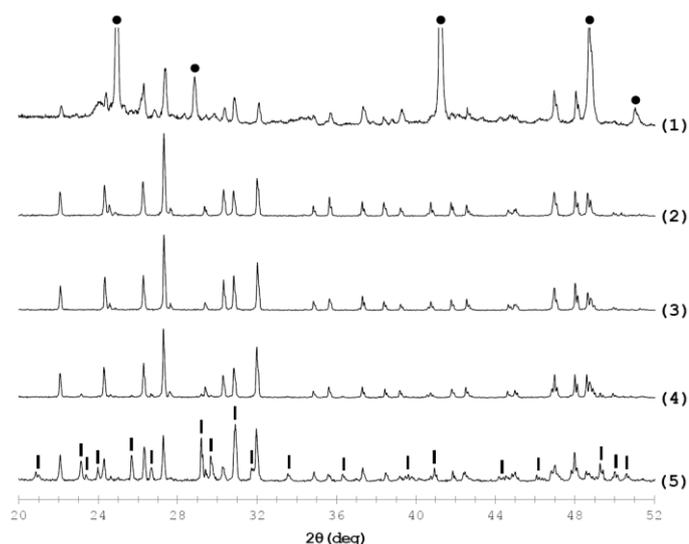


Рис. 2.3_7. Рентгенограммы образцов, полученных твердофазным синтезом в системе $\text{BaF}_2\text{--Ba}_3(\text{BO}_3)_2$: составы образцов 1–5 указаны в Таблице 2.3_5 под соответствующими номерами. Черными кругами и штрихами отмечены пики BaF_2 и $\text{Ba}_5(\text{BO}_3)_3\text{F}$, соответственно. Неотмеченные пики принадлежат твердому раствору $\text{Ba}_7(\text{BO}_3)_{4-x}\text{F}_{2+3x}$.

Нам удалось синтезировать индивидуальную гексагональную фазу на разрезе $\text{BaF}_2\text{--Ba}_3(\text{BO}_3)_2$ путем уменьшения содержания фторида бария в исходном составе (таблица 2.3_5, рис. 2.3_6, рис. 2.3_7): рентгенограмма образца (2) на рис. 2.3_7 содержала пики гексагональной фазы со следовым количеством BaF_2 , рентгенограммы образцов (3) и (4) – пики только гексагональной фазы. Существование соединения в столь широком диапазоне концентраций (образцы (2), (3) и (4)) свидетельствует об образовании твердого раствора $\text{Ba}_7(\text{BO}_3)_{4-y}\text{F}_{2+3y}$ и изоморфном анионном замещении согласно схеме $(\text{BO}_3)^{3-} \leftrightarrow 3\text{F}^-$ (Bekker et al., 2012b; Rashchenko et al., 2012; Antic-Fidancev et al., 2000; Brovkin et al., 2000). Образец, соответствующий составу (5) (таблица 2.3_5, рис. 2.3_6, 2.3_7) содержал, дополнительно к гексагональной фазе, рефлексы еще одного соединения, проиндицированного в ромбической сингонии с параметрами $a = 7.605$; $b = 14.843$ и $c = 10.291$ Å. Установлено, что соединение изоструктурно соединениям $\text{Sr}_5(\text{BO}_3)_3\text{F}$ ($a = 7.220$ $b = 14.092$ Å и $c = 9.810$ Å) (Alekel, Keszler, 1993), $\text{Eu}_5(\text{BO}_3)_3\text{F}$ (Kazmierczak, Höpfe, 2010) и имеет состав $\text{Ba}_5(\text{BO}_3)_3\text{F}$ (Bekker et al., 2013).

Нами выращены кристаллы и расшифрованы структуры новых соединений $\text{Ba}_7(\text{BO}_3)_{4-y}\text{F}_{2+3y}$ ($y = 0.49$) ($P6_3$), $\text{Ba}_5(\text{BO}_3)_3\text{F}$ ($Pnma$). Детальному описанию особенностей структуры, исследованию оптических свойств, анализу анионного изоморфизма $(\text{BO}_3)^{3-} \leftrightarrow 3\text{F}^-$ во фторидоортоборатах посвящена Глава 4.

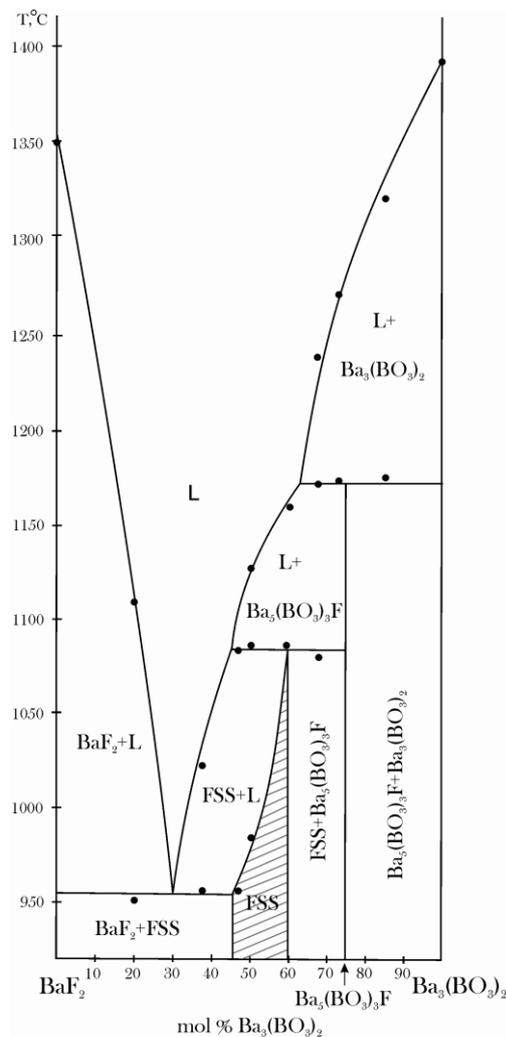


Рис. 2.3_8. Фазовая диаграмма системы $BaF_2-Ba_3(BO_3)_2$. Экспериментальные точки получены методом ДТА (Netzsch, атмосфера аргона, вес предварительно отожженного образца 200 мг, скорость нагрева 5 град/мин). L – высокотемпературный раствор, FSS (fluoride solid-solution) – твердый раствор $Ba_7(BO_3)_{4-y}F_{2+3y}$.

Диаграмма системы $BaF_2-Ba_3(BO_3)_2$ изучена методом ДТА в атмосфере аргона и на воздухе (для отдельных составов) (Netzsch, скорость нагрева 5 град/мин, масса навески 100 мг) (рис. 2.3_8). Результаты термограмм, снятых в аргоне и на воздухе, были идентичны. Ликвидус системы сложен областями первичной кристаллизации четырех соединений: BaF_2 , $Ba_7(BO_3)_{4-y}F_{2+3y}$, $Ba_5(BO_3)_3F$ и $Ba_3(BO_3)_2$. При концентрациях, меньших 46 мол. % $Ba_3(BO_3)_2$, 54 мол. % BaF_2 , в субсолидусной области в равновесных условиях присутствует смесь фаз BaF_2 и $Ba_7(BO_3)_{4-y}F_{2+3y}$. В концентрационном интервале от 59 мол. % $Ba_3(BO_3)_2$, 41 мол. % BaF_2 до 75 мол. % $Ba_3(BO_3)_2$, 25 мол. % BaF_2 (состав, соответствующий соединению $Ba_5(BO_3)_3F$) продуктами твердофазной реакции являются соединения $Ba_7(BO_3)_{4-y}F_{2+3y}$ и $Ba_5(BO_3)_3F$. При температурах 1085 и 1175 °C происходят перитектические реакции $Ba_7(BO_3)_{4-y}F_{2+3y} \leftrightarrow Ba_5(BO_3)_3F + P_1$ и

$\text{Ba}_5(\text{BO}_3)_3\text{F} \leftrightarrow \text{Ba}_3(\text{BO}_3)_2 + \text{P}_2$, соответственно. Область гомогенности твердого раствора $\text{Ba}_7(\text{BO}_3)_{4-y}\text{F}_{2+3y}$ лежит между составами $\text{Ba}_7(\text{BO}_3)_{3.79}\text{F}_{2.63}$ и $\text{Ba}_7(\text{BO}_3)_{3.35}\text{F}_{3.95}$ ($0.21 < y < 0.65$). Температура плавления этих соединений составляет 1085 и 980 °С, соответственно. Оба крайних члена твердого раствора – ‘ $\text{Ba}_7(\text{BO}_3)_4\text{F}_2$ ’ (таблица 2.3_5, образец (5)) и ‘ $\text{Ba}_7(\text{BO}_3)_3\text{F}_5$ ’ (таблица 2.3_5, образец (1)) – не существуют в виде индивидуальных фаз.

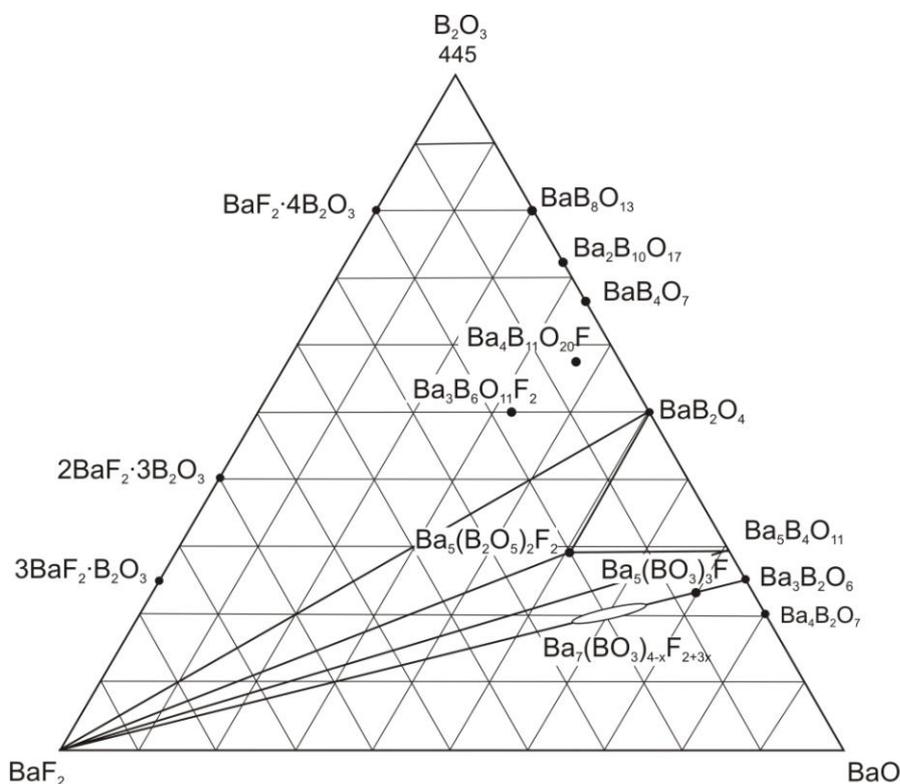


Рис. 2.3_9. Концентрационный треугольник системы $\text{BaO-BaF}_2\text{-B}_2\text{O}_3$.

На рис. 2.3_9 показаны соединения, известные в системе $\text{BaO-BaF}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ по литературным данным и собственным исследованиям; в системе описано **пять тройных фаз** (см. таблицу 2.2_6).

В работе (Yu et al., 2012) сообщается о новом фторидоборате $\text{Ba}_3\text{B}_6\text{O}_{11}\text{F}_2$ ($P2_1$). Основной структуры является группа $[\text{B}_6\text{O}_{14}]$, состоящая из двух объединенных через мостиковые кислороды колец $[\text{B}_3\text{O}_8]^{7-}$. Группы $[\text{B}_6\text{O}_{14}]^{10-}$ объединены в трехмерный каркас. Кристаллы, пригодные для рентгеноструктурных исследований, были получены с использованием состава системы $\text{PbF}_2\text{-H}_3\text{BO}_3\text{-NaF}$ (точный состав авторы работы не указывают) на платиновой проволоке при резком охлаждении высокотемпературного раствора от 750 до 630 °С и последующего охлаждения до 610 °С со скоростью 0.5 °С/час. Авторы отмечают, что методом твердофазного синтеза соединение получить не удалось вследствие образования низкотемпературной модификации BaB_2O_4 . Согласно

расчетам, коротковолновый край поглощения соединения ниже 190 нм, коэффициент нелинейно-оптической восприимчивости второго порядка в три раза выше, чем у KDP. Любопытно, что в этом же году вышла еще одна публикация с исследованиями структуры нового фторидобората $Ba_3B_6O_{11}F_2$ американского коллектива авторов (McMillen, Stritzinger, Kolis, 2012).

Таблица 2.2_6. Тройные соединения системы $BaO-B_2O_3-BaF_2$.

Химическая формула	Состав, мол. %	Сингония, пр.гр., Z	Ссылка
$Ba_5(B_2O_5)_2F_2$	57.1BaO–28.6B ₂ O ₃ –14.3BaF ₂	мон.с., $C2/c$, 4	(Alekel, Keszler, 1993)
$Ba_3B_6O_{11}F_2$	33.3BaO–0.5B ₂ O ₃ –16.7 BaF ₂	мон.с., $P2_1$, 2	(Yu et al., 2012; McMillen, Stritzinger, Kolis, 2012)
$Ba_7(BO_3)_{3.51}F_{3.47}$	60BaO–20B ₂ O ₃ –20 BaF ₂ ($y = 0.49$)	гекс.с., $P6_3$, 2	(Bekker et al., 2012b)
$Ba_5(BO_3)_3F$	69.2BaO–23.1B ₂ O ₃ –7.7 BaF ₂	ромб.с., $Pnma$, 4	(Rashchenko et al., 2013)
$Ba_4B_{11}O_{20}F$	36.8BaO–57.9B ₂ O ₃ –5.3 BaF ₂	ромб.с., $Cmc2_1$, 4	(Wu et al., 2013)

Еще один новый фторидоборат бария $Ba_4B_{11}O_{20}F$ ($Cmc2_1$) с перспективными свойствами описан в работе (Wu et al., 2013). Авторам удалось синтезировать соединение (исходные реактивы – $Ba(NO_3)_2$, H_3BO_3 , BaF_2) ступенчатым отжигом при 450 и 780 °С. Кристаллы получены с использованием растворителя, состав которого не уточняется. Коротковолновый край поглощения 175 нм; нелинейно-оптическая восприимчивость, оцененная по методу Курца-Перри, в десять раз превосходит восприимчивость KDP.

Следует подчеркнуть, что система $BaO-BaF_2-B_2O_3$ чрезвычайно сложна для исследования, что связано: 1) с высокой вязкостью раствор-расплавов и склонностью к стеклованию (особенно, в области, обогащенной B_2O_3); 2) высокой корродирующей способностью расплавов; 3) стремительной деградацией расплавов на воздухе (в стандартных условиях). Косвенным подтверждением этого является тот факт, что ни в одной из упомянутых выше работ по новым соединениям – $Ba_5(B_2O_5)_2F_2$, $Ba_3B_6O_{11}F_2$ и $Ba_4B_{11}O_{20}F$ (см. таблицу 2.2_6) – авторы не указывают размеры кристаллов и не приводят их фотографий, а свойства соединений определены на синтезированных порошках или рассчитаны теоретически.

Уточнение состава существующих в системе $BaO-BaF_2-B_2O_3$ фаз, фазовых равновесий требует дальнейших исследований.

Выводы к разделу 2.3

1) Установлено, что вследствие пирогидролита высокотемпературного раствора – взаимодействия фторида бария с парами воды (в стандартных условиях) – происходит постепенный переход от системы $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{--BaF}_2$ к системе $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{--BaF}_2\text{--BaO}$. Изменение состава исходного высокотемпературного раствора приводит к резкому падению коэффициента выхода при выращивании кристаллов $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ и сокращения кристаллизации соединений $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ и $\text{Ba}_5\text{B}_4\text{O}_{11}$.

2) В системе $\text{BaO--BaF}_2\text{--B}_2\text{O}_3$ открыты фторидоортобораты $\text{Ba}_7(\text{BO}_3)_{4-y}\text{F}_{2+3y}$ ($P6_3$) с новым типом анионного изоморфизма и $\text{Ba}_5(\text{BO}_3)_3\text{F}$ ($Pnma$). Детальному исследованию свойств новых соединений посвящена Глава 4.

2.4 Разрез $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{--}(\text{NaF})_2$

2.4.1 Выращивание кристаллов $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ на разрезе $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{--}(\text{NaF})_2$

Согласно литературным данным, разрез $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{--NaF}$ является квазибинарным и весьма перспективен для выращивания кристаллов низкотемпературной модификации бората бария (Roth, Perlov, 1996; Chen Wei et al., 2003; Perlov et al., 2011). Принятая за рубежом версия фазовых равновесий приведена на рис. 2.4_1 (Roth, Perlov, 1996).

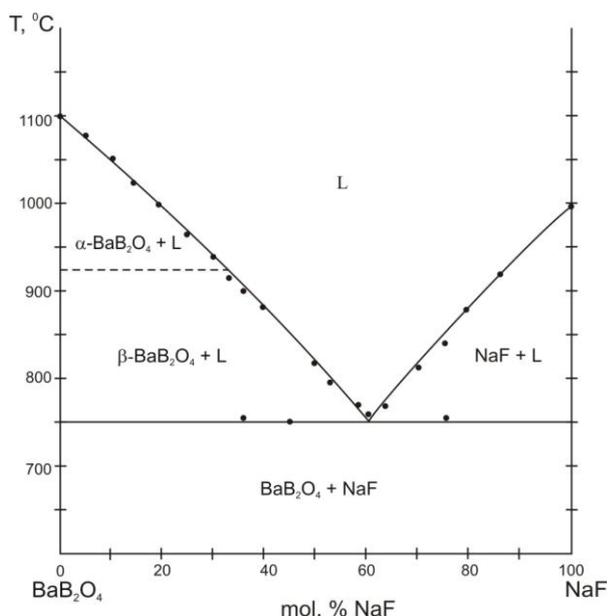


Рис. 2.4_1. Фазовые равновесия в системе $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{--NaF}$ по (Roth, Perlov, 1996).

Нами проведены три последовательных эксперимента по выращиванию кристаллов $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ на разрезе $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{--}(\text{NaF})_2$ по описанной в разделе 2.1.1 методике. Ростовой состав 79.9 мол. % BaB_2O_4 , 20.1 мол. % $(\text{NaF})_2$ соответствовал ростовому составу работы (Chen Wei et al., 2003). В платиновый тигель диаметром 100 мм и высотой 100 мм наплавляли раствор-расплав указанного состава массой 2 кг по запатентованному способу (Кононова, Кох, 2002). В процессе роста кристаллов скорости снижения температуры и вытягивания изменялась от 0.5 до 1.6 град/сут и от 0.43 до 0.19 мм/сут, соответственно. После ростового цикла в раствор-расплав добавляли синтезированный BaB_2O_4 , масса которого соответствовала массе выращенного кристалла.

В таблице 2.4_1 приведены характеристики кристаллов, выращенных на разрезе $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{--}(\text{NaF})_2$ в трех последовательных ростовых циклах. Как следует из данных таблицы, от I к III ростовому циклу происходит монотонное уменьшение коэффициента выхода и, соответственно, размеров и массы выращенных кристаллов. Масса наиболее

крупного кристалла, полученного в первом ростовом цикле, составила 455 г, размеры – 77 мм в диаметре, 42 мм высотой (рис. 2.4_2).

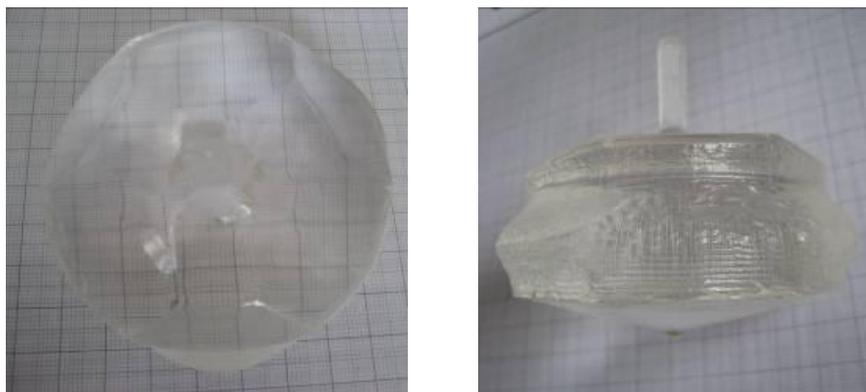


Рис. 2.4_2. Фотографии кристалла β -BaB₂O₄, выращенного на разрезе BaB₂O₄ – (NaF)₂ из состава 79.9 мол. % BaB₂O₄, 20.1 мол. % (NaF)₂, 455 г.

Таблица 2.4_1. Экспериментальные данные по росту кристаллов на разрезе BaB₂O₄–(NaF)₂.

№	Интервал снижения температуры, °С	Интервал вытягивания, мм	Масса кристалла, г	Диаметр и высота кристалла, мм	Коэффициент выхода, г/кг·°С
1	83	19	455	77×42	2.76
2	97	18	420	74×40	2.19
3	80	15	321	76×31	2.02

Другой особенностью роста кристаллов на разрезе BaB₂O₄–(NaF)₂ является повышение равновесной температуры в зависимости от времени выдержки расплава. Исследование влияния времени выдержки проводили методом ВПА в ростовой печи в тигле диаметром 60 мм с количеством расплава 100 г. Состав расплава соответствовал ростовому составу. После определения температуры равновесия, температуру печи поднимали на 20 град и выдерживали расплав несколько суток, после чего процедуру определения равновесной температуры повторяли. За двадцать два дня равновесная температура повысилась на 20 градусов.

2.4.2 Фазовые равновесия по разрезу BaB₂O₄–(NaF)₂

С целью установления причин нестабильности расплава нами предпринято комплексное исследование данной системы. Согласно фазовой диаграмме,

представленной в работе (Roth, Perlov, 1996), в твердой фазе на всем концентрационном интервале (за исключением составов индивидуальных соединений) должна присутствовать смесь двух фаз – BaB_2O_4 и NaF . Однако нами получены совершенно иные результаты.

Оказалось, что на рентгенограммах всех образцов присутствует соединение BaF_2 , а также набор рефлексов (отражений), которые не удалось отнести к известным фазам. Совокупность этих рефлексов условно назвали X-фазой. Условия и результаты твердофазного синтеза приведены в таблице 2.4_2 и на рис. 2.4_3 (а, б). Можно видеть, что продуктами твердофазного синтеза составов 79.9 мол. % BaB_2O_4 , 20.1 мол. % $(\text{NaF})_2$ и 56.1 мол. % BaB_2O_4 , 43.9 мол. % $(\text{NaF})_2$ являются X-фаза, BaF_2 , BaB_2O_4 (а) и X-фаза, BaF_2 , NaF (б), соответственно. Из соотношения интенсивностей фаз следует, что BaF_2 и X-фаза образуются в примерно равных количествах. Поскольку на рентгенограммах образцов присутствуют дополнительные соединения, разрез BaB_2O_4 – $(\text{NaF})_2$ не может считаться квазибинарным.

Таблица 2.4_2. Результаты твердофазного синтеза образцов по разрезу BaB_2O_4 – $(\text{NaF})_2$.

Состав исходных образцов (мол. %)	Условия синтеза		РФА
	t, °C	Время, сут.	
94.2 BaB_2O_4 – 5.8 $(\text{NaF})_2$	720	3	BaB_2O_4 + BaF_2 +Xфаза
87.6 BaB_2O_4 – 12.4 $(\text{NaF})_2$	720	3	BaB_2O_4 + BaF_2 +Xфаза
79.9 BaB_2O_4 – 20.1 $(\text{NaF})_2$ (ростовой состав по (Chen Wei et al., 2003))	720	3	BaB_2O_4 + BaF_2 + Xфаза
56.1 BaB_2O_4 – 43.9 $(\text{NaF})_2$ (эвтектика по (Roth, Perlov, 1996))	720	3	Xфаза+ BaF_2 + NaF
26.1 BaB_2O_4 – 73.9 $(\text{NaF})_2$	720	3	NaF + BaF_2 + Xфаза

В соответствии с результатами твердофазного синтеза был выбран состав с высоким содержанием X-фазы для проведения спонтанной кристаллизации на платиновую петлю. Из состава, содержащего 44 мол. % $(\text{NaF})_2$, 56 мол. % BaB_2O_4 была выращена прозрачная буля округлой формы массой 7 г (рис. 2.4_4). Порошковая рентгенограмма були соответствовала набору пиков X-фазы (рис. 2.4_3в).

Методами рентгеноструктурного анализа расшифрована структура соединения (гексагональная сингония, $P6_3/m$, $a = 7.346(1)$, $c = 12.636(2)$ Å, $R = 0.017$), определен состав – $\text{Ba}_2\text{Na}_3(\text{B}_3\text{O}_6)_2\text{F}$ (Кох и др., 2009). Отметим, что состав соединения не лежит на изучаемом разрезе и принадлежит тройной взаимной системе Na, Ba // BO_2 , F.

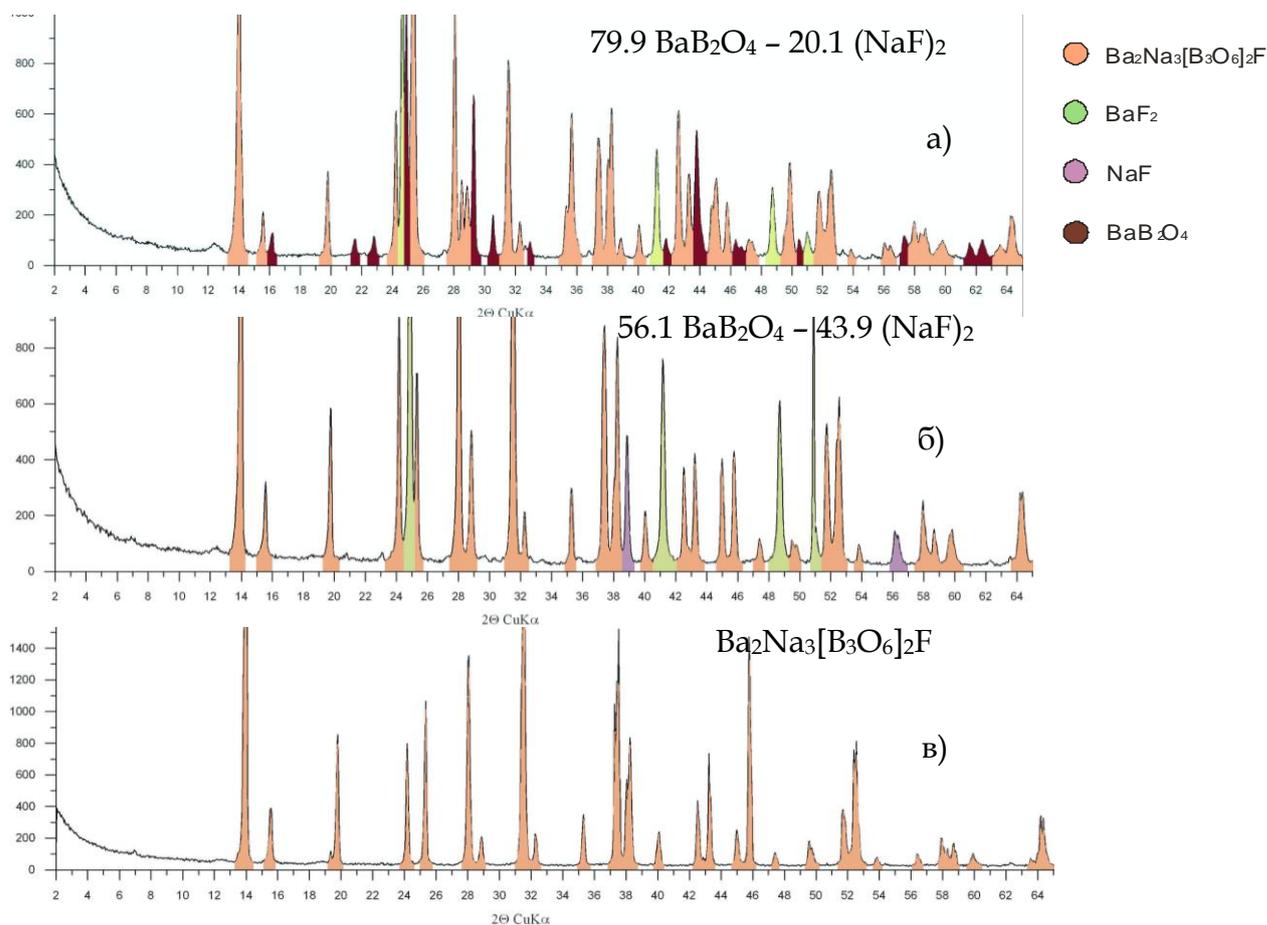


Рис. 2.4_3. Результаты твердофазного синтеза образцов состава 79.9 мол. % BaB_2O_4 , 20.1 мол. % $(\text{NaF})_2$ (а), 56.1 мол. % BaB_2O_4 , 43.9 мол. % $(\text{NaF})_2$ (б) и рентгенограмма округлой були, выращенной на разрезе из состава 60.1 мол. % BaB_2O_4 , 39.9 мол. % $(\text{NaF})_2$.

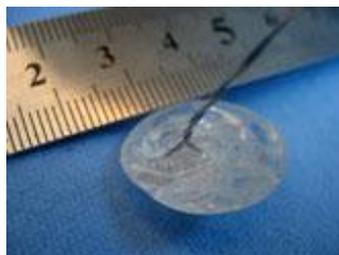
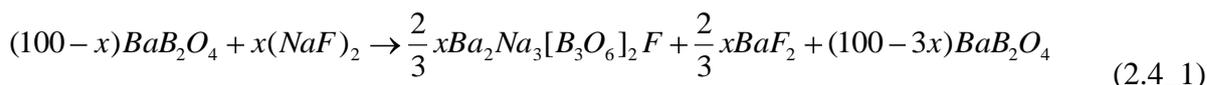


Рис. 2.4_4. Фотография округлой були $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$ (X-фаза), выращенной на разрезе $\text{BaB}_2\text{O}_4 - (\text{NaF})_2$ из состава 60.1 мол. % BaB_2O_4 , 39.9 мол. % $(\text{NaF})_2$.

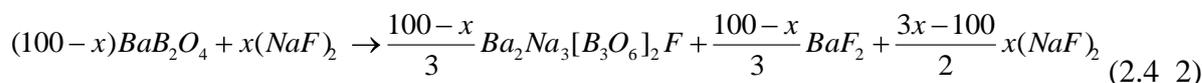
Установлено, что при концентрациях, меньших 33.(3) мол. % $(\text{NaF})_2$, в твердой фазе присутствует смесь BaB_2O_4 , BaF_2 и $\text{Ba}_2\text{Na}_3(\text{B}_3\text{O}_6)_2\text{F}$; при концентрациях, больших 33.(3) мол. % $(\text{NaF})_2$ – NaF , BaF_2 и $\text{Ba}_2\text{Na}_3(\text{B}_3\text{O}_6)_2\text{F}$. При концентрации 33.(3) мол. % $(\text{NaF})_2$, т.е. при соотношении $\text{BaB}_2\text{O}_4:(\text{NaF})_2 = 2:1$, BaB_2O_4 и NaF реагируют полностью с образованием BaF_2 и $\text{Ba}_2\text{Na}_3(\text{B}_3\text{O}_6)_2\text{F}$.

Химическое взаимодействие между BaB_2O_4 и NaF может быть описано следующими реакциями:

при $x \leq 33.(3)$,



при $x \geq 33.(3)$,



где x – мольный процент $(NaF)_2$.

Концентрационный интервал от 18 до 82 мол. % $(NaF)_2$ исследован модифицированным методом ВПА (Кононова, Кох, Федоров, 2004) с последующей кристаллизацией на платиновую петлю (табл. 2.4_3) и методом ДТА. Установлено, что ликвидус состоит из областей первичной кристаллизации трех соединений: BaB_2O_4 , $Ba_2Na_3(B_3O_6)_2F$ и NaF . Концентрационный интервал от 33 до 50 мол. % $(NaF)_2$ соответствует области первичной кристаллизации $Ba_2Na_3(B_3O_6)_2F$.

Таблица 2.4_3. Исследование разреза $BaB_2O_4-(NaF)_2$ модифицированным методом ВПА с последующей кристаллизацией.

Состав, мол. %	Температура начала кристаллизации, °С	Состав закристаллизованной фазы
82.4 BaB_2O_4 – 17.6 $(NaF)_2$	950	α - BaB_2O_4
75 BaB_2O_4 – 25 $(NaF)_2$	870	β - BaB_2O_4
71 BaB_2O_4 – 29 $(NaF)_2$	845	β - BaB_2O_4
66.7 BaB_2O_4 – 33.3 $(NaF)_2$	800	$Ba_2Na_3(B_3O_6)_2F$
60 BaB_2O_4 – 40 $(NaF)_2$	775	$Ba_2Na_3(B_3O_6)_2F$
52 BaB_2O_4 – 48 $(NaF)_2$	760	$Ba_2Na_3(B_3O_6)_2F$
46 BaB_2O_4 – 54 $(NaF)_2$	765	NaF
40 BaB_2O_4 – 60 $(NaF)_2$	810	NaF
26 BaB_2O_4 – 74 $(NaF)_2$	895	NaF

В субликвидусной области можно выделить три области вторичной кристаллизации. На кривых ДТА образцов в области первичной кристаллизации BaB_2O_4 при концентрациях меньших $\sim 33.(3)$ мол. % $(NaF)_2$ при температуре 800 ± 5 °С фиксируются слабые термические эффекты моновариантного плавления $Ba_2Na_3(B_3O_6)_2F$. В области первичной кристаллизации NaF при концентрациях больших ~ 50 мол. % $(NaF)_2$ также выделена узкая область моновариантного плавления $Ba_2Na_3(B_3O_6)_2F$ (рис. 2.4_5). Термические эффекты при температуре 750 °С для концентраций меньших 33.(3) мол. % $(NaF)_2$, соответствуют перитектическому равновесию:



Перитектический характер равновесия (2.4_3) подтверждают данные по исследованию разреза $\text{Ba}_2\text{Na}_3(\text{B}_3\text{O}_6)_2\text{F}-\text{BaF}_2$, представленные в разделе 2.5.2.

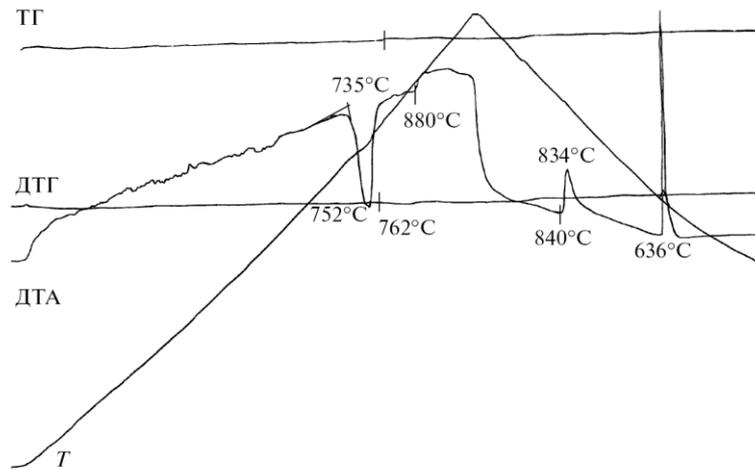


Рис. 2.4_5. Термограмма образца состава 33.3 мол. % BaB_2O_4 , 66.7 мол. % $(\text{NaF})_2$, приготовленного методом твердофазного синтеза (дериватограф Q-1500, масса навески 300 мг, скорость нагревания 10 град/мин).

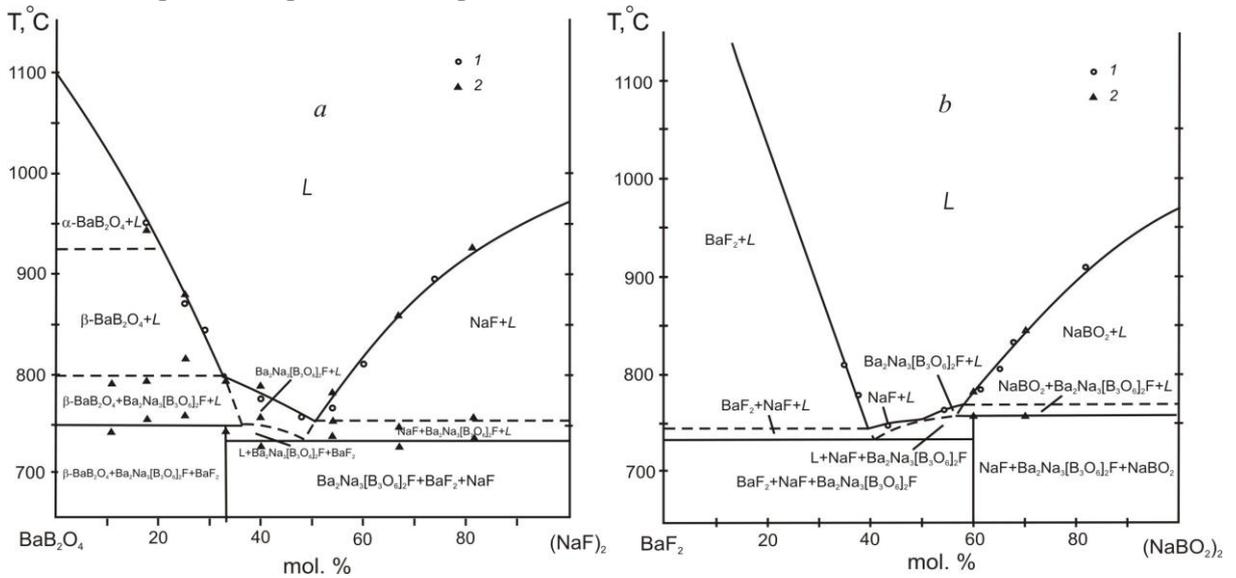


Рис. 2.4_6. Фазовые равновесия по разрезу $\text{BaB}_2\text{O}_4-(\text{NaF})_2$ (a) и $\text{BaF}_2-(\text{NaBO}_2)_2$ (b). 1, данные, полученные методом ВПА; 2, данные, полученные методом, ДТА; $\text{BNBF} - \text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$ (Bekker et al., 2012a).

Для концентраций, больших 33.3(3) мол. % $(\text{NaF})_2$ температура четырехфазного невариантного равновесия $\text{NaF} + \text{BaF}_2 + \text{Ba}_2\text{Na}_3(\text{B}_3\text{O}_6)_2\text{F} + \text{L}$ составила 735 °С. Фазовые равновесия по разрезу $\text{BaB}_2\text{O}_4 - (\text{NaF})_2$ представлены на рис. 2.4_6а.

Полагаем, что повышение равновесной температуры в расплаве с течением времени связано с образованием высокотемпературного соединения BaF_2 и его последующим пиролизом. Химическими процессами в расплаве можно также

объяснить резкое падение коэффициента выхода при росте кристаллов β - BaB_2O_4 (таблица 2.4_1). С течением времени происходит накопление продуктов реакции в расплаве и уменьшение концентрации BaB_2O_4 .

Выводы к разделу 2.4

1) Разрез BaB_2O_4 – $(\text{NaF})_2$ не является квазибинарным, как это считалось ранее. Получен принципиально новый вид фазовых равновесий. В субсолидусной области на всем концентрационном интервале присутствуют соединения BaF_2 и новый фторидоборат бария-натрия $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$ ($P6_3/m$), которые образуются в результате химического взаимодействия между BaB_2O_4 и NaF .

2) Концентрационный интервал от 33 до 50 мол. % $(\text{NaF})_2$ на разрезе BaB_2O_4 – $(\text{NaF})_2$ соответствует области первичной кристаллизации нового соединения $\text{Ba}_2\text{Na}_3(\text{B}_3\text{O}_6)_2\text{F}$.

3) Исследование области первичной кристаллизации соединения $\text{Ba}_2\text{Na}_3(\text{B}_3\text{O}_6)_2\text{F}$ необходимо проводить с учетом его принадлежности к тройной взаимной системе Na , Ba // BO_2 , F .

2.5 Тройная взаимная система Na, Ba // VO_2 , F

Положение тройной взаимной системы Na, Ba // VO_2 , F – сечения $(\text{NaF})_2$ – BaF_2 – BaB_2O_4 – $(\text{NaBO}_2)_2$ – в координационной призме четверной взаимной системы Na, Ba, B // F, O представлено на рис. 2.5_1.

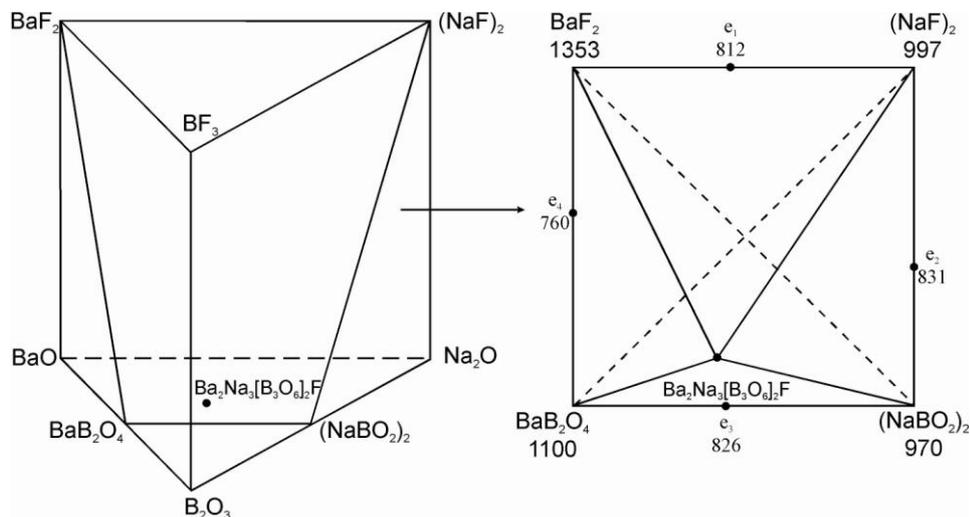


Рис. 2.5_1. Координационная призма составов четверной взаимной системы Na, Ba, B // O, F и положение концентрационного четырехугольника тройной взаимной системы Na, Ba // VO_2 , F. Температуры указаны в градусах Цельсия.

Прежде чем перейти к описанию наших исследований системы Na, Ba // VO_2 , F, остановимся кратко на общей характеристике и существующей классификации тройных взаимных систем.

2.5.1 Общая характеристика и существующие системы классификации тройных взаимных систем

С начала прошлого века исследовано свыше 950 тройных взаимных систем (Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей, 1961; Диаграммы плавкости солевых систем. Тройные взаимные системы, 1976). Теоретические основы тройных взаимных систем были заложены еще 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, независимыми компонентами, с точки зрения правила фаз, являются только три вещества.

Равновесная фазовая диаграмма любой системы состоит из координатного и фазового комплекса. Координатный комплекс – это геометрическая модель системы,

отображающая состав системы в пространстве или на плоскости. Диаграмма составов для тройных систем имеет вид плоского треугольника; взаимных тройных и четверных систем – квадрата (так называемый квадрат Йенеке (Jänecke, 1908)) и трехгранной прямоугольной призмы, соответственно; простых четверных систем – тетраэдра. Диаграммы состояний более сложных систем изображаются сложными многомерными фигурами, например, диаграмма составов пятерной системы изображается четырехмерной фигурой – пентатопом (Радищев, 1973).

Тройные взаимные системы являются частью четверных (или более многокомпонентных) систем, области определения их (диаграммы составов) представляют собой особые сечения соответствующего концентрационного пространства, в простейшем случае – плоское сечение концентрационного тетраэдра (Федоров, Бучинская, Серафимов, 2002). Рассматриваемая нами тройная взаимная система $\text{Na}, \text{Ba} // \text{VO}_2, \text{F}$ является четырехугольным сечением симплекса высшей размерности – тригональной призмы четверной взаимной системы $\text{Na}, \text{Ba}, \text{B} // \text{O}, \text{F}$.

Фазовая диаграмма четверной взаимной системы «состав–температура» может быть представлена пространственной моделью – призмой, основанием которой является квадрат состава, боковыми гранями – диаграммы состояния бинарных систем, а замыкающей поверхностью – поверхность ликвидуса.

Предварительное разбиение диаграммы составов – политопы, – является первым шагом теоретического анализа, позволяющего выявить стабильные ячейки (симплексы), подлежащие дальнейшему экспериментальному исследованию. В тройных взаимных системах разбиение на симплексы начинают с выявления стабильных диагоналей.

На основании правила фаз при трех независимых компонентах в равновесии с расплавом (для конденсированных систем) могут находиться максимально только три твердых фазы. Вследствие этого, в простейшем случае, когда все четыре соли выделяются из расплавов как таковые, в системе существуют две эвтектические инвариантные точки (рис. 2.5_2а).

В точке E'' (в современном обозначении – *перитектической* точке) на рис. 2.5_2б сходятся поля первичной кристаллизации компонентов BX , AY и BY , при этом расположена точка E'' вне треугольника $\text{BX}–\text{AY}–\text{BY}$. Вследствие этого в точке E'' расплав не может застыть в смесь этих компонентов: в тройной точке E'' компонент BY

должен реагировать с имеющимся в жидком расплаве компонентом AX, образуя продукты обмена AY + BX. Так как составы, расположенные справа от диагонали AY–

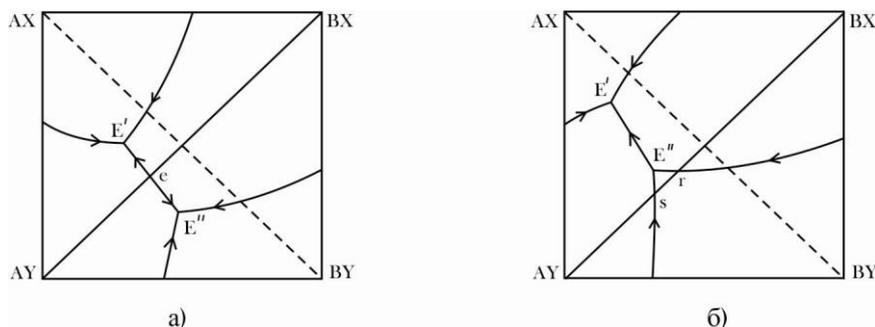


Рис. 2.5_2. Проекция областей первичной кристаллизации соединений в четверных взаимных системах: а) диагональ AY – BX имеет характер бинарной системы с эвтектической точкой перевального характера; б) диагональ AY – BX является бинарной лишь в твердом состоянии и пересекает поле первичной кристаллизации компонента BY (Бергман, Домбровская, 1929).

BX застывают в смесь AY–BX–BY, а слева от диагонали в смесь AY–BX–AX, то составы, расположенные на самой диагонали AY–BX, должны застыть в смесь только AY и BX. Появляющийся на диагонали между точками s и r продукт обмена BY исчезает при окончательном застывании при температуре точки E'' (Бергман, Домбровская, 1929). Диагональ AY и BX, составы которой застывают в смесь этих же компонентов, называют *стабильной* диагональю. Диагональ AX–BY, на которой происходит обмен между компонентами с выделением продуктов обмена, – *нестабильной* диагональю.

Необходимо заметить, что Бергман и Бухалова (Бергман, Домбровская, 1929; Бергман, Бухалова, 1952; 1956) как и их многочисленные последователи, используют существенно другое понятие триангуляции, в том числе тройных взаимных систем, чем Николай Семенович Курнаков. В отличие от Курнакова, который под триангулирующим сечением понимал такие разрезы, которые имеют характер двойных систем и проходят через сингулярные точки дальтонилов в соответствующих двойных системах (Курнаков, 1960), Бергман и Бухалова говорят о триангулирующих сечениях двух типов, а именно – необратимых и обратимых.

Вопрос о сдвиге равновесия обменной реакции в тройных взаимных системах и о причинах, способствующих этому сдвигу, был предметом исследования многих авторов. Так, Густавсон В.Н. (1903) считал, что равновесие смещается в сторону соединения меньших атомов с меньшими, а больших с большими. Это правило

оправдывается примерно для 2/3 всех изученных систем и надежным признаком для определения сдвига равновесия служить не может. Во многих системах не оправдывается и правило *Палкина* А.П. (1949), согласно которому равновесие смещается в сторону образования наиболее высокоплавких компонентов.

Бекетовым Н.Н. (1865), *Каблуковым* И.А. (1905) было отмечено, что реакция обмена направлена в сторону выделения тепла. Накопленный в начале прошлого века обширный экспериментальный материал по изучению более чем 200 взаимных систем А.Г. Бергманом с сотрудниками подтверждал выведенное Каблуковым правило (иногда в литературе его называют также правилом Каблукова-Бекетова-Бергмана, см., например, (Диогенов, Анисимова, 1982)) о совпадении знаков ΔG_{298} и ΔH_{298} . В настоящее время определение сдвига реакции обмена проводят по сумме теплот образования солей из элементов.

В условиях кристаллизации реакция идет в сторону образования пары солей с меньшим изобарным потенциалом $\Delta G_T = \Delta H - T\Delta S_T$, т.е. процесс сопровождается выделением теплоты. Изменение свободной энергии до больших отрицательных величин свидетельствует о практически полном сдвиге реакции в одну сторону. Для характеристики диаграммы необходимо рассчитывать свободную энергию реакции обмена при соответствующих температурах, с введением в расчет свободной энергии кристаллизации из расплавов, однако, провести такой расчет полностью невозможно из-за отсутствия нужных термодимических данных. Тепловой эффект реакции обмена вычисляется при температуре 298 К по теплотам образования солей. Так как температура, при которой происходит превращение одних солей в другие посредством обмена, значительно выше, полученный расчетом тепловой эффект называют «условным».

Следует подчеркнуть, что правило Каблукова – «реакция обмена направляется в сторону выделения тепла», справедливое для подавляющего большинства взаимных систем, имеет и исключения. Как отмечается в работе (Бергман, Бухалова, 1952), «предсказания о характере поверхности ликвидуса на основании условного теплового эффекта при 25° делаются тем менее уверенно, чем меньше этот тепловой эффект». В таких случаях член $T\Delta S$ в уравнении $\Delta G_T = \Delta H - T\Delta S_T$ по абсолютной величине может оказаться больше ΔH и тем самым изменить направление реакции обмена.

Тепловой эффект реакции позволяет не только предсказать направление реакции обмена, но и степень обратимости системы. В 1929 году А.Г. Бергманом и Н.С. Домбровской в работе «Об обменном разложении в отсутствии растворителя»

предложена первая классификация тройных взаимных систем. В зависимости от состояния обменного равновесия, определяемого «условным» термическим эффектом реакции, тройные взаимные системы разделены на три класса:

1. *Обратимо-взаимные* (термический эффект от 0 до 8.4 кДж/моль) – системы, в которых обменное равновесие обратимо, и из сплавов обеих комбинаций взаимных пар выделяются продукты обмена в виде самостоятельных фаз или в виде фаз, заключающих в себе продукты обмена в виде комплексных (двойных) солей или в виде 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, как и поверхность окончательного застывания, является в этой системе непрерывной поверхностью; 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 (Бергман, Домбровская, 1929); поверхность ликвидуса разделена эвтектоидной линией на два поля.

2. *Необратимо-взаимные* (термический эффект от 8.4 до 42 кДж/моль) – системы, в которых равновесие односторонне сдвинуто; из двух диагональных разрезов стабильный является бинарной системой, делящей квадрат составов на две стабильные тройные системы. При этом изотермы стабильных компонентов плавно пересекают стабильную диагональ. Примерами таких систем являются $\text{MgCl}_2 + \text{NaSO}_4 \rightarrow \text{NaCl}_2 + \text{MgSO}_4$ (Бергман, Домбровская, 1929), $\text{Li}_2\text{MoO}_4 + \text{CaSO}_4 \rightarrow \text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{CaMoO}_4$ (Вердиев и др., 2009). К классу необратимо-взаимных систем с комплексным соединением внутри относится система $\text{MgCl}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 \rightarrow (\text{KCl})_2 + \text{MgSO}_4$ (Jänecke, 1912).

3. *Сингулярные взаимные* (термический эффект выше 42 кДж/моль) – системы, в которых равновесие обменного разложения резко односторонне 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 острым углом (пример, $\text{AgNO}_3 + \text{TlCl} \rightarrow \text{AgCl} + \text{TlNO}_3$ (Бергман, Домбровская, 1929)).

Дальнейшее подразделение систем производится на основании: а) вида бинарных боковых систем; б) наличия или отсутствия непрерывных рядов твердых растворов; в) образования бинарных или тройных соединений; г) явления расслоения как на боковых

бинарных системах, так и внутри взаимной системы (Словарь-справочник по физико-химическому анализу, 2012).

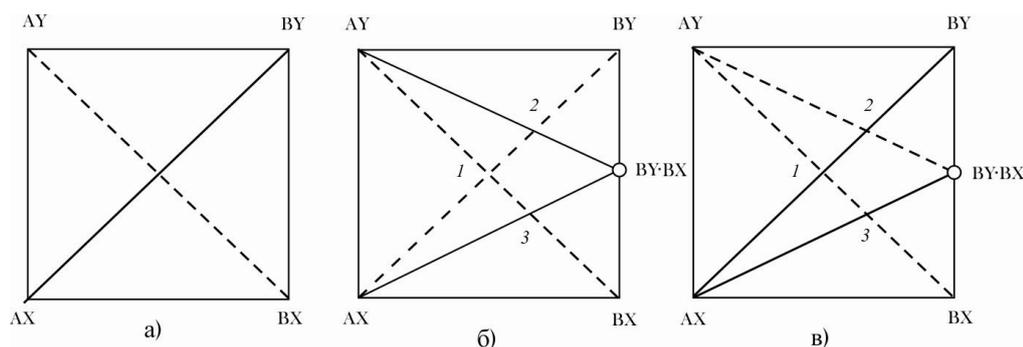
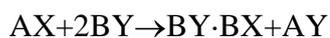
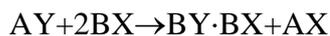


Рис. 2.5_3. Триангуляция тройных взаимных систем по: а – диагональному типу; б – адиагональному типу; в - смешанному (Бергман, Бухалова, 1952).

В более поздней работе 1952 года А.Г. Бергман и Г.А. Бухалова разделяют тройные взаимные системы *по типу строения диаграмм* на диагональные, адиагональные и на системы смешанного типа (Бергман, Бухалова, 1952):

1. *Диагональные* тройные взаимные системы, в которых протекает обменная реакция $AX + BY \leftrightarrow AY + BX$, и триангуляция которых производится одной из диагоналей квадрата. Стабильная диагональная пара при этом может быть двух родов: а) бинарного характера – в этом случае образуются необратимо-взаимные и сингулярные системы (рис. 2.5_3а); б) не иметь характера двойной системы – образуются обратимо-взаимные системы. В таких системах комплексообразование или отсутствует или не принимает участия в окончательной кристаллизации вследствие разложения при температуре, лежащей выше температуры окончательного застывания расплава.

2. *Адиагональные* тройные взаимные системы, разбиение на симплексы которых осуществляется двумя адиагоналями. Такое возможно, если на одной из боковых сторон системы образуется соединение, которое с обеими солями противоположной стороны образует двойные системы (рис. 2.5_3б). Такие триангулирующие сечения называются адиагональными. Точки пересечения диагоналей с адиагональными секущими (точки 2 и 3 на рис. 2.5_3б) отвечают реакциям образования соединений:

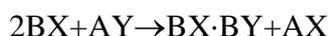
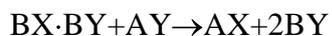


Примером необратимой адиагональной системы является система Li, Sr // F, Cl.

3. Тройные взаимные системы *смешанного* типа, триангуляция которых осуществляется по диагональному и адиагональному сечениям (рис. 2.5_3в). В этом

случае через точку состава соединения проходит лишь одна триангулирующая секущая и одно из диагональных сечений является также триангулирующим.

Взаимодействия, имеющие место в системе, выразятся уравнениями (точки 1 и 3, рис. 2.5_3в):



Системы K, Ba // F, Cl; Rb, Ba // F, Cl являются типичными системами смешанного типа.

Еще один подход к классификации тройных взаимных систем, основанный на *геометрической картине ликвидуса*, предложен Г.Г. Диогеновым (Диогенов, 1994). Классификация Диогенова имеет много общего с классификацией Бергмана, при этом автор полагает, что еще одним признаком, с помощью которого можно судить о сдвиге равновесия во взаимных системах, является растворимость расплавленных электролитов друг в друге. Диогенов выделяет пять типов взаимных систем:

1. *Взаимные системы, в которых образуются только твердые растворы и совершенно отсутствуют чистые компоненты и двойные соединения.* Если все четыре исходные соли изоморфны и образуют в любом двойном сочетании непрерывные твердые растворы, то и ликвидус системы будет представлять собой одно поле непрерывных четверных твердых растворов. Так выглядят системы Na, K // Br, I; Na, K // Br, Cl; (Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей, 1961), Rb, Cs // Br, Cl; Rb, Cs // NO₂, NO₃ (Диаграммы плавкости солевых систем. Тройные взаимные системы, 1976).

По классификации А.Г. Бергмана такие системы относятся к классу *обратимовзаимных*.

2. *Взаимные системы с наличием полей четырех чистых солей и ясно выраженной стабильной диагональю.* К таким системам автор относит системы, в которых во всех четырех двойных системах образуются эвтектики. Примерами таких систем являются Na, Cs // F, Cl; Na, Rb // F, Cl; Na, Cs // Cl, I; Na, Rb // F, Cl (Диаграммы плавкости солевых систем. Тройные взаимные системы, 1976). Стабильной диагональю такая система разбивается на два фазовых треугольника. Рассматриваемые системы могут усложняться вследствие появления двойных соединений. Сдвиг равновесия происходит в сторону солей с меньшей растворимостью.

По классификации А.Г. Бергмана такие системы относятся к классу *необратимо-взаимных систем диагонального типа*.

Ниже, при рассмотрении исследованной нами системы Na, Ba // VO_2 , F будет показано, что эвтектический характер ограничивающих разрезов не может являться достаточным признаком принадлежности к данному типу.

3. *Взаимные системы, в которых присутствует стабильная диагональ и адиагонали (системы смешанного типа)*. К этому типу относятся уже упоминавшиеся при описании систем *смешанного типа* по классификации А.Г. Бергмана K, Ba // F, Cl; Rb, Ba // F, Cl (Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей, 1961).

4. *Взаимные системы, в которых комплексообразование доминирует над процессом обмена*. В таких системах отсутствует стабильная диагональ и триангуляция возможна только с помощью адиагоналей. Примерами таких систем являются, Li, K // SO_4 , WO_4 (Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей, 1961), Li, Na // VO_2 , P_2O_7 ; Cd, Tl // Cl, I (Диаграммы плавкости солевых систем. Тройные взаимные системы, 1976).

По классификации А.Г. Бергмана такие системы относятся к *адиагональным*.

5. *Взаимные системы, в которых наряду с двойными соединениями образуются внутренние соединения*. Таких взаимных систем исследовано достаточно много, одним из первых исследователей таких систем следует считать Йенеке (Jänecke, 1912), который еще в 1912 году изучил систему K, Mg // Cl, SO_4 , ставшую классическим примером взаимных систем с образованием внутреннего соединения.

Ряд систем из хлоридов и сульфатов магния, хлоридов и сульфатов натрия, калия, рубидия и цезия согласно классификации Бергмана А.Г. (тепловой эффект реакции более 42 кДж/моль) должны быть отнесены к типу сингулярных, однако, таковыми не являются и могут быть отнесены только к данному типу предложенной классификации.

Как будет показано ниже, исследованная нами система Na, Ba // VO_2 , F является уникальным примером тройных взаимных систем, в которой тройное соединение образуется в отсутствии двойных.

Рассматривая существующие классификации тройных взаимных систем, следует упомянуть также работу Е.А. Грызловой и Н.А. Козеевой (Gryzlova, Kozuyeva, 2001). Авторы разделяют системы на основании количества и характера термических эффектов на термограмме состава, отвечающего точке пересечения диагоналей системы – точке полного превращения (point of complete conversion).

В работе Косякова В.И. с соавторами (2014) с применением теории графов рассмотрена топология субсолудусных изотермических сечений фазовых диаграмм тройных взаимных систем без непрерывных твердых растворов. Граф сечения представляет собой разбиение четырехугольника составов на треугольники, т.е. является схемой его триангуляции. Проанализированы системы со схемами триангуляций диагонального и адиагонального типов. Найдены соотношения между топологическими параметрами графов, отвечающих таким схемам.

Несколько забегая вперед, отметим, что в качестве единственного примера системы, в которой компоненты реагируют между собой с образованием тройного соединения в отсутствии двойных, в работе (Косяков и др., 2014) приведена исследованная нами система Na, Ba // VO_2 , F.

2.5.2 Фазовые равновесия в системе Na, Ba // VO_2 , F

Двухкомпонентные ограничивающие системы. Соединения BaF_2 , NaF, NaVO_2 и BaB_2O_4 плавятся конгруэнтно при температурах 1353, 997, 970 и 1100 °C, соответственно. Координаты эвтектики системы NaF– BaF_2 e_1 составляют 64 мол. % NaF, 36 мол. % BaF_2 (или 47 мол. % $(\text{NaF})_2$, 53 мол. % BaF_2), 825 °C (Бухалова, Бережная, Бергман, 1961); NaVO_2 –NaF e_2 – 60 мол. % NaVO_2 , 40 мол. % NaF, 831 °C (Petit, Jaeger, 1957); BaB_2O_4 – $(\text{NaVO}_2)_2$ e_3 – 44 мол. % $(\text{NaVO}_2)_2$, 56 мол. % BaB_2O_4 , 826 °C (Huang, Liang, 1981). Фазовые равновесия в ограничивающей системе BaB_2O_4 – BaF_2 детально рассмотрены в разделе 2.3.1. Система является бинарной, координаты эвтектики e_4 – 760 °C, 59 мол. % BaF_2 , 41 мол. % BaB_2O_4 (Bekker et al., 2011; Беккер и др., 2012b).

Таким образом, все четыре ограничивающие системы являются системами эвтектического типа и не содержат промежуточных соединений. По классификации Диогенова в таких системах должны присутствовать стабильная диагональ и четыре поля первичной кристаллизации соединений.

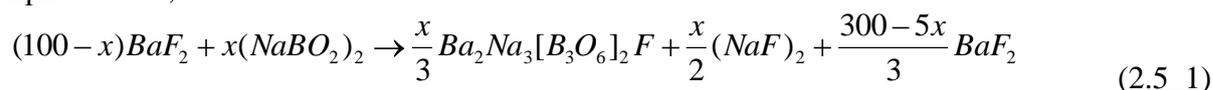
Методика исследования фазовых равновесий детально изложена в разделе 2.1.1. Отметим, что для всех составов тройной взаимной системы Na, Ba // VO_2 , F (кроме составов индивидуальных соединений) максимальная температура твердофазного синтеза не превышала 720 °C. При более высокой температуре происходило сильное спекание образцов.

Диагональные сечения. Установлено, что на обеих диагоналях тройной взаимной системы Na, Ba // VO_2 , F происходит взаимодействие между компонентами, т.е. они являются *нестабильными сечениями*.

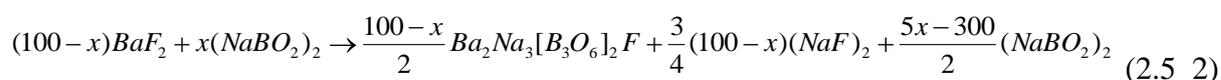
Как показано в разделе 2.4.2, соли BaB_2O_4 и NaF взаимодействуют по реакциям (2.4_1, 2.4_2).

Продуктами взаимодействия солей BaF_2 и $(NaBO_2)_2$, согласно результатам твердофазного синтеза, являются $Ba_2Na_3[B_3O_6]_2F$ и NaF . При концентрациях, меньших 60 мол. % $(NaBO_2)_2$ в твердой фазе присутствуют $Ba_2Na_3[B_3O_6]_2F$, NaF и BaF_2 , больших 60 мол. % $(NaBO_2)_2$ – $Ba_2Na_3[B_3O_6]_2F$, NaF и $NaBO_2$. Взаимодействие между BaF_2 и $(NaBO_2)_2$ может быть описано следующими реакциями:

при $x \leq 60$,



при $x \geq 60$,



где x – мольный процент $(NaBO_2)_2$. При соотношении $BaF_2:(NaBO_2)_2 = 2:3$ ($x=60$) продуктами реакции являются $Ba_2Na_3[B_3O_6]_2F$ и NaF (Bekker et al., 2012a).

Таблица 2.5_1. Исследование разреза $BaF_2 - (NaBO_2)_2$ модифицированным методом ВПА с последующей кристаллизацией (для отдельных составов).

Состав, мол. %	Температура начала кристаллизации, °С	Состав закристаллизованной фазы
65 BaF_2 – 35 $(NaBO_2)_2$	800	BaF_2
62 BaF_2 – 38 $(NaBO_2)_2$	780	BaF_2
58 BaF_2 – 42 $(NaBO_2)_2$	850	NaF
46 BaF_2 – 54 $(NaBO_2)_2$	760	$Ba_2Na_3(B_3O_6)_2F$
38 BaF_2 – 62 $(NaBO_2)_2$	780	$NaBO_2$
35 BaF_2 – 65 $(NaBO_2)_2$	800	$NaBO_2$
32 BaF_2 – 68 $(NaBO_2)_2$	825	$NaBO_2$
18 BaF_2 – 82 $(NaBO_2)_2$	905	$NaBO_2$

Концентрационный интервал от 36 до 82 мол. % $(NaBO_2)_2$ исследован модифицированным методом ВПА с последующей кристаллизацией на платиновую петлю (табл. 2.5_1) и методом ДТА. Установлено, что ликвидус разреза состоит из областей первичной кристаллизации четырех соединений: BaF_2 , NaF , $Ba_2Na_3(B_3O_6)_2F$ и $NaBO_2$ (рис. 2.4_6б) (Bekker et al., 2012a). Термические эффекты при концентрациях, больших 60 мол. % $(NaBO_2)_2$ при температуре 760 °С, соответствуют второму перитектическому равновесию в системе:



Перитектический характер равновесия (2.5_3) подтвержден исследованиями разреза $Ba_2Na_3(B_3O_6)_2F - (NaF)_2$ методом ДТА.

При концентрациях, меньших 60 мол. % $(NaBO_2)_2$, температура четырехфазного инвариантного равновесия $NaF + BaF_2 + Ba_2Na_3(B_3O_6)_2F + L$ составляет 735 °С.

Нами исследованы *триангулирующие разрезы* $Ba_2Na_3[B_3O_6]_2F - BaF_2$, $Ba_2Na_3[B_3O_6]_2F - (NaF)_2$, $Ba_2Na_3[B_3O_6]_2F - BaB_2O_4$ и $Ba_2Na_3[B_3O_6]_2F - (NaBO_2)_2$, разбивающие систему на четыре симплекса (стабильные ячейки).

Исследования разреза $Ba_2Na_3[B_3O_6]_2F - BaF_2$ методом твердофазного синтеза с последующим рентгенофазовым анализом показали, что продуктами реакции исходных компонентов при различных мольных соотношениях являются $Ba_2Na_3[B_3O_6]_2F$ и BaF_2 , т.е. в субсолидусной области разрез квазибинарен. Дальнейшие исследования разреза методом ДТА, модифицированным методом ВПА с последующей кристаллизацией на платиновую петлю и рентгенофазовым анализом (для отдельных составов) показали, что разрез пересекает область первичной кристаллизации соединения BaB_2O_4 (рис. 2.5_4а, таблица 2.5_2).

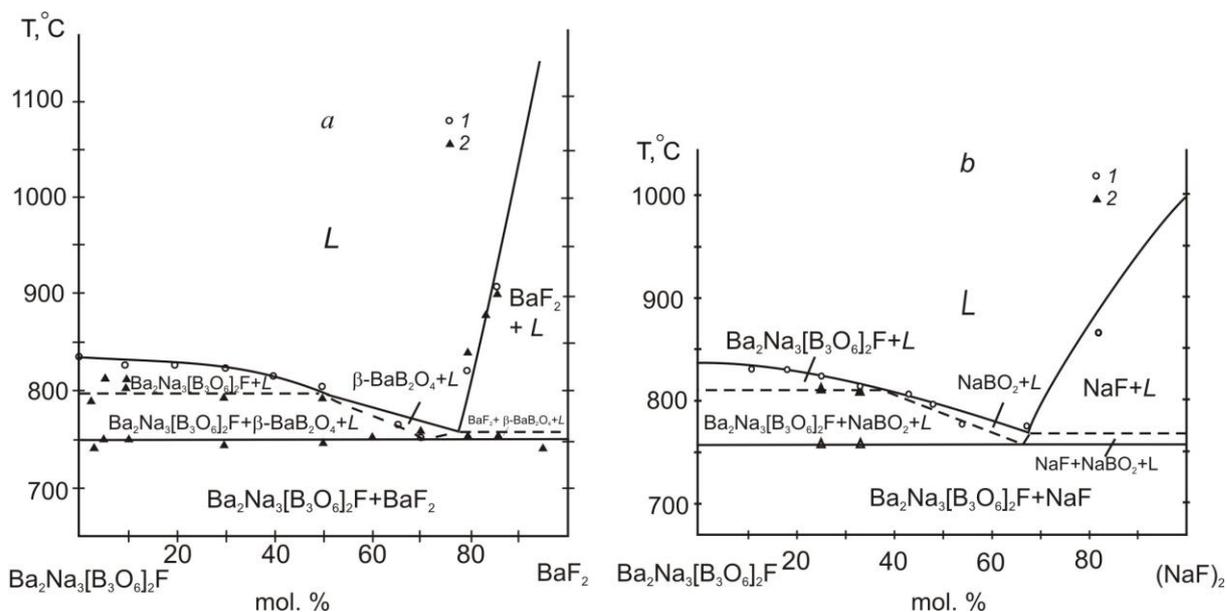


Рис. 2.5_4. Фазовые равновесия по разрезам $Ba_2Na_3[B_3O_6]_2F - BaF_2$ (а) и $Ba_2Na_3[B_3O_6]_2F - (NaF)_2$ (б). 1, данные, полученные методом ВПА; 2, данные, полученные методом ДТА, VBNBF – $Ba_2Na_3[B_3O_6]_2F$.

На термограммах образцов в субликвидусной области при содержании BaF_2 менее 50 мол. % отчетливо проявлены два эффекта. Эффекты при температуре ~750 °С соответствуют инвариантному перитектическому равновесию (2.4_3), при температуре ~800 °С – моновариантному плавлению BaB_2O_4 .

Таблица 2.5_2. Исследование системы $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}-\text{BaF}_2$ методом ВПА с последующей кристаллизацией (для отдельных составов).

Состав, мол. %	Температура начала кристаллизации, °С	Состав закристаллизованной фазы (РФА)
90 $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F} - 10 \text{BaF}_2$	825	
80 $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F} - 20 \text{BaF}_2$	825	$\text{Ba}_2\text{Na}_3(\text{B}_3\text{O}_6)_2\text{F}$
70 $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F} - 30 \text{BaF}_2$	820	
60 $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F} - 40 \text{BaF}_2$	815	
50 $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F} - 50 \text{BaF}_2$	805	$\text{Ba}_2\text{Na}_3(\text{B}_3\text{O}_6)_2\text{F}$
40 $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F} - 60 \text{BaF}_2$	780	
35 $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F} - 65 \text{BaF}_2$	765	$\text{Ba}_2\text{Na}_3(\text{B}_3\text{O}_6)_2\text{F}$
30 $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F} - 70 \text{BaF}_2$	755	
20 $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F} - 80 \text{BaF}_2$	820	
15 $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F} - 85 \text{BaF}_2$	915	BaF_2

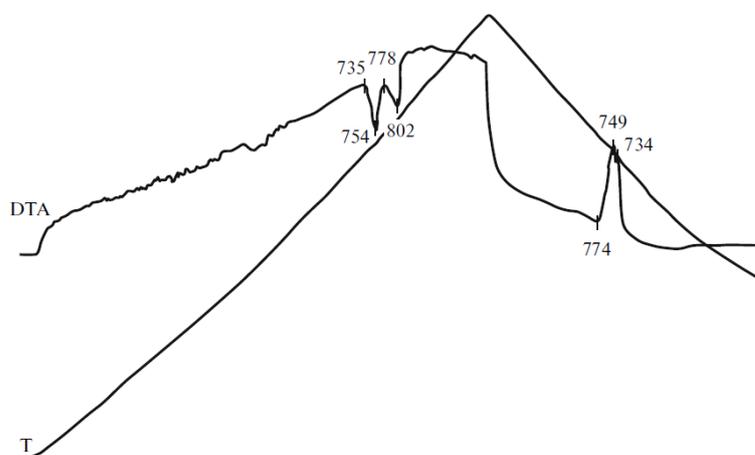


Рис. 2.5_5. Термограмма образца 70 мол. % $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$, 30 мол. % BaF_2 .

На рис. 2.5_5 представлена термограмма состава 70 мол. % $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$, 30 мол. % BaF_2 . С учетом калибровки термопары была введена поправка «+10°С». Первый термический эффект отвечает неинвариантному четырехфазному равновесию. Начало этого эффекта, (735 +10°С) соответствует равновесной температуре. Разница между началом и максимумом этого эффекта (19 °С) является аппаратной поправкой прибора, которая в общем случае зависит от скорости нагрева, массы навески и материала тигля. Второй эффект отвечает инвариантному равновесию плавления $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$. Для определения температуры инвариантного равновесия от температуры максимума этого эффекта отнимается аппаратная поправка и добавляется поправка на калибровку термопары: $802 - 19 + 10 = 793$ °С.

Термический эффект на кривой затвердевания дает нижнюю оценку температуры ликвидуса, что связано с существенным переохлаждением фазового перехода. В ряде

случаев, например, для кристаллизации из расплава ряда веществ со структурой флюорита ($Fm\bar{3}m$), к которому относится BaF_2 , переохлаждение фазового перехода практически отсутствует и кривыми затвердевания для определения температуры ликвидуса можно пользоваться (Федоров и др., 1987). По кривым охлаждения были определены температуры ликвидуса для составов, соответствующих области первичной кристаллизации фторида бария: 80; 82.5 и 85 мол. % BaF_2 . Для остальных составов температуру ликвидуса определяли модифицированным методом ВПА.

Состав 50 мол. % $Ba_2Na_3[B_3O_6]_2F$, 50 мол. % BaF_2 , являющийся точкой пересечения разреза $Ba_2Na_3[B_3O_6]_2F - BaF_2$ и диагонали $BaB_2O_4-(NaF)_2$, соответствует области первичной кристаллизации $Ba_2Na_3[B_3O_6]_2F$, температура кристаллизации ~ 800 °С. В твердой фазе сосуществуют $Ba_2Na_3[B_3O_6]_2F$ и BaF_2 , при температуре ~ 750 °С происходит фазовая реакция (2.4_3). Таким образом, экспериментальные данные для обоих разрезов с высокой точностью совпадают.

Отметим, что в концентрационном интервале, соответствующем, согласно представленной диаграмме, области первичной кристаллизации β - BaB_2O_4 , закристаллизованы спонтанные кристаллы $Ba_2Na_3[B_3O_6]_2F$. Мы связываем это с бóльшим переохлаждением расплава по отношению к β - BaB_2O_4 , чем к $Ba_2Na_3[B_3O_6]_2F$.

Результаты исследования разреза $Ba_2Na_3[B_3O_6]_2F-(NaF)_2$ представлены на рис. 2.5_4б и в таблице 2.5_3. Продуктами твердофазного взаимодействия исходных компонентов на всем концентрационном интервале являются $Ba_2Na_3[B_3O_6]_2F$ и NaF . Аналогично разрезу $Ba_2Na_3[B_3O_6]_2F-BaF_2$, данный разрез является квазибинарным лишь в субсолидусной области.

Таблица 2.5_3. Исследование системы $Ba_2Na_3[B_3O_6]_2F-(NaF)_2$ методами ВПА с последующей кристаллизацией (для отдельных составов).

Состав, мол. %	Температура начала кристаллизации, °С	Состав закристаллизованной фазы
90 $Ba_2Na_3[B_3O_6]_2F - 10 (NaF)_2$	830	
82 $Ba_2Na_3[B_3O_6]_2F - 18 (NaF)_2$	830	$Ba_2Na_3[B_3O_6]_2F$
75 $Ba_2Na_3[B_3O_6]_2F - 25 (NaF)_2$	825	
67 $Ba_2Na_3[B_3O_6]_2F - 33 (NaF)_2$	815	$Ba_2Na_3[B_3O_6]_2F$
57 $Ba_2Na_3[B_3O_6]_2F - 43 (NaF)_2$	805	
52 $Ba_2Na_3[B_3O_6]_2F - 48 (NaF)_2$	795	
46 $Ba_2Na_3[B_3O_6]_2F - 54 (NaF)_2$	765	$NaBO_2$
67 $Ba_2Na_3[B_3O_6]_2F - 33 (NaF)_2$	755	
82 $Ba_2Na_3[B_3O_6]_2F - 18 (NaF)_2$	820	NaF

Разрез пересекает область первичной кристаллизации соединения NaBO_2 , вследствие чего в субликвидусной области при содержании $(\text{NaF})_2$ менее 40 мол. % проявлены два термических эффекта при температурах ~ 760 °С (перитектическая реакция (2.5_3)) и ~ 815 °С (моновариантное плавление NaBO_2), соответственно.

Фазовые равновесия для состава 40 мол. % $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$, 60 мол. % $(\text{NaF})_2$, являющегося точкой пересечения разреза $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}-(\text{NaF})_2$ и диагонали $\text{BaB}_2\text{O}_4 - (\text{NaF})_2$, с высокой точностью совпадают.

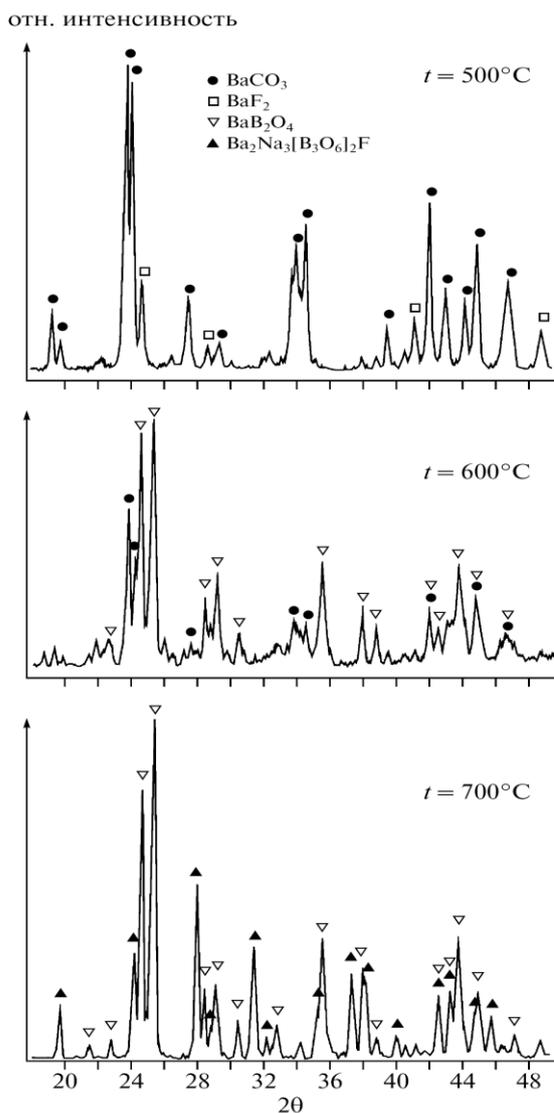


Рис. 2.5_6. Рентгенограммы образца состава: 60 мол. % BaB_2O_4 , 40 мол. % $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$ после последовательного отжига при 500, 600 и 700 °С. Исходные компоненты: BaCO_3 , Na_2CO_3 , NaF и HBO_2 .

Сечения $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}-\text{BaB}_2\text{O}_4$ и $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}-(\text{NaBO}_2)_2$ имеют характер бинарных систем с эвтектическими точками перевального характера с координатами e_5 810 °С, 85 мол. % $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$, 15 мол. % BaB_2O_4 и e_6 800 °С, 62 мол. % $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$, 38 мол. % $(\text{NaBO}_2)_2$, соответственно.

Система $Ba_2Na_3[B_3O_6]_2F-BaB_2O_4$ представляет потенциальный интерес для выращивания кристаллов β - BaB_2O_4 . Рис. 2.5_6 иллюстрирует кинетику твердофазных превращений для состава 60 мол. % BaB_2O_4 , 40 мол. % $Ba_2Na_3[B_3O_6]_2F$. Исходными реактивами являлись $BaCO_3$, Na_2CO_3 , NaF и H_3BO_3 . Отжиг проводили при температурах 500, 600 и 700 °С в течение суток на каждой температурной ступени. Результаты отжига позволяют предположить следующие твердофазные реакции:



По-видимому, реакции (2.5_5) и (2.5_6) идут параллельно, однако, реакция образования β - BaB_2O_4 (2.5_5) начинается при более низких температурах.

Результаты исследования фазовых равновесий методом ВПА и спонтанной кристаллизации (для отдельных составов) приведены в табл. 2.5_4 и на рис. 2.5_7.

Таблица 2.5_4. Исследование системы $Ba_2Na_3[B_3O_6]_2F - BaB_2O_4$ методами ВПА с последующей кристаллизацией (для отдельных составов).

Состав, мол. %	Температура начала кристаллизации, °С Исходные компоненты: BaB_2O_4 и $Ba_2Na_3[B_3O_6]_2F$	Температура начала кристаллизации, °С Исходные компоненты: $BaCO_3$, Na_2CO_3 , NaF и HBO_2	Состав фазы
95 $Ba_2Na_3[B_3O_6]_2F - 5 BaB_2O_4$	815		
90 $Ba_2Na_3[B_3O_6]_2F - 10 BaB_2O_4$	810		$Ba_2Na_3[B_3O_6]_2F$
85 $Ba_2Na_3[B_3O_6]_2F - 15 BaB_2O_4$	800		
80 $Ba_2Na_3[B_3O_6]_2F - 20 BaB_2O_4$	810		
75 $Ba_2Na_3[B_3O_6]_2F - 25 BaB_2O_4$		840	β - BaB_2O_4
70 $Ba_2Na_3[B_3O_6]_2F - 30 BaB_2O_4$	830	845	
60 $Ba_2Na_3[B_3O_6]_2F - 40 BaB_2O_4$		870	
50 $Ba_2Na_3[B_3O_6]_2F - 50 BaB_2O_4$	875	880	
45 $Ba_2Na_3[B_3O_6]_2F - 55 BaB_2O_4$	890	895	β - BaB_2O_4
40 $Ba_2Na_3[B_3O_6]_2F - 60 BaB_2O_4$	905	910	
30 $Ba_2Na_3[B_3O_6]_2F - 70 BaB_2O_4$	940	940	
25 $Ba_2Na_3[B_3O_6]_2F - 75 BaB_2O_4$		970	

Проведены две серии экспериментов. В первой в качестве исходных реактивов использовали предварительно синтезированные BaB_2O_4 и $Ba_2Na_3[B_3O_6]_2F$. После определения равновесной температуры состав расплава изменяли, добавляя расчетное

количество BaV_2O_4 . Во второй серии экспериментов исходными реактивами были BaCO_3 , Na_2CO_3 , NaF и H_3BO_3 . Для каждого изученного состава готовили новый расплав. Уточнение абсолютного значения равновесной температуры проводили путем измерения Pt-Pt/Rh термопарой температуры в центре тигля на поверхности расплава. Во всех экспериментах расплавы предварительно перегревали и выдерживали для гомогенизации. Столь тщательное исследование системы связано с необычным характером линии ликвидуса в области первичной кристаллизации BaV_2O_4 – существованием на ней перегиба (рис. 2.5_7) и, соответственно, с нашим стремлением исключить ошибку эксперимента (Беккер и др., 2012а).

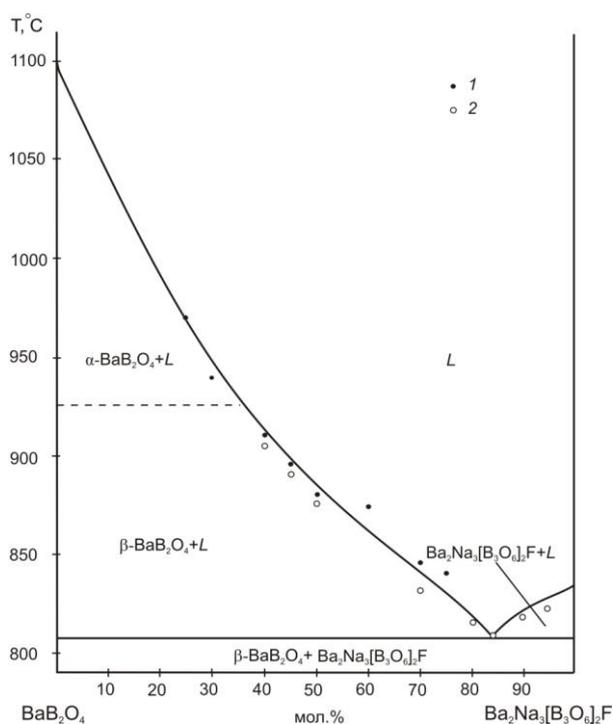


Рис. 2.5_7. Фазовые равновесия в системе $\text{BaV}_2\text{O}_4 - \text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$. Данные получены модифицированным методом ВПА: 1 – исходные компоненты: BaV_2O_4 и $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$; 2 – исходные компоненты: BaCO_3 , Na_2CO_3 , NaF и HBO_2 .

В работе (Федоров, 2001) показано, что одной из возможных причин возникновения перегибов на линии ликвидуса является низкотемпературное метастабильное расщепление расплава, наблюдаемое, в частности, в системах $\text{MO}-\text{SiO}_2$, где $\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}$ (Торопов и др., 1969). При совпадении критической температуры расщепления расплава с кривой моновариантного равновесия возникает точка бифуркации. В изучаемой системе возможность скрытого низкотемпературного расщепления расплава также не исключена.

Для уточнения координат невариантных точек системы дополнительно изучено несколько политермических сечений. Установлено, что ликвидус системы Na, Ba // VO_2 , F состоит из полей первичной кристаллизации пяти соединений: NaF, NaVO_2 , BaV_2O_4 , BaF_2 и $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$ (рис. 2.5_8, рис. 2.5_9а), разделенных кривыми совместной кристаллизации и четырьмя невариантными точками, координаты которых приведены в Таблице 2.5_5.

Таблица 2.5_5. Координаты невариантных точек системы Na, Ba // VO_2 , F.

Обозначение	Характеристика	Состав (мол %)				T, °C
		$(\text{NaVO}_2)_2$	BaV_2O_4	BaF_2	$(\text{NaF})_2$	
P ₁	Переходная	26	18	56	–	750
P ₂	Переходная	15	41	–	45	760
E ₁	Эвтектика	39	5	56	–	735
E ₂	Эвтектика	45	53	8	–	800

Таким образом, в системе Na, Ba // VO_2 , F, все четыре ограничивающих разреза которой являются квазибинарными, двойных соединений нет. При этом вследствие химического взаимодействия между солями в системе образуется тройное соединение $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$, в полюс которого смещается центр сингулярной звезды (рис. 2.5_10а). Обе диагонали системы являются нестабильными.

Аналоги подобной фазовой диаграммы нам неизвестны. Наиболее близким типом фазовой диаграммы является система K, Mg // Cl, SO_4 , описанная в работе Эрнста Йенеке в 1912 году (Jänecke, 1912). Однако в этой системе на ограничивающих разрезах образуются два бинарных соединения $(\text{KMg})_2(\text{SO}_4)_3$, KMgCl_3 , а внутреннее тройное соединение KMgClSO_4 образуется на стабильной диагонали $(\text{KCl})_2\text{--MgSO}_4$. Поверхность ликвидуса системы сложена областями первичной кристаллизации семи соединений, соответственно (рис. 2.5_9б, рис. 2.5_10б).

Известно, что вероятность образования соединений падает при увеличении компонентности систем. Например, в тройной системе $\text{Na}_2\text{O--BaO--V}_2\text{O}_3$ выявлено всего 4 тройных соединения, в то время как в бинарных системах образуется не менее 18 двойных соединений. Согласно данным Бережного вероятность образования тройного соединения при отсутствии соединений в образующих бинарных системах менее 0.01 (Бережной, 1970).

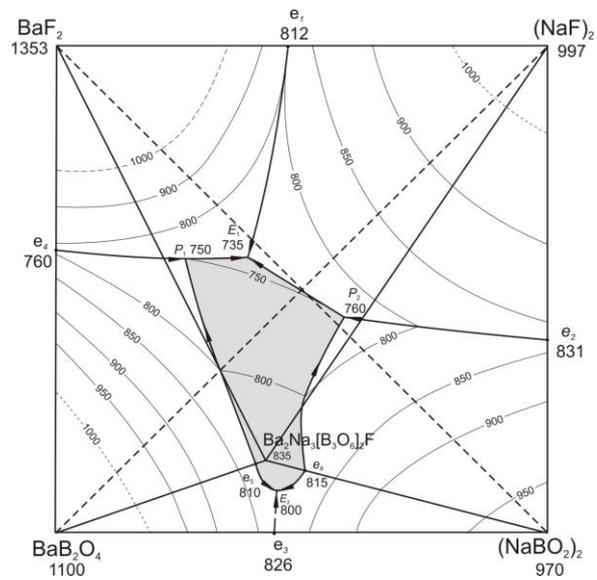


Рис. 2.5_8. Проекция поверхности ликвидуса на квадрат состава системы Na, Ba // BO₂, F. Температуры указаны в градусах Цельсия.

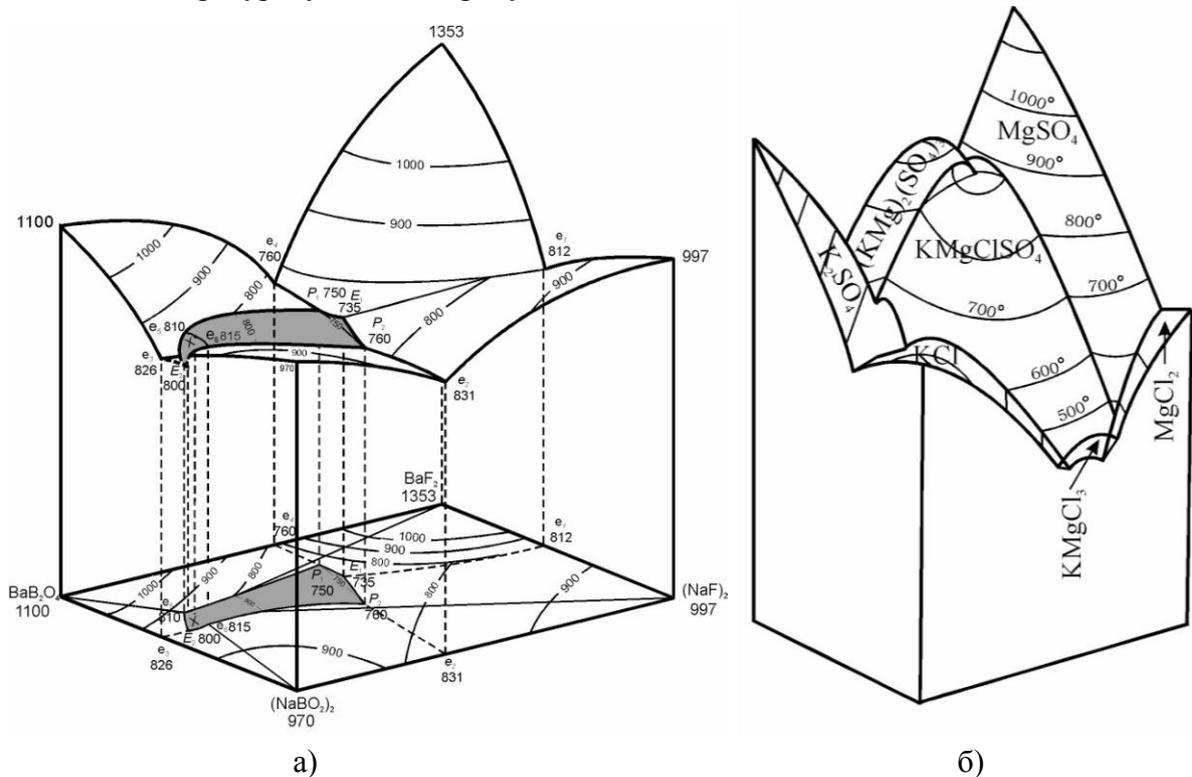


Рис. 2.5_9. Пространственные диаграммы тройных взаимных систем Na, Ba // BO₂, F, температуры указаны в градусах Цельсия (а) и K, Mg // Cl, SO₄ (б, по данным (Jäneske, 1912)).

В работе (Zhao, Li, 2014) сообщается о еще одном центросимметричном фторидоборате натрия-бария $\text{NaBa}_{12}(\text{BO}_3)_7\text{F}_4$ (*I4/mcm*), кристаллизующемся в системе Na, Ba, B // O, F. Кристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа, получены из состава $\text{BaCO}_3:\text{BaF}_2:\text{H}_3\text{BO}_3:\text{NaF} = 3:3:3:1$ путем охлаждения расплава со скоростью

10 град/сут, максимальная температура нагрева составила 970 °С. Какую-либо информацию о свойствах соединения авторы не приводят.

Таблица 2.5_6. Фторидобораты натрия-бария.

Химическая формула	Состав, мол. %	Сингония, пр.гр., Z	Ссылка
$Ba_2Na_3(B_3O_6)_2F$	23.1BaO–23.1Na ₂ O– 46.1B ₂ O ₃ –7.7BaF ₂	гекс.с., $P6_3/m$, 2	(Кох, Конова, Беккер и др., 2009)
$NaBa_{12}(BO_3)_7F_4$	62.5BaO–3.1Na ₂ O– 21.9B ₂ O ₃ –12.5BaF ₂	тетр.с., $I4/mcm$, 4	(Zhao, Li, 2014)

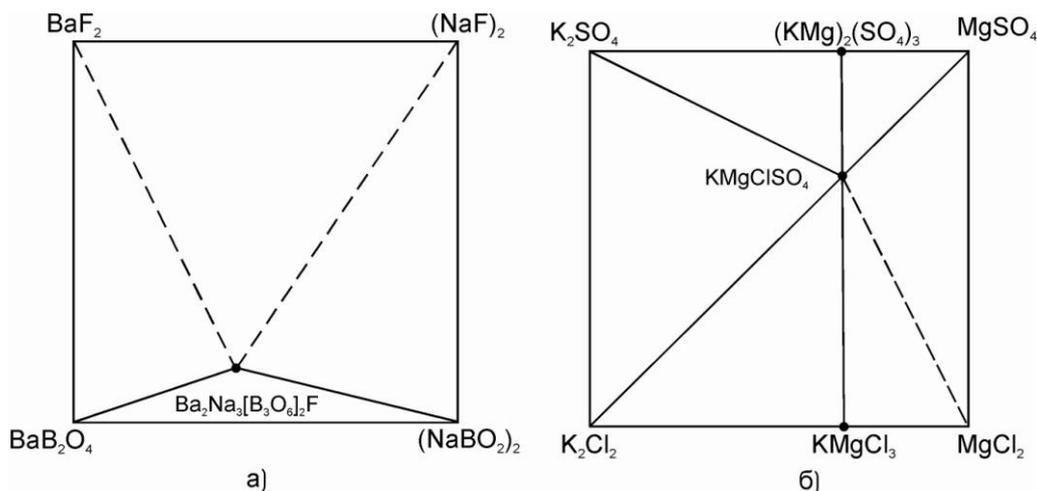


Рис. 2.5_10. Триангуляция тройных взаимных систем Na, Ba // BO_2 , F (а) и K, Mg // Cl, SO_4 (б, по данным (Jänecke, 1912)). Сплошные линии – триангулирующие сечения, стабильные во всем интервале температур до плавления; пунктирные линии – сечения, стабильные только в твердом состоянии.

Выводы к разделу 2.5

1) По результатам комплексного исследования построена фазовая диаграмма тройной взаимной системы Na, Ba // BO_2 , F, в которой происходит образование тройного соединения $Ba_2Na_3[B_3O_6]_2F$ ($P6_3/m$) при отсутствии двойных соединений. Ликвидус системы состоит из полей первичной кристаллизации пяти соединений, NaF, $NaBO_2$, BaB_2O_4 , BaF_2 и $Ba_2Na_3[B_3O_6]_2F$, разделенных кривыми совместной кристаллизации и четырьмя инвариантными точками.

2) Проведенный анализ существующих классификаций тройных взаимных систем позволяет отнести изученную систему к новому еще не описанному в литературе типу тройных взаимных систем. Фазовые равновесия в подобных системах не могут быть предсказаны теоретически, основываясь на равновесиях в бинарных системах, и требуют обязательного экспериментального исследования.

2.6 Фторидоборат натрия-бария $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$

2.6.1 Структура и рост кристаллов $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$

Как отмечалось выше, соединение $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$ кристаллизуется в гексагональной сингонии, в центросимметричном виде симметрии, пространственная группа $P6_3/m$, параметры ячейки $a = 7.346(1) \text{ \AA}$, $c = 12.636(2) \text{ \AA}$, $Z = 2$. Структура расшифрована на фрагменте монокристалла с размерами $0.09 \times 0.06 \times 0.04$ мм. Трехмерный экспериментальный набор I_{hkl} получен в области обратного пространства - $12 \leq h \leq 13$, $-12 \leq k \leq 13$, $-22 \leq l \leq 22$ на дифрактометре XCalibur S, Oxford Diffraction Ltd. ($\lambda\text{MoK}\alpha=0.7107 \text{ \AA}$, 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. Детали эксперимента и кристаллографические характеристики $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$ приведены в таблице 2.6_1.

В структуре соединения присутствуют плоские кольцевые группы $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$, т.е. соединение является фторидометабора́том.

Таблица 2.6_1. Кристаллографические характеристики $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$ и данные эксперимента.

Химическая формула	$\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$
M, г/моль	619.51
Сингония, пр.гр., Z	гексагональная, $P6_3/m$ (#176), 2
a, \AA	7.346(1)
c, \AA	12.636(2)
V, \AA^3	590.5 (2)
D_x , г/см ³	3.484
Излучение; λ , \AA	0.7107
μ , см ⁻¹	0.68
T, K	290
Размер образца, мм	$0.09 \times 0.06 \times 0.04$
Дифрактометр	XCalibur S, Oxford Diffraction Ltd.
Тип сканирования	ω
θ_{max} , град	40
Область съемки	$-12 \leq h \leq 13$, $-12 \leq k \leq 13$, $-22 \leq l \leq 22$
Число отражений: измеренных/ независимых (N_1), $R_{\text{int}}/c I > 2\sigma(I)$ (N_2)	16853/1293/1011
Метод уточнения	полноматричный МНК по F^2
Число параметров	40
R-фактор ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0.017$; $wR_2 = 0.036$

<i>R</i> -фактор (по всем данным)	$R_1 = 0.026$; $wR_2 = 0.0844$
Остаточная электронная плотность, ($e/\text{Å}^3$)	$max\ 1.411$; $min\ -1.350$; average 0.141
Программы	SHELXTL

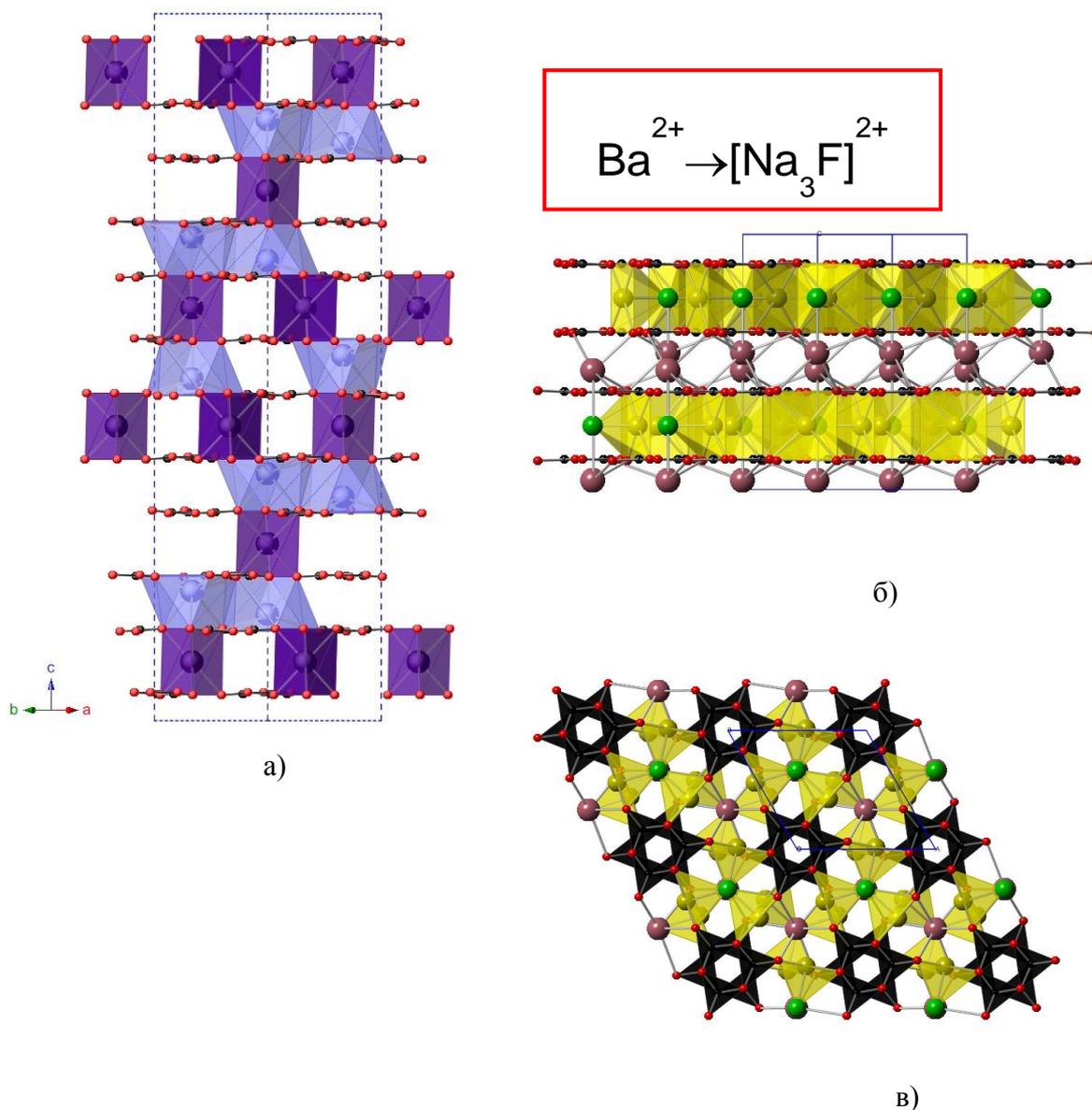


Рис. 2.6_1. Проекция *ac* структуры α - BaV_2O_4 (а) (проекция построена по данным (Mighell et al., 1966)) и $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$ (б), проекция *ab* структуры $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$ (в). Атомы бария, натрия, фтора, бора и кислорода показаны светло-фиолетовым, желтым, зеленым, черным и красным цветом, соответственно.

На рис. 2.6_1 (а, б) показаны проекции *ac* структуры α - BaV_2O_4 и $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$, соответственно. Можно видеть, что структура $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$, так же, как и структура α - BaV_2O_4 , имеет псевдослоистый характер. В структуре α - BaV_2O_4 происходит чередование слоев, сложенных атомами бария в шестерной (полиэдр – тригональная призма) и девятерной координации, соответственно, со слоями из компланарно

расположенных метагрупп $[B_3O_6]^{3-}$. Структуру $Ba_2Na_3(B_3O_6)_2F$ можно рассматривать как структуру α - BaB_2O_4 , в которой атом бария в шестерной координации замещен на треугольник $[Na_3F]^{2+}$, согласно схеме $Ba^{2+} \rightarrow [Na_3F]^{2+}$, с сохранением общей топологии структуры. Атомы бария в структуре $Ba_2Na_3(B_3O_6)_2F$ находятся в десятерной координации (9 атомов кислорода и один атом фтора).

Обращаясь к классической триаде «состав – структура – свойство» в кристаллах соединения $Ba_2Na_3(B_3O_6)_2F$, так же как и в α - BaB_2O_4 , можно ожидать высокого двупреломления.

Соединение $Ba_2Na_3(B_3O_6)_2F$ синтезировано при температуре 690 °С из исходных компонентов ($BaCO_3$, H_3BO_3 , Na_2CO_3 , NaF). Рентгенограмма образца, полученного твердофазным синтезом, идентична расчетной рентгенограмме соединения $Ba_2Na_3(B_3O_6)_2F$ (рис. 2.6_2).

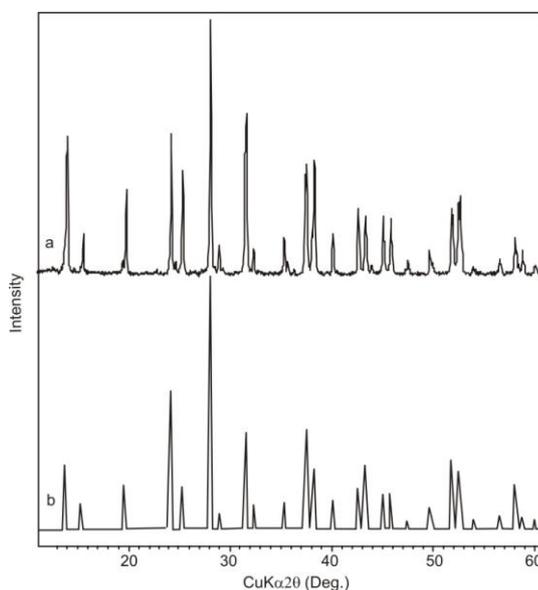


Рис. 2.6_2. Рентгенограмма соединения $Ba_2Na_3[B_3O_6]_2F$, полученного твердофазным синтезом (а); расчетная рентгенограмма (б).

Соединение $Ba_2Na_3[B_3O_6]_2F$ плавится конгруэнтно при температуре 835 °С. Кристаллы соединения $Ba_2Na_3[B_3O_6]_2F$ выращивали из состава 66.7 мол. % BaB_2O_4 , 33.3 мол. % $(NaF)_2$, являющегося точкой пересечения разрезов $BaB_2O_4 - (NaF)_2$, $Ba_2Na_3[B_3O_6]_2F - BaF_2$, а также на разрезе $Ba_2Na_3[B_3O_6]_2F - BaF_2$ из состава 40 мол. % BaF_2 , 60 мол. % $Ba_2Na_3[B_3O_6]_2F$.

Фактически, оба состава принадлежат системе $Ba_2Na_3[B_3O_6]_2F - BaF_2$, так как система $BaB_2O_4 - NaF$ химически неустойчива: при равных мольных соотношениях BaB_2O_4 и NaF реагируют полностью с образованием BaF_2 и $Ba_2Na_3[B_3O_6]_2F$ (Bekker et

al., 2012). Реакция завершается в твердой фазе при температуре 720 °С, т.е. состав 50 мол. % BaB_2O_4 , 50 мол. % NaF тождественен составу 50 мол. % BaF_2 , 50 мол. % $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$.

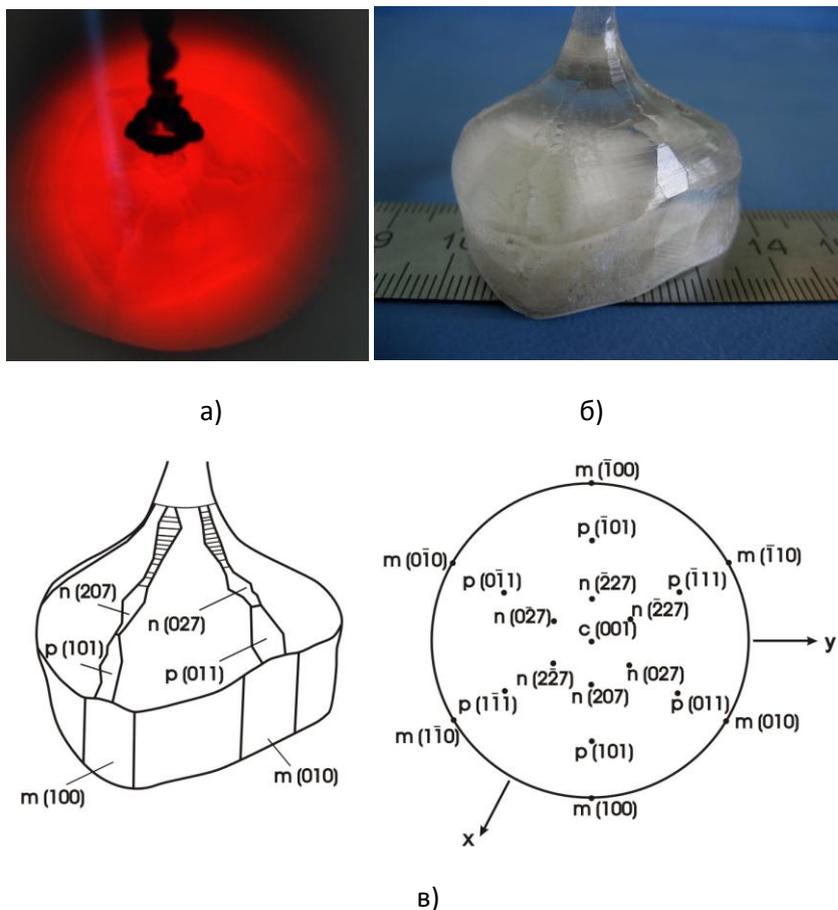


Рис. 2.6_3. Фотография растущего кристалла $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$ (а), кристалл (б), схема огранения и стереографическая проекция (в). Кристалл выращен на разрезе $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F} - \text{BaF}_2$ из состава 60 мол. % $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$, 40 мол. % BaF_2 .

Рост кристаллов проводили в нагревательной печи с вертикальным расположением нагревательных элементов вокруг муфеля. Шихту готовили через стадии твердофазного синтеза, исходными реактивами являлись BaCO_3 , H_3BO_3 , Na_2CO_3 , NaF , BaF_2 марки «ос.ч». В платиновый тигель диаметром 50 мм и высотой 60 мм наплавляли раствор-расплав массой 450 г через стадии твердофазного синтеза. При температуре 850 °С высокотемпературный раствор выдерживали для гомогенизации в течение суток. Кристаллы выращивали на затравку с поперечным сечением 25 мм², ориентированную вдоль оптической оси. Температура начала кристаллизации составляла 820 °С. После определения равновесной температуры при касании затравкой в центре поверхности раствор-расплава производили ее разращивание при постоянных значениях скоростей одностороннего вращения 1 об/мин и вытягивания 0.4

мм/сут. Скорость снижения температуры составляла 0.5–1 град/сут, продолжительность эксперимента 50–60 дней, интервал снижения температуры 45–61 град. Коэффициент выхода кристалла составлял 2.11–1.90 г/(кг·град).

В огранке кристалла, изображенного на рис. 2.6_3 присутствуют шесть граней призмы {100}, площадь которых достигает 11×11 мм² и чередующиеся многочисленные грани двух бипирамид {101}, {207} площадью до 2×2 мм. Грани проиндексированы с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-3.

Разработана методика получения кристаллов $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$ оптического качества (рис. 2.6_4).

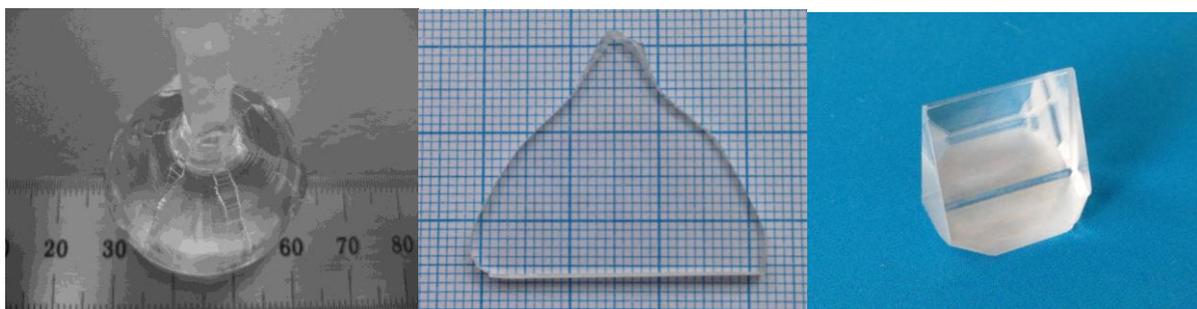


Рис. 2.6_4. Фотографии кристалла $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$, выращенного на ориентированную вдоль оптической оси затравку, изготовленной из него пластины и призмы для исследования свойств.

2.6.2 Оптические свойства $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$

Нами исследованы оптические свойства нелегированных кристаллов $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$ и активированных ионами неодима Nd^{3+} .

2.6.2.1 Методика эксперимента

Составы, использованные для выращивания кристаллов $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$, приведены в Таблице 2.6._2.

Нелегированные кристаллы $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$ выращивали по методике, описанной в разделе 2.6.1. Активированные кристаллы выращивали на платиновую петлю из тиглей диаметром 40 мм, масса расплава 40 г. На рис. 2.6_5 приведены фотографии образцов, изготовленных из нелегированного и активированного неодимом кристаллов $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$.

Спектры КР образцов записаны в диапазоне от 25 до 1100 см⁻¹ при комнатной температуре в геометрии обратного рассеяния, с использованием трехрешеточного спектрометра TriVista 777 в области 25-1100 см⁻¹. Для возбуждения использовали

аргоновый лазер с длиной волны генерации 514.5 нм, мощность излучения 30 мВт. Спектральное разрешение – полуширина линии выходного спектра – 2 см^{-1} (FWHM – Full Width Half Maximum). В измеренном спектре вычтена фотолюминесценция в предположении линейной зависимости для всего спектрального диапазона.

Таблица 2.6_2. Составы, используемые для выращивания кристаллов $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$.

Кристалл	Состав высокотемпературного раствора			
	мол. %			вес. %
	BaO	B ₂ O ₃	NaF	Nd ₂ O ₃
$\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$	25.0	25.0	50.0	–
$\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$	26.5	26.5	47.0	6

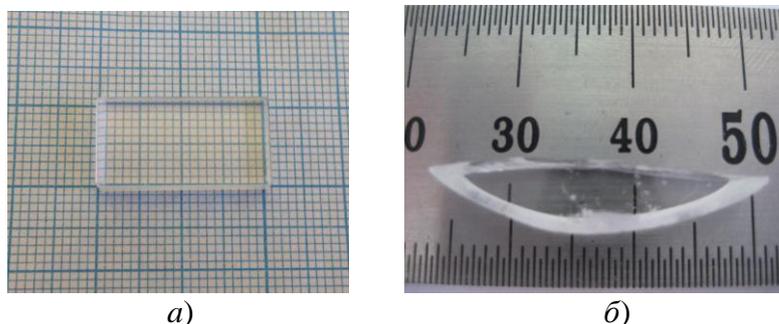


Рис. 2.6_5. Фотографии образцов, изготовленных из неактивированного кристалла $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$ (а) и легированного неодимом (б). Толщина образцов 2.5 мм.

Спектры поглощения измерены при 80 и 300 К с использованием спектрофотометра СФ-20 (ЛОМО, Санкт-Петербург).

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) кристаллов записаны при 80 и 300 К на дифракционном флуоресцентном спектрофотометре СДЛ-1. Люминесценция возбуждалась Hg лампой ДРШ100/2,100 Вт через светофильтр УФС1. Кристалл располагался в металлическом вакуумном криостате с кварцевыми окнами. Спектры возбуждения люминесценции записывали с использованием Хе лампы, 1кВт и дифракционного монохроматора МДР2 для выделения необходимого спектрального диапазона.

Спектры рентгенолюминесценции (РЛ) получены с использованием настольной рентгеновской установки УРС55Б при напряжении 40 кВ, 20 мА, вольфрамовый антикатод ($\lambda = 0.176 \text{ \AA}$). Регистрировали спектры РЛ с помощью монохроматора МДР2 и ФЭУ100 (в УФ и видимой части спектра) и охлажденного ФЭУ83 (ближняя ИК область, до 1.3 микрона).

2.6.2.2 Результаты экспериментов

Спектры комбинационного рассеяния. На рис. 2.6_6 приведены спектры комбинационного рассеяния кристалла $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$, а также кристаллов α - и β - BaB_2O_4 , снятых в аналогичных условиях. Отметим, что спектры комбинационного рассеяния нелегированных и активированных неодимом кристаллов $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$ были идентичны.

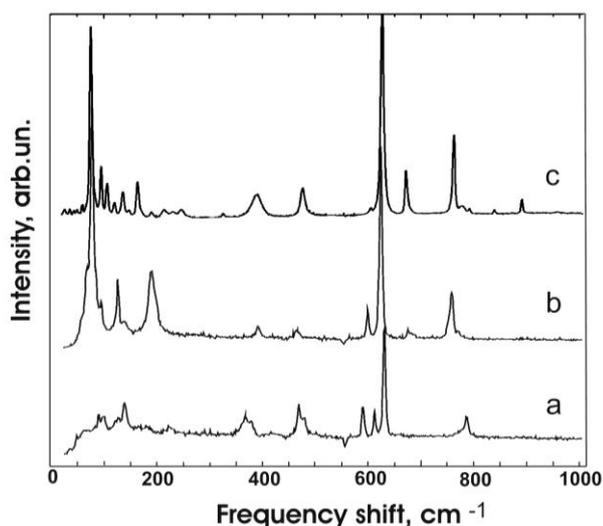


Рис. 2.6_6. Спектры комбинационного рассеяния образцов: а – β - BaB_2O_4 , б – α - BaB_2O_4 , в – $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$.

Общей особенностью указанных кристаллов является присутствие в структуре метаборатных колец $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$. Колебательные спектры кристаллов, содержащих кольцевые $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$ группы, могут быть разделены на две хорошо разрешенные части: высокочастотные внутренние моды анионных групп и низкочастотные внешние моды (0 – 300 cm^{-1}), связанные с колебания катионов и анионов относительно друг друга (Ney et al., 1998; Roussigne et al., 1992).

Следует отметить близость колебательных спектров α - BaB_2O_4 и $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$, обусловленную близостью их структур, однако, в последнем соединении наблюдаются дополнительные полосы в области внешних (слабые полосы в области 100 – 270 cm^{-1}) и внутренних колебаний (полосы 840 и 892 cm^{-1}). Так как связь между катионными и анионными группами существенно слабее, чем связь в пределах анионных групп, в первом приближении полагают, что внутренние частотные моды анионных групп независимы от кристаллической структуры (Ney et al., 1998; Roussigne et al., 1992). Однако исследования ортоборатов и их расплавов показали, что влияние ковалентного вклада в энергию связи между катионом и $[\text{BO}_3]^{3-}$ группами может быть достаточно

большим (Voron'ko et al., 2005). Поэтому, новую полосу на 892 см^{-1} , вероятно, можно приписать симметричным растягивающим колебаниям В–О связей анионов вблизи трех атомов Na.

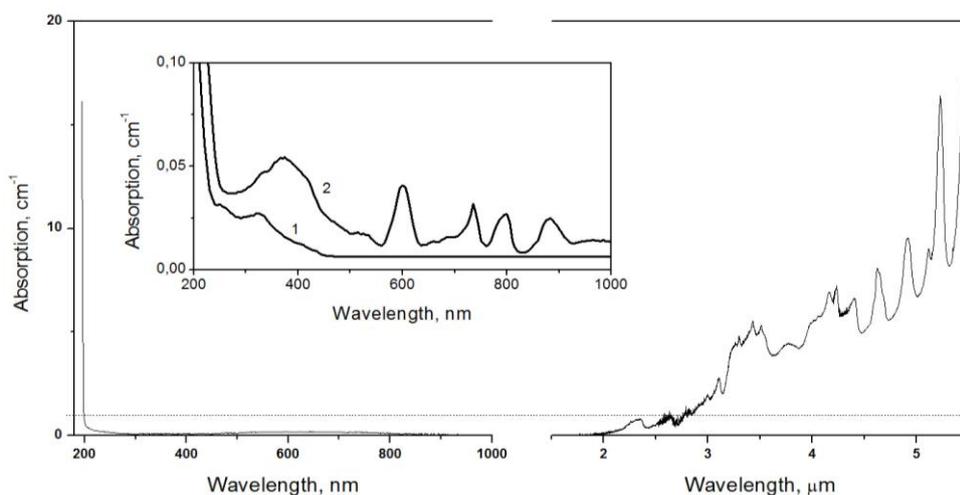


Рис. 2.6_7. Спектр поглощения нелегированного кристалла $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$ при 300 К, $d = 2.5$ мм. На вставке показаны фрагменты спектров поглощения нелегированного (1) и активированного ионами Nd^{3+} (2) кристалла $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$ при $T = 80$ К.

Спектр поглощения нелегированных и активированных ионами неодима кристаллов $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$ записан в диапазоне от 190–1000 нм рис. 2.6_7. Для нелегированного кристалла фундаментальное поглощение начинается от 197 нм, в средней ИК-области – от 2 мкм. В спектрах нелегированного и активированного кристаллов проявлена широкая полоса вблизи 380 нм (FWHM ~ 80 нм) (рис. 2.6_7, вставка). В активированном кристалле также присутствуют несколько более узких полос вблизи 600, 750, 800 и 870 нм (FWHM ~ 30 нм); более отчетливо полосы проявляются при 80 К. Полосы с $\lambda > 500$ нм, предположительно, связаны с электронными переходами от $^4\text{I}_{9/2}$ основного состояния до ряда возбужденных состояний ($^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{5/2} + ^2\text{G}_{7/2}$, $^4\text{F}_{7/2} + ^4\text{S}_{3/2}$, $^4\text{F}_{5/2} + ^4\text{H}_{9/2}$ и $^4\text{F}_{3/2}$, соответственно) в Nd^{3+} ионе. Сложная широкая полоса в области 340–420 нм обусловлена, по-видимому, как структурными дефектами, так и переходами с основного $^4\text{I}_j = 9/2, 11/2, 13/2, 15/2$ мультиплета на возбужденные $^4\text{D}_{1/2..5/2}$ и $^2\text{P}_{3/2}$ мультиплеты Nd^{3+} . Слабые полосы поглощения наблюдались также в диапазонах 220–250 нм и 250–295 нм в нелегированных кристаллах $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$ при 80 К (рис. 2.6_7). Эти коротковолновые полосы могут быть обусловлены собственными и примесными дефектами структуры (Solntsev et al., 2008; Hong et al., 2003; Foulon et al., 1995).

Исследованы спектры фото- и ренгенолюминесценции нелегированных и активированных кристаллов $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$. На спектрах РЛ кристаллов проявлена широкая полоса, центрированная около 330 нм (FWHM ~ 130 нм) (рис. 2.6_8).

В активированных кристаллах присутствует дополнительное излучение около 880 и 1060 нм. Детали спектров показаны на вставке рис. 2.6_8 и на рис. 2.6_9а, соответственно. Полосы на 880 и 1060 нм проявлены также и на спектрах ФЛ Nd: $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$, записанных при возбуждении на 740 нм (рис. 2.6_9б). В спектрах РЛ и ФЛ эмиссия на 1060 нм является наиболее интенсивной. При охлаждении кристаллов до 80 К интенсивность ФЛ увеличивается в два раза, при этом структура спектра не становится более отчетливой. Это означает, что существует сильное неоднородное уширение для линий неодима в $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$. Такое уширение свидетельствует о значительной деформации в кристаллической решетке вблизи ионов Nd^{3+} . Спектры возбуждения для этих эмиссий идентичны; спектр возбуждения люминесценции для 1056 нм показан на рис. 2.6_10. Как следует из рис. 2.6_10 ФЛ возбуждается в ряде структурированных полос, сосредоточенных около 350, 470, 585, 700, 750, 803 и 877 нм, у некоторых есть аналоги в спектрах поглощения (рис. 2.6_7). Эти полосы соответствуют $4f^3-4f^3$ переходам иона Nd^{3+} . Соответствующие переходы определены на основе данных работ *Koningstein, Geusic* (1964) и *Carnall et al.* (1968).

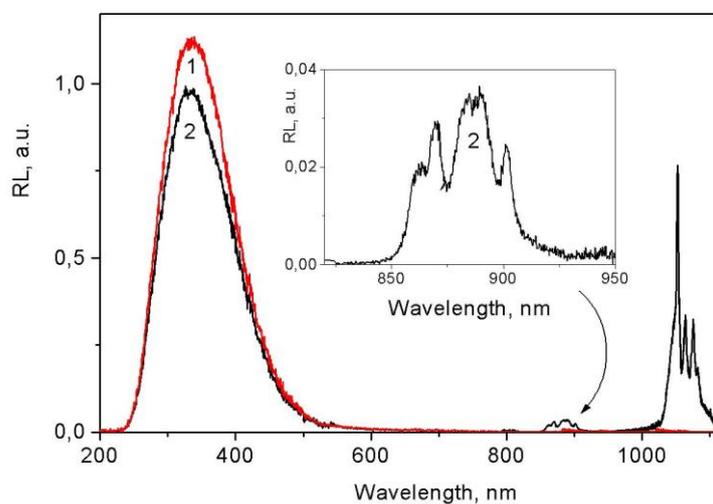


Рис. 2.6_8. Спектры РЛ нелегированного (1) и активированного Nd^{3+} $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$ (2) при 300 К. На вставке: фрагмент спектра (2) в области от 800 до 950 нм.

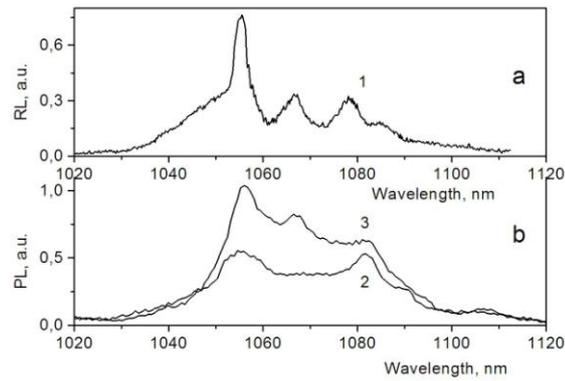


Рис. 2.6_9. Фрагмент спектра РЛ (а, кривая 1) в сравнении со спектрами ФЛ, записанными при 300 К (2) и 80 К (3) для Nd: Ba₂Na₃[B₃O₆]₂F (б). Длина волны возбуждения ФЛ 740 нм.

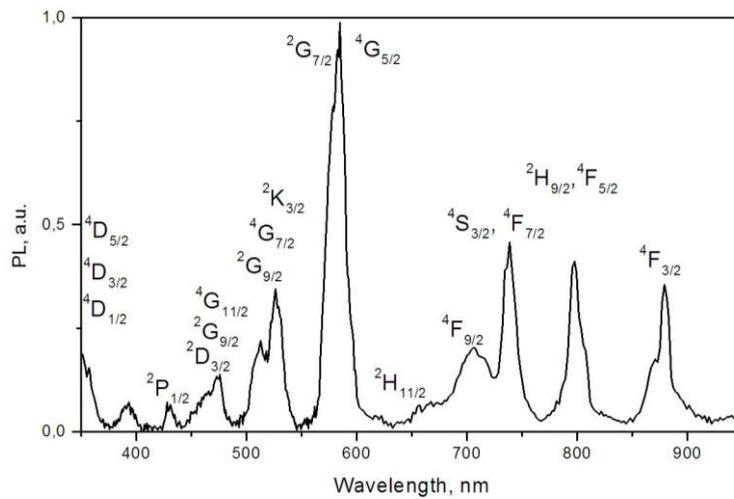


Рис. 2.6_10. Спектр возбуждения люминесценции при ФЛ на 1056 нм при 80 К в Nd: Ba₂Na₃[B₃O₆]₂F.

В приведенных спектрах люминесцентного испускания (рис. 2.6_8, 2.6_9) были выделены отдельные пики эмиссии с максимумами вблизи 1052 (наиболее интенсивная эмиссия), 1064, 1075, 1082 нм, также следует ожидать эмиссию в области от 1035 до 1050 нм. Как минимум пять компонент на 862, 869, 883, 889, 901 нм различимы в полосе люминесценции вблизи 880 нм. Эти линии на 880 и 1060 нм обусловлены излучательными переходами, возникающими на уровнях долгоживущего мультиплета $^4F_{3/2}$ и заканчивающимися на уровнях $^4I_{11/2}$ и $^4I_{9/2}$ мультиплетов Nd³⁺:Ba₂Na₃[B₃O₆]₂F, соответственно. Если вырождение мультиплета J будет полностью снято (за исключением Крамерсова вырождения), тогда для $^4I_{11/2}$ и $^4I_{9/2}$ состояний следует ожидать шесть и пять подуровней, соответственно. Анализ тонкой структуры позволяет заключить, что:

1) симметрия кристаллического поля иона Nd^{3+} в решетке $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$ ниже, чем симметрия иона Ba^{2+} (C_3);

2) $(J+1/2)$ -кратное вырождение полностью снимается для $^4I_{11/2}$ и $^4I_{9/2}$ состояний.

Большая ширина пиков, связанных с ионами Nd^{3+} в спектрах ФЛ и РЛ (около 4.5 нм или 6 мэВ), вероятно, связана с некоторым разбросом параметров кристаллического поля вблизи иона Nd^{3+} , возникающим за счет различных способов компенсации избыточного заряда неодима, замещающего барий. Это приводит к уширению полос люминесценции и невозможности точного определения расщепления, особенно внутри $^4I_{11/2}$ мультиплета.

Широкая группа на 330 нм в спектре РЛ (рис. 2.6_8), как предполагается, обусловлена собственными дефектами в структуре кристалла. Дефектами могут быть вакансии бария или кислорода, которые действуют в качестве глубоких электронных ловушек в запрещенной зоне (Solntsev et al., 2008; Hong et al., 2003; Hong et al., 2004).

Представляется целесообразным сопоставить полученные результаты с хорошо изученными кристаллами $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$. Известно, что при выращивании $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ из высокотемпературных растворов основной примесью в кристалле являются ионы натрия. При содержании натрия в образцах 0.02 мас. % и более авторы работы (Hong et al., 2003) наблюдали пики термо-стимулированной люминесценции (ТСЛ) при 123, 200 и 240 °С с эмиссионным максимумом $\lambda = 400$ нм. При содержании натрия менее 0.002 мас. % пики ТСЛ при 80-90 °С имели эмиссионный максимум $\lambda = 360$ нм (Hong et al., 2004). Это свидетельствует о том, что полосы возбуждения 200-215, 220-250 и 250-295 нм, связанные с люминесценцией в области 300 – 450 нм принадлежат разным центрам свечения (Solntsev et al., 2002; Solntsev et al., 2008; Sabharwal, Sangeeta, 1998; Pei et al., 1993; Solntsev et al., 2012). При этом в зависимости от положения Na^+ в структуре возможно несколько энергетических состояний ионов натрия: натрий в позиции бария $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Ba}^{2+}$ и Na^+ в канальных позициях, а также образование вакансий Ва и О (Solntsev et al., 2008; Hong et al., 2003; Hong et al., 2004). Мы полагаем, что при введении в кристаллы ВВО и $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$ ионов Re^{3+} (Nd^{3+}) зарядовая компенсация последних может осуществляться как образованием вакансий бария ($2\text{Re}^{3+} \rightarrow 2\text{Ba}^{2+} + V_{\text{Ba}}$), так и ионами Na^+ , замещающими Ba^{2+} ($\text{Re}^{3+} \rightarrow \text{Ba}^{2+}$, $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Ba}^{2+}$). Присутствие таких дефектов приводит при УФ возбуждении к изменению формы кривой ФЛ в области 300–450 нм с максимумом вблизи 360 нм (Solntsev, Bekker, Yelisseyev et al., 2015).

Сравнительное исследование свойств кристаллов α - BaB_2O_4 , β - BaB_2O_4 и $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$ в терагерцовом (ТГц) спектральном диапазоне. Терагерцовый диапазон частот электромагнитного спектра распространяется от 0.1 до 10 ТГц, что соответствует длинам волн от 3 до 0.03 мм, соответственно. На шкале электромагнитного излучения терагерцовый диапазон расположен между дальним ИК и микроволновым излучением. ТГц-лучи, подобно волнам ИК и микроволнового диапазона, обладают способностью проникать в различные непроводящие материалы. Они способны пройти сквозь бумагу, одежду, картон, дерево, каменную кладку, пластик, керамику, однако не могут глубоко проникнуть в металл и воду, а также сильно поглощаются атмосферой Земли.

В терагерцовом диапазоне лежат колебательные и вращательные моды многих важных органических молекул: аминокислот, полипептидов, белков, ДНК, РНК, что позволяет развивать новые методы спектроскопии биологических образцов, изучать их внутреннюю структуру (Walter et al., 2000, Kutteruf et al., 2003; Fischer et al., 2002; Brucherseifer et al., 2000). В отличие от рентгена, терагерцовое излучение не ионизирует вещество, что позволяет проводить безвредную для человека диагностику. Применение терагерцового диапазона возможно в области биомолекулярной спектроскопии (Walter et al., 2000), контроля окружающей среды (Quema et al., 2003), неразрушающем отображении полупроводников и медицинском отображении (Yamashita et al., 2005; Nan et al., 2000; Kawase et al., 2003).

В настоящее время во всем мире проводятся исследования по созданию методик применения излучения ТГц частотного диапазона. Наиболее мощным источником перестраиваемого ТГц излучения являются лазеры на свободных электронах, но, из-за больших размеров и стоимости, недостаточной стабильности частоты их применение ограничено лабораторией. Особое развитие ТГц спектроскопия получила с появлением и широким распространением фемтосекундных лазеров, излучение которых может применяться как для генерации, так и для регистрации импульсного терагерцового излучения. Разрабатываются оптические компоненты для ТГц диапазона, такие как фазовращатели, модуляторы, аттенюаторы, поляризаторы, волновые пластины.

Для изменения поляризации излучения служат плоскопараллельные пластинки, изготовленные из двупреломляющего материала. Такая пластинка создает определенную разность фаз между ортогональными линейно-поляризованными составляющими излучения. Наиболее распространенными типами пластин являются полуволновые ($\lambda/2$) и четвертьволновые ($\lambda/4$). Пластинка $\lambda/2$ сдвигает фазу на π , а

пластинка $\lambda/4$ – на $\pi/2$. Полуволновая пластинка изменяет направление линейно поляризованного излучения. Четвертьволновая пластинка преобразует линейно поляризованное излучение в циркулярно поляризованное и наоборот. Перспективными кристаллами для терагерцовой поляризационной оптики и параметрических приборов являются полиморфные модификации метабората бария: α -BaB₂O₄ (Liu, Zhang, 2009) и β -BaB₂O₄ (Liu et al., 2008; Saito et al., 2009; Estasio et al., 2008). Кристалл β -BaB₂O₄ также обладает прозрачностью и двупреломлением в терагерцовой области, что важно для фазового согласования, реализуемого на β -BaB₂O₄ удвоителя терагерцовой частоты в оптических параметрических усилителях.

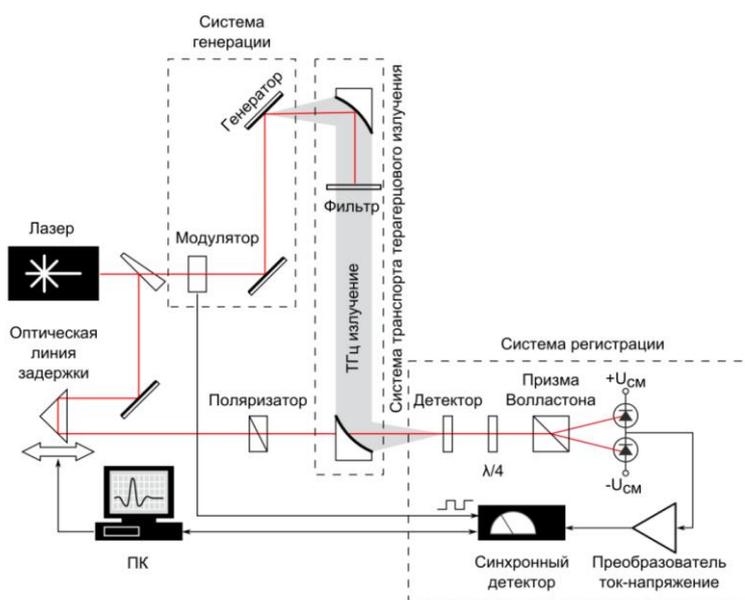


Рис. 2.6_11. Схема импульсного терагерцового спектрометра.

Нами проведено сравнительное исследование свойств кристаллов α -, β -BaB₂O₄ и Ba₂Na₃[B₃O₆]₂F в терагерцовых компонентах спектра (Antsygin et al., 2013). Измерения проводили на импульсном терагерцовом спектрометре (рис. 2.6_11), разработанном в Институте автоматики и электрометрии СО РАН. Основой спектрометра является эрбиевый волоконный лазер с длиной волны излучения 1550 нм (775 нм с модулем удвоения частоты) и длительностью импульса ~ 120 фс. Выходной лазерный пучок делится на два: один направляется в систему генерации, другой – в систему регистрации. Система генерации состоит из полупроводника, установленного в конфигурации на отражение, либо нелинейно-оптического кристалла в конфигурации на пропускание. В зависимости от эксперимента может присутствовать магнитная система. Дополнительно в систему генерации включен модулятор лазерного излучения. Терагерцовое излучение из системы генерации коллимируется и фокусируется

системой доставки терагерцового излучения, состоящей из внеосевых параболических зеркал, на кристалл детектор в системе регистрации. Система регистрации с помощью пробного лазерного импульса осуществляет преобразование напряженности электрического поля терагерцового импульса на кристалле-детекторе в электрический сигнал, передаваемый в цифровом виде в компьютер. При этом сигнал пропорционален напряженности терагерцового поля. Детально принцип действия спектрометра и его основных систем изложен в работах (Анцыгин и др., 2010; Николаев, 2014). Спектрометр обеспечивает измерение оптических свойств материалов в спектральном диапазоне 0.2 – 2 ТГц с разрешением 10 ГГц.

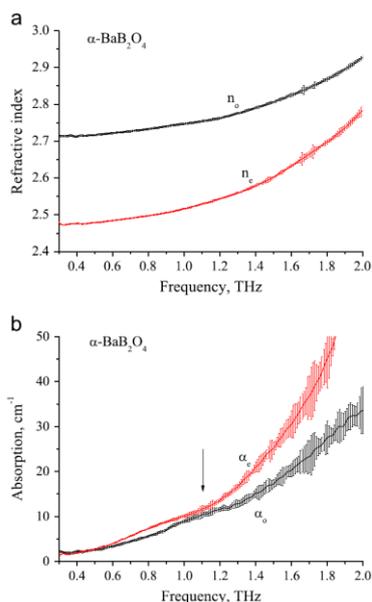


Рис. 2.6_12. Показатели преломления (а) и коэффициенты поглощения (б) α -BaV₂O₄.

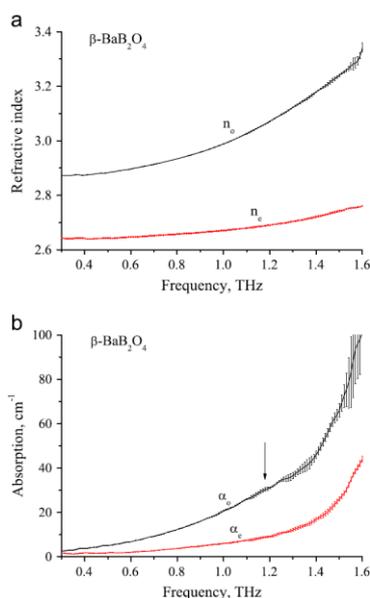


Рис. 2.6_13. Показатели преломления (а) и коэффициенты поглощения (б) β -BaV₂O₄.

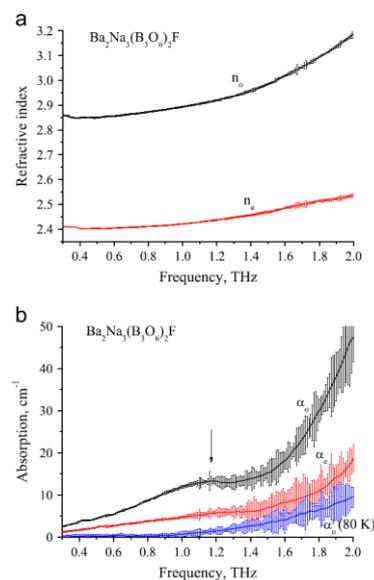


Рис. 2.6_14. Показатели преломления (а) и коэффициенты поглощения (б) Ba₂Na₃[B₃O₆]₂F.

Изучаемые кристаллы являются одноосными отрицательными. Для исследования в ТГц диапазоне были изготовлены ориентированные образцы. Измерения проводили при двух ориентациях оптической оси кристалла: перпендикулярно (обыкновенная волна, *o*-поляризация) и параллельно (необыкновенная волна, *e*-поляризация) плоскости поляризации ТГц излучения. Погрешность определения показателей преломления не превышала 0.003.

На рис. 2.6_12, 2.6_13 приведены результаты измерений показателей преломления и коэффициентов поглощения α - и β -BaV₂O₄ в диапазоне от 0.2 до 2 ТГц (от 1.5 до 0.15 мм, соответственно). Можно видеть, что кристаллы характеризуются высоким двупреломлением, при этом с ростом частоты коэффициент поглощения возрастает. Полученные данные хорошо согласуются с данными более ранних исследований. Так,

показатель преломления для α - BaV_2O_4 $n_o = 2.72$ при 0.5 ТГц и 2.93 при 2 ТГц, соответствующие значения, приведенные в работе (Liu, Zhang, 2009) составляют 2.70 и 2.93. Значения коэффициентов поглощения β - BaV_2O_4 при 1 ТГц $\alpha_o \approx 20 \text{ см}^{-1}$ и $\alpha_e \approx 6 \text{ см}^{-1}$ сравнимы с $\alpha_o \approx 14.5 \text{ см}^{-1}$ и $\alpha_e \approx 3.5 \text{ см}^{-1}$ (Liu et al., 2008). Отметим, что в исследуемом диапазоне α - BaV_2O_4 характеризуется более равномерным двупреломлением и меньшим поглощением, чем β - BaV_2O_4 . Абсолютная величина двупреломления для α - BaV_2O_4 изменяется от $\Delta n = 0.235$ до $\Delta n = 0.23$ при частотах от 0.3 ТГц до 1 ТГц, соответственно; двупреломление β - BaV_2O_4 изменяется существенно сильнее: от $\Delta n = 0.23$ до $\Delta n = 0.32$ в том же спектральном диапазоне. Сочетание указанных свойств делает α - BaV_2O_4 более предпочтительным материалом, чем β - BaV_2O_4 для поляризационных оптических применений.

На оптические свойства в исследованном ТГц диапазоне оказывают влияние следующие фонные моды: 1.75, 2.14, 2.50 и 2.83 ТГц (β - BaV_2O_4 , обыкновенная и необыкновенная волны), 2.5, 3.5, 4.1, 4.4 и 6.2 ТГц (α - BaV_2O_4 , обыкновенная волна) и 3.0, 5.9, 6.8 ТГц (α - BaV_2O_4 , необыкновенная волна), изученные методами отражательной ИК-спектроскопии, комбинационного рассеяния света, просвечивающей и отражательной ТГц-спектроскопии (Liu, Zhang, 2009). Нами обнаружены небольшие дополнительные пики поглощения в области 1.2 ТГц, выделенные на рисунках 2.6_12, 2.6_13 стрелками.

Поглощение в области 1.2 ТГц может быть связано с вхождением дополнительных ионов Na^+ в структуру соединений. Для случая β - BaV_2O_4 возможно вхождение Na^+ в позицию Ba^{2+} . При этом, для сохранения электронейтральности ближайшие к замещаемой позиции ионы кислорода захватывают дырку, что убедительно подтверждено методами ЭПР, двойного электронно-ядерного резонанса (ENDOR) (Hong et al., 2003). Дырка может перемещаться между восемью ионами кислорода, координирующими позицию бария. Соответственно, будут изменяться длины связей и взаимная ориентация ионов Na^+ и O^- . Присутствие примесных ионов Na^+ , окруженных дырками, может обуславливать широкую неструктурированную полосу вблизи 1.2 ТГц.

Мы полагаем, что широкая полоса поглощения на 1.2 ТГц в $\text{Ba}_2\text{Na}_3(\text{B}_3\text{O}_6)_2\text{F}$ (рис. 2.6_14) также связана со структурными дефектами, а именно, с ионами натрия в междоузельных позициях. Как правило, примеси внедрения оказывают более сильное влияние на дополнительное поглощение, чем примеси в атомных позициях. Тот факт, что данное поглощение проявлено более отчетливо для обыкновенной волны (α_o),

связан, по-видимому, с псевдослоистым характером структуры и преимущественным распределением натрия в плоскости xy . Значительное уменьшение интенсивности поглощения при охлаждении кристалла характерно именно для примесей внедрения.

Результаты исследования в ТГц диапазоне показали, что кристалл $Ba_2Na_3(B_3O_6)_2F$ характеризуется лучшим сочетанием свойств для поляризационных применений, чем α - BaB_2O_4 : на частотах от 0.3 ТГц до 1 ТГц двупреломление изменяется от 0.45 до 0.47, при близких значениях коэффициентов поглощения (рис. 2.6_14). *Для α - BaB_2O_4 величина $\Delta n/n = 0.23/2.73 = 0.08$, тогда как у $Ba_2Na_3[B_3O_6]_2F$ двупреломление в исследуемом диапазоне и отношение $\Delta n/n$ в два раза выше: $\Delta n/n = 0.45/2.85 = 0.16$, что является значимым преимуществом. Другим преимуществом является существенно более низкая температура выращивания кристалла: температуры плавления $Ba_2Na_3[B_3O_6]_2F$ и α - BaB_2O_4 , $835^\circ C$ и $1100^\circ C$, соответственно.*

Заявка на изобретение на способ получения монокристаллов фторидобората бария-натрия $Ba_2Na_3(B_3O_6)_2F$ для поляризационных применений находится на рассмотрении (Беккер, Солнцев, Давыдов, 2014).

CRYSTAL GROWTH & DESIGN

Article
pubs.acs.org/crystal

$Na_3Ba_2(B_3O_6)_2F$: Next Generation of Deep-Ultraviolet Birefringent Materials

Hui Zhang,^{†,‡} Min Zhang,^{*,†} Shilie Pan,^{*,†} Zhihua Yang,[†] Zheng Wang,[†] Qiang Bian,^{†,‡} Xueling Hou,[†] Hongwei Yu,[†] Fangfang Zhang,[†] Kui Wu,[†] Feng Yang,[§] Qinjun Peng,[§] Zuyan Xu,[§] Kelvin B. Chang,^{||} and Kenneth R. Poeppelmeier^{*,||}

[†]Key Laboratory of Functional Materials and Devices for Special Environments of CAS, Xinjiang Technical Institute of Physics & Chemistry of CAS, Xinjiang Key Laboratory of Electronic Information Materials and Devices, 40-1 South Beijing Road, Urumqi 830011, China

Optical Materials 38 (2014) 6–9

Contents lists available at ScienceDirect

Optical Materials

journal homepage: www.elsevier.com/locate/optmat

ELSEVIER

A promising birefringent crystal $Ba_2Na_3(B_3O_6)_2F$

Xing Wang^{a,b}, Mingjun Xia^a, R.K. Li^{a,*}

^a Beijing Center for Crystal Research and Development, Key Laboratory of Functional Crystals and Laser Technology, Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, PR China
^b University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, PR China

CrossMark

Рис. 2.6_15. Недавние публикации по $Ba_2Na_3[B_3O_6]_2F$ зарубежных исследователей (Wang, Xia, Li, 2014; Zhang et al., 2015).

Соединение $\text{Ba}_2\text{Na}_3(\text{B}_3\text{O}_6)_2\text{F}$ привлекло внимание зарубежных исследователей. В 2014 году в журнале *Optical Materials* опубликована работа китайских исследователей по поляризационным свойствам $\text{Ba}_2\text{Na}_3(\text{B}_3\text{O}_6)_2\text{F}$ в видимом диапазоне (Wang, Xia, Li, 2014), а в 2015 – также работа китайских коллег в журнале *Crystal Growth&Design* (Zhang et al., 2015), авторы которой в заглавии статьи называют соединение $\text{Ba}_2\text{Na}_3(\text{B}_3\text{O}_6)_2\text{F}$ двупреломляющим материалом нового поколения (рис. 2.6_15). В своих работах авторы (Wang, Xia, Li, 2014; Zhang et al., 2015) ссылаются на исследования $\text{Ba}_2\text{Na}_3(\text{B}_3\text{O}_6)_2\text{F}$, проведенные нами (Bekker et al., 2009; Bekker et al, 2010; Bekker, Fedorov, Kokh, 2012a и др.).

Выводы к разделу 2.6

1) Разработана методика выращивания объемных кристаллов оптического качества нового фторидобората бария-натрия $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$.

2) Выращены неактивированные и легированные Nd^{3+} кристаллы $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$. Показано, что присутствие в структуре $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$ ионов Na^+ и F^- приводит к появлению в спектрах КР дополнительных колебательных полос в области внешних ($100\text{-}270\text{ см}^{-1}$) и внутренних колебаний (полосы 840 и 892 см^{-1}).

3) Установлено, что ионы Nd^{3+} входят в структуру $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$ в позицию Ba^{2+} . Компенсация избыточного заряда может осуществляться как ионами Na^+ в ближайших позициях Ba^{2+} , так и структурными дефектами или неконтролируемыми примесями, ответственными за дополнительное поглощение в УФ области спектра. Замещение Ba^{2+} ионом Nd^{3+} в решетке $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$ ведет к понижению симметрии кислородного окружения Nd^{3+} .

4) Изучение оптических свойств $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$ в диапазоне от 0.2 до 2 ТГц $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$, показало, что соединение характеризуется более предпочтительными свойствами для поляризационных применений в терагерцовом диапазоне, чем высокотемпературная модификации бората бария: $\alpha\text{-BaB}_2\text{O}_4$ $\Delta n/n=0.22/2.73 = 0.08$, $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$ $\Delta n/n = 0.45/2.85 = 0.16$.

Глава 3. Выращивание кристаллов β - BaB_2O_4 в системе Na, Ba, B // O, F

3.1. Сравнительный анализ растворителей и кристаллов β - BaB_2O_4 , выращенных в системе Na, Ba, B // O, F

Данный раздел посвящен сравнительному анализу пригодности различных подсистем четверной взаимной системы Na, Ba, B // O, F для выращивания кристаллов низкотемпературной модификации бората бария β - BaB_2O_4 .

3.1.1 Сравнительная характеристика различных растворителей системы Na, Ba, B // O, F

Модифицированным методом Чохральского на затравку, вводимую сверху, выращены кристаллы из различных растворителей системы Na, Ba, B // O, F . Затравка ориентирована вдоль направления $[0001]$. На боковой поверхности кристалла, как правило, присутствуют шесть граней призмы $\{110\}$, верхняя поверхность сложена гранями тригональных пирамид $\{102\}$, $\{014\}$, а также высокоиндексными гранями $\{10N\}$, где $N = 9, 10, 11$ (Кох, 2002). Кристаллы растут в условиях непрерывного вращения и вытягивания. Поверхность фронта кристаллизации является гладковыпуклой без признаков огранения.

I. Система $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{--BaF}_2$. Комплексом методов установлено (см. раздел 2.3.1), что система $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{--BaF}_2$ является квазибинарной, координаты эвтектики 41 мол. % BaB_2O_4 , 59 мол. % BaF_2 , 760°C . Ростовый состав содержит 54.5 мол. % BaB_2O_4 , 45.5 мол. % BaF_2 , что соответствует 60.36 вес. % BaB_2O_4 , 39.64 вес. % BaF_2 . Вследствие достаточно крутого наклона линии ликвидуса, теоретическое значение коэффициента выхода относительно невелико – 1.58 г/кг·°C. Стремительный пирогидролит BaF_2 на воздухе приводит к непрерывному изменению состава высокотемпературного раствора – переходу к системе $\text{BaB}_2\text{O}_4, \text{BaF}_2, \text{BaO}$ – и, как следствие, образованию напряженных некачественных кристаллов, растрескивающихся при хранении. При длительной выдержке раствора в последовательных ростовых циклах происходит сокристаллизация β - BaB_2O_4 и $\text{Ba}_5\text{B}_4\text{O}_{11}$ (см. раздел 2.4.1). Экспериментальное значение коэффициента выхода – 1.05 ± 0.72 г/(кг·°C). Характеристики ростового состава приведены в таблице 3.1_1.

II. Система $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{--}(\text{NaF})_2$. Установлено (см. разделы 2.4.1, 2.4.2), что в системе $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{--}(\text{NaF})_2$ происходит химическое взаимодействие солей с образованием нового

тройного соединения $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$, завершающееся на стадии твердофазного синтеза. Ростовой состав 79.9 мол. % BaB_2O_4 , 20.1 мол. % $(\text{NaF})_2$ по реакции (3.1_1) превращается в состав 20 мол. % $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$, 20 мол. % BaF_2 , 60 мол. % BaB_2O_4 :



Область первичной кристаллизации β - BaB_2O_4 ограничена составом 33.3 мол. % $(\text{NaF})_2$, 66.7 мол. % BaB_2O_4 , при котором продуктами реакции являются $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$ и BaF_2 .

Содержание BaF_2 в исходном ростовом составе составляет 17.91 вес. %, Na – 4.75 вес. %, температурный интервал кристаллизации 125 °С. Система характеризуется высоким теоретическим коэффициентом выхода – 3.63 г/(кг·°С) (таблица 3.1_1).

В трех последовательных ростовых циклах экспериментальный коэффициент выхода изменился от 2.76 до 2.02 г/(кг·°С), что также, как и в системе BaB_2O_4 – BaF_2 , мы связываем с пиролизом BaF_2 . В кристаллах отсутствовал характерный подзатравочный столб твердофазных включений, при этом в объеме отдельных кристаллов включения наблюдались.

При выращивании кристаллов в данной системе не происходило образование ячеистой субструктуры, характерной для выращивания кристаллов β - BaB_2O_4 в оксидных системах (Кох, 2002; Feigelson et al., 1989; Быков и др., 1994). Это связано, вероятно, с меньшей вязкостью высокотемпературного раствора (Roth, Perlov, 1996).

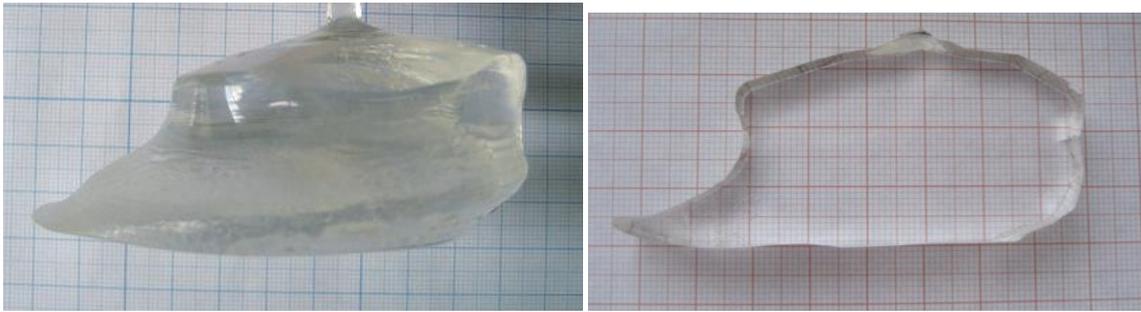
В системе BaB_2O_4 – $(\text{NaF})_2$ возможно получение крупных кристаллов (рис.2.4_2), не содержащих видимых включений.

III. Система BaB_2O_4 – $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$. Координаты эвтектики системы 810 °С, 85 мол. % $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$, 15 мол. % BaB_2O_4 (см. раздел 2.5.2). Для выращивания кристаллов β - BaB_2O_4 нами выбран состав 60 мол. % BaB_2O_4 , 40 мол. % $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$. Состав характеризуется высоким содержанием натрия 7.22 вес. % и достаточно высоким значением теоретического коэффициента выхода – 3.09 г/(кг·°С). Температурный интервал кристаллизации составляет 100 °С (таблица 3.1_1).

При выращивании кристаллов в последовательных ростовых циклах практическое значение коэффициентов выхода изменялось от 2.85 до 2.39 г/(кг·°С). На рис. 3.1_1а приведены фотографии кристалла, выращенного из состава 60 мол. % BaB_2O_4 , 40 мол. % $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$, вес исходного расплава 1.5 кг, температурный интервал кристаллизации 85 °С, вес кристалла 340 г. Значительная часть поверхности кристаллов

Таблица 3.1_1. Составы в системе Na, Ba, В // O, F, использованные для выращивания кристаллов β -BaB₂O₄.

№	Ростовой состав, мол. %	Ростовой состав, мол. % / мас. %				K _{теор} / K _{эксп}	Na, мас. %	Содерж. BaB ₂ O ₄ , мас. %	$\Delta T_{кр.}$ теор., °C
		BaO	Na ₂ O	B ₂ O ₃	BaF ₂				
I.	54.5 BaB ₂ O ₄ – 45.5 BaF ₂	35.27/ 41.51	—	35.27/ 18.84	29.46/ 39.65	1.58/ 1.05÷0.72	—	27.3	165
II.	79.9 BaB ₂ O ₄ – 20.1 (NaF) ₂	33.3/ 47.11	11.1/ 6.4	44.5/ 28.58	11.1/ 17.91	3.63/ 2.76÷2.02	4.75	45.4	125
III.	60 BaB ₂ O ₄ – 20 Ba ₂ Na ₃ [B ₃ O ₆] ₂ F – 20 BaF ₂	31.58/ 48.24	15.79/ 9.74	47.39/ 32.84	5.26/ 9.18	3.09/ 2.85÷2.39	7.22	30.9	100
IV.	70 BaB ₂ O ₄ – 30 (NaBO ₂) ₂	35/ 54.89	15/ 9.51	50/ 35.60	—	3.83/ 3.22÷3.20	7.05	35.91	94
V.	70 BaB ₂ O ₄ – 30 NaBaBO ₃	50/ 69.11	7.5/ 4.19	42.5/ 26.7	—	2.49/ 1.89÷1.60	3.11	28.71	115
VI.	70BaB ₂ O ₄ – 22.5NaBaBO ₃ – 7.5Ba ₂ Na ₃ [B ₃ O ₆] ₂ F	44.4/ 63.17	9.63/ 5.52	44.4/ 28.71	1.57/ 2.60	2.80/ 2.2÷2.03	4.09	30.6	120



а)

б)

Рис. 3.1_1. Фотографии кристалла (340 г), выращенного в системе BaV_2O_4 – $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$ и изготовленной из него пластины.

матовая. В последовательных ростовых экспериментах равновесная температура начала кристаллизации оставалась постоянной (с точностью до трех градусов). Это позволяет заключить, что данная система в незначительной степени подвержена характерным для фторсодержащих расплавов процессам пирогидролита.

Подзатравочный столб твердофазных включений, характерный для оксидных систем, в кристаллах отсутствовал (рис.3.1_1б), однако, в объеме отдельных кристаллов (и в центральной части, и на периферии) включения наблюдались. Потери устойчивости фронта кристаллизации, сопряженной с переходом к ячеистому росту, в системе не происходило.

IV. Система BaV_2O_4 – $(\text{NaVO}_2)_2$. Координаты эвтектики системы BaV_2O_4 – $(\text{NaVO}_2)_2$ 44 мол. % $(\text{NaVO}_2)_2$, 56 мол. % BaV_2O_4 , 831 °С (Huang, Liang, 1981). Для выращивания кристаллов β - BaV_2O_4 нами выбран состав 70 мол. % BaV_2O_4 , 30 мол. % $(\text{NaVO}_2)_2$. В исходном составе содержится 7.05 вес. % Na. Температурный интервал кристаллизации составляет 94 °С, теоретический коэффициент выхода – 3.83 г/(кг·°С) (таблица 3.1_1).

Данная система характеризуется наиболее высоким значением экспериментального коэффициента выхода 3.22 г/(кг·°С), при этом кристаллы имеют низкое качество: поверхность кристаллов матовая, предположительно, вследствие травления парами раствора, а в объеме кристаллов присутствуют многочисленные твердофазные включения (рис. 3.1_2). Включения имеют, преимущественно, треугольную форму, что соответствует тригональной симметрии кристалла (рис. 3.1_3а–в). Встречаются включения неправильной округлой формы, на рис. 3.1_3г, средний размер включений 200 мкм.

Потери устойчивости фронта кристаллизации в системе не происходило.

V. Система BaV_2O_4 – NaBaVO_3 . Установлено (см. раздел 2.2.3), что данная система является квазибинарной лишь в твердом состоянии и пересекает области первичной

кристаллизации двух соединений: $\text{NaBa}_4(\text{VO}_3)_3$ и $\text{Ba}_5(\text{VO}_3)_2(\text{B}_2\text{O}_5)$. Область первичной кристаллизации $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ ограничена составами 70 мол. % BaB_2O_4 , 30 мол.% NaBaVO_3 (925 °С) и 57 мол. % BaB_2O_4 , 43 мол.% NaBaVO_3 (810 °С). Для выращивания кристаллов выбран состав 70 мол. % BaB_2O_4 , 30 мол.% NaBaVO_3 . Температурный интервал кристаллизации составляет 115 °С, теоретический коэффициент выхода – 2.49 г/(кг·°С). Состав характеризуется низким содержанием Na 3.11 вес. % (таблица 3.1_1).



Рис. 3.1_2. Фотографии фрагмента кристалла, выращенного в системе $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-(NaBO}_2)_2$ и изготовленной из него пластины.

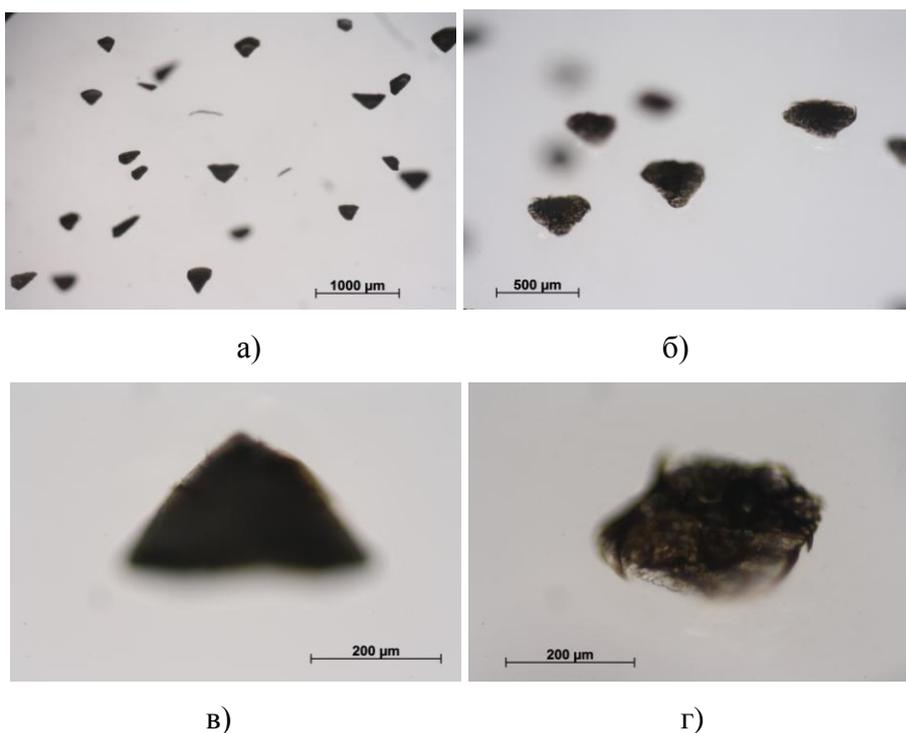


Рис. 3.1_3. Фотографии включений в кристалле $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ (Carl Zeiss Axioskop 40, поляризованный проходящий свет), выращенного в системе $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-(NaBO}_2)_2$.

Экспериментальные значения коэффициента выхода составляют $1.89 \div 1.60$ г/(кг·°С). Во всех кристаллах присутствовал узкий подзатравочный столб твердофазных включений, в остальном объеме видимые включения отсутствовали. На некотором

этапе ростового процесса происходил переход к ячеистому росту, сопровождающийся захватом включений и образованием так называемой «подошвы». На рис. 3.1_4а сквозь кристалл можно видеть «подошву» на начальном этапе формирования.

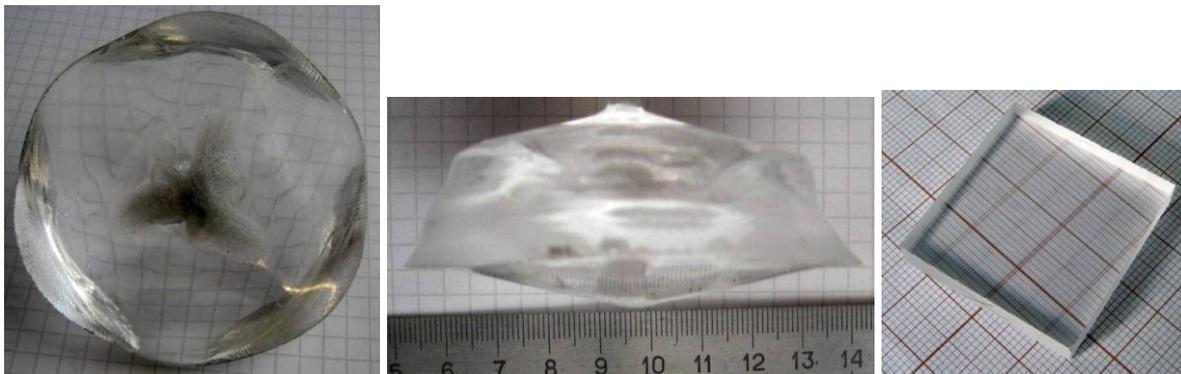


Рис. 3.1_4. Фотографии кристалла, выращенного в системе $BaB_2O_4-NaBaVO_3$ и изготовленного оптического элемента.

Морфологическая неустойчивость обусловлена концентрационным переохлаждением, хорошо изученным для бинарных систем (Чалмерс, 1968; Лодиз и Паркер, 1974). При выращивании кристаллов β - BaB_2O_4 из растворов, содержащих Na_2O , явление концентрационного переохлаждения связано с накоплением натрия перед фронтом кристаллизации (Кох, 2002; Федоров и др., 2002).

VI. Нами выращены кристаллы из составов тройной системы $BaB_2O_4-NaBaVO_3-Ba_2Na_3[B_3O_6]_2F$ (рис. 3.1_5). Один из исследованных составов указан в таблице 3.1_1. При выращивании кристаллов сохранялась морфологическая устойчивость фронта кристаллизации, кристаллы не содержали видимых включений. Другим преимуществом системы, по отношению к системе V. $BaB_2O_4-NaBaVO_3$, является более высокое экспериментальное значение коэффициента выхода 2.20 г/(кг·°С).



Рис. 3.1_5. Фотографии кристалла, выращенного в системе VI. $BaB_2O_4-NaBaVO_3-Ba_2Na_3[B_3O_6]_2F$.

Системы I–VI характеризуются незначительной потерей массы раствор-расплава за один ростовой цикл (до 1.2 %). Согласно принятой классификации, расплавы с потерями до 5 мас. % характеризуются как слаболетучие и пригодны для использования в открытых системах (Тимофеева, 1990).

3.1.2 Исследование кристаллов, выращенных в различных подсистемах четверной взаимной системы Na, Ba, В // O, F

Оптический контроль качества. Достаточно условно дефекты в кристаллах β -BaV₂O₄ можно разделить на макро- и микродефекты. К первым можно отнести трещины, газовые и твердофазные включения высокотемпературного раствора, ко вторым – дефекты, невидимые в оптический микроскоп.

Для контроля качества из центральной части кристаллов изготавливают плоскопараллельные пластины (см., например, рис. 3.1_1б, рис. 3.1_2), ориентированные вдоль оси z. Ориентация пластин выбирается либо перпендикулярно оси X [11-20], либо перпендикулярно оси Y [1-100], в зависимости от выбора I или II типа синхронизма, соответственно.

Из выбранных для исследования кристаллов, выращенных из составов I–VI, были изготовлены пластины по первому типу синхронизма, а также образцы, размером 10x10x2 мм для записи спектров пропускания (рис. 3.1_6). Номера кристаллов и образцов соответствуют номерам систем, из которых были выращены кристаллы (таблица 3.1_1).

Видимые включения во всем объеме кристалла наблюдались в IV кристалле (рис. 3.1_2). При распиловке кристалла I возникли многочисленные трещины, связанные, по-видимому, с остаточными термоупругими напряжениями.

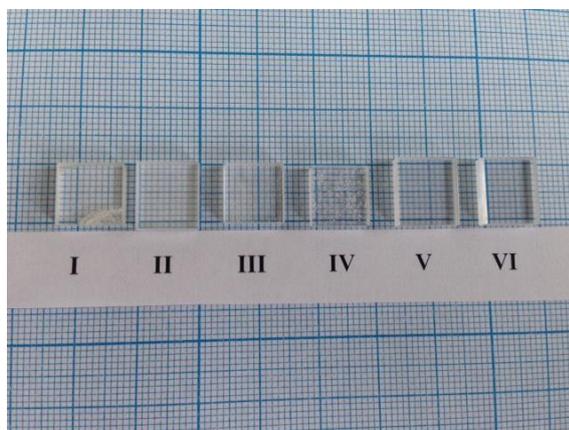


Рис. 3.1_6. Фотография образцов, изготовленных из кристаллов, выращенных в системах I–VI.

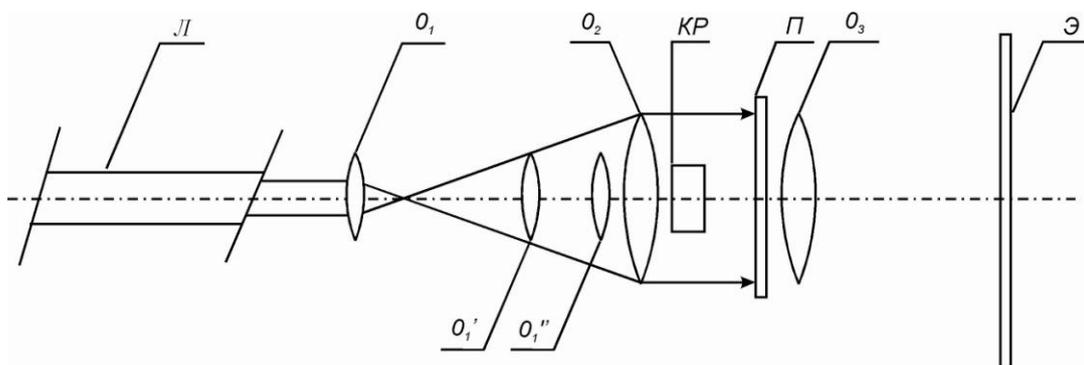


Рис. 3.1_7. Схема установки для исследования кристаллов в поляризованном свете, пояснения в тексте.

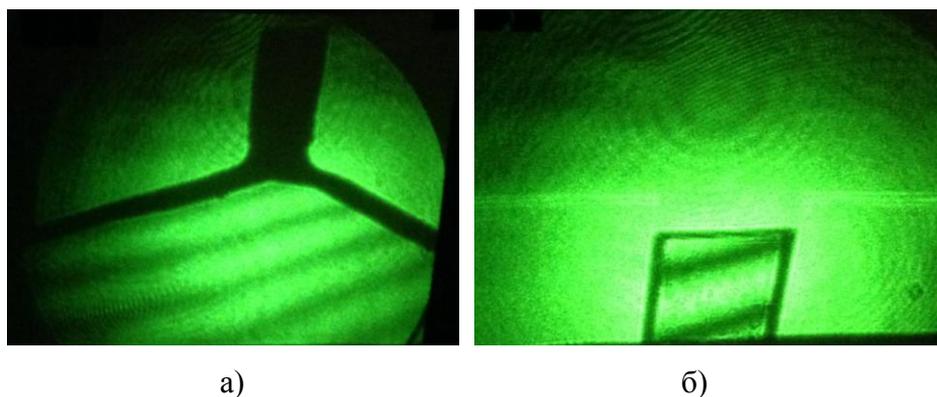


Рис. 3.1_8. Интерференционные картины в кристалле β - BaV_2O_4 : изготовленной пластины по I типу синхронизма, в верхней части можно видеть теневое отображение затравки (а); образца $10 \times 10 \times 2$ мм (б).

Исследование плоскопараллельных пластин *в поляризованном свете* позволяет выявить разориентированные области в кристалле. Схема установки с точечным источником света детально описана в работе (Кох, 2012). Свет одномодового лазера Л фокусируется подвижным микрообъективом O_1 в очень малое пятно и посылается на длиннофокусный объектив O_2 (рис. 3.1_7). В зависимости от положения микрообъектива O_1 свет после объектива O_2 будет распространяться в виде параллельного пучка, либо в виде сходящегося (расходящегося) пучка. После кристалла свет проходит поляризатор, установленный так, чтобы его плоскость поляризации составляла угол 90° с плоскостью поляризации лазера. Объективом O_3 кристалл проецируется на экран. Поляризатор в данной схеме служит для того, чтобы свести в одну плоскость колебания двух лучей, поляризованных во взаимно перпендикулярных плоскостях. Он пропускает два когерентных луча, поляризованных в одной плоскости и имеющих разность фаз. Данная схема позволяет наблюдать на экране изображение кристалла и интерференционных полос. В качестве одномодового

лазера используется твердотельный лазер с диодной накачкой DPSS Model-532 фирмы Coherent на 532 нм.

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 сохраняют свою параллельность (рис. 3.1_8), в противном случае наблюдаются разрывы и сдвиги интерференционных полос.

Измерение *спектров пропускания* производили на спектрометре Perkin Elmer Lambda 900 в диапазоне длин волн 185–535 нм. На рис. 3.1_9 представлены спектры пропускания в неполяризованном свете кристаллов β -BaB₂O₄ (толщина образцов 2 мм), выращенных различными методами в коммерческих фирмах (Китай, США).

На рис. 3.1_8 представлены спектры образцов I–IV. Наихудшим пропусканием ожидаемо характеризуется образец IV, что связано с его низким оптическим качеством – большим количеством включений. Спектры пропускания остальных образцов близки и характеризуются сравнимыми, или даже превосходящими коммерческие образцы значениями. Наилучшим пропусканием, превышающем 90 %, характеризуется образец VI.

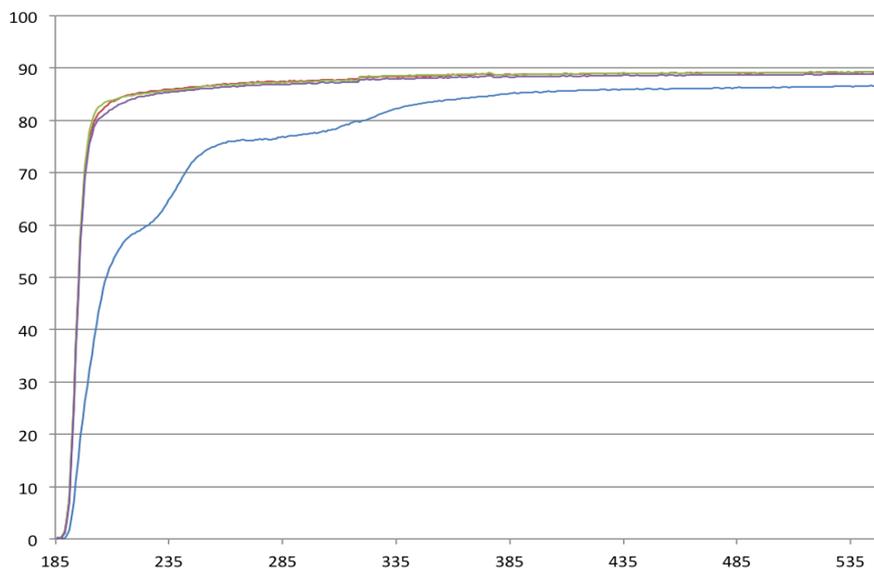


Рис. 3.1_9. Спектры пропускания кристаллов β -BaB₂O₄ в неполяризованном свете (Perkin Elmer Lambda 900, толщина образцов 2 мм), выращенных различными методами в коммерческих фирмах.

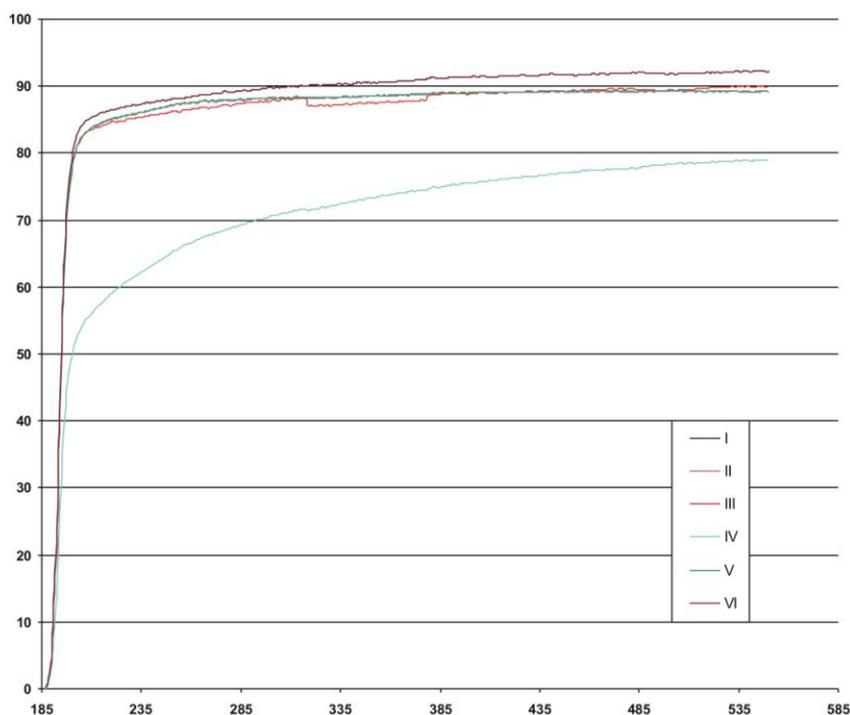


Рис. 3.1_10. Спектры пропускания кристаллов β -BaB₂O₄ в неполяризованном свете (Perkin Elmer Lambda 900, толщина образцов 2 мм), выращенных в различных системах: I – 54.5 BaB₂O₄ – 45.5 BaF₂; II – 579.9 BaB₂O₄ – 45.5 (NaF)₂ (59.6 BaB₂O₄–45.5 Ba₂Na₃[B₃O₆]₂F–45.5BaF₂); III – 60 BaB₂O₄ – 40 Ba₂Na₃[B₃O₆]₂F; IV – 70 BaB₂O₄ – 30 (NaBO₂)₂; V – 70 BaB₂O₄ – 30 NaBaVO₃; VI – 70BaB₂O₄ – 22.5NaBaVO₃ – 7.5Ba₂Na₃[B₃O₆]₂F.

Следует отметить, что отсутствие границ, трещин, видимых включений и даже высокое оптическое пропускание кристаллов не является достаточным условием для успешного использования в практических целях. Решающей характеристикой является *отсутствие рассеяния лазерного луча в кристалле*, что является подтверждением его оптической однородности.

На рис. 3.1_11 приведены фотографии плоскополированных пластин β -BaB₂O₄ при прохождении через них лазерного луча. На фотографиях 3.1_11 а, б лазерный луч в кристалле четко виден. При прохождении лазерного луча через оптически однородный кристалл, мы наблюдаем лишь два отражения на входе и выходе из кристалла. Для определения качества кристалла лазерным лучом сканируется весь его объем.

Известно, что при выращивании β -BaB₂O₄ из высокотемпературных растворов, содержащих натрий, основной примесью в кристалле являются ионы натрия. При этом, в зависимости от положения Na⁺ в структуре возможны несколько энергетических состояний: натрий в позиции бария Na⁺ → Ba²⁺ и натрий в канальных позициях; зарядовая компенсация при этом достигается образованием вакансий бария и натрия

(Carillo Romo et al., 2001; Hong, Perlov et al., 2003; Hong et al., 2004;). В работе (Antsygin et al., 2002) для кристаллов β - BaV_2O_4 , выращенных в системах с Na_2O и NaF , получены близкие концентрации содержания натрия в кристалле, 0.0018 мас. % и 0.0016 мас. %, соответственно (в нашем случае максимальное содержание натрия в кристалле 0.0027 мас. %).

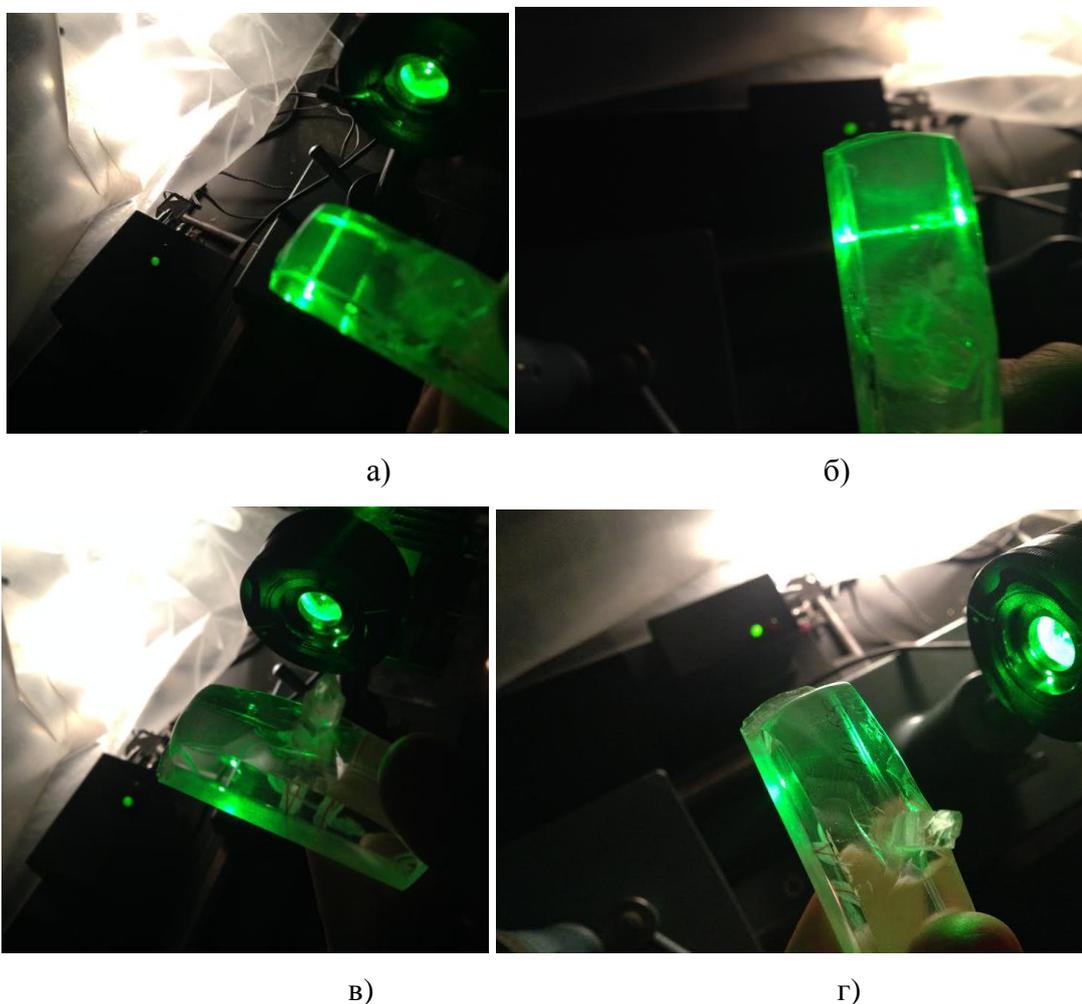


Рис. 3.1_11. Фотографии плоскополированных пластин β - BaV_2O_4 при прохождении через них лазерного луча: а, б – луч рассеивается в объеме кристалла, в, г – луч не виден при прохождении через кристалл.

Полагаем, что *возникновение рассеивающих центров в кристаллах β - BaV_2O_4 связано с концентрацией натрия в исходном высокотемпературном расплаве, и как следствие, концентрацией натрия в кристалле β - BaV_2O_4 .* Данные по содержанию примесей в кристаллах, полученные методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой, приведены в таблице 3.1_2. Согласно результатам анализов, концентрация натрия в кристалле как минимум на три порядка ниже концентрации натрия в высокотемпературном расплаве.

Таблица 3.1_2. Содержание Li, Na и K в кристаллах β -BaB₂O₄, выращенных из составов I–VI (обозначения соответствуют таблице 3.1_1).

Система г/т	I BaF ₂	II «NaF»	III Ba ₂ Na ₃ (B ₃ O ₆) ₂ F	IV NaBO ₂	V NaBaBO ₃	VI BaB ₂ O ₄ – NaBaBO ₃ – Ba ₂ Na ₃ [B ₃ O ₆] ₂ F
Li	1.6	1.5	2.6	3.5	3.2	3.0
Na	<10	12	27	17	<10	<10
K	2.3	5.3	5.3	6.3	4.3	5.5
Содержание Na в исходном расплаве	—	4.75	7.22	7.05	3.11	4.09

В кристаллах системы I (растворитель BaF₂), несмотря на стремительный пирогидролит BaF₂ и резкое падение коэффициента выхода, рассеяния лазерного луча не наблюдалось. При длительном хранении кристаллы раскалывались по спайности, что является следствием релаксации остаточных термоупругих напряжений.

В кристаллах системы II (4.75 вес. % Na) и III (7.22 вес. % Na) при внешнем высоком качестве наблюдалось равномерное рассеяние лазерного луча во всем объеме кристалла. Кристаллы системы IV (7.05 вес. % Na) содержали включения во всем объеме, в свободных от включений областях кристалла также происходило рассеяние лазерного излучения.

В кристаллах, выращенных в системе V (3.11 вес. % Na), рассеяния лазерного излучения не наблюдается, что подтверждено многими десятками ростовых экспериментов. К недостаткам системы относятся, как отмечалось выше, невысокое значение коэффициента выхода и происходящая на определенном этапе ростового процесса потеря устойчивости фронта кристаллизации и переход к ячеистому росту.

Кристаллы системы VI также характеризуются высоким оптическим качеством и, при этом более высоким, по отношению к системе V, экспериментальным коэффициентом выхода. Следует подчеркнуть, что в последовательных ростовых экспериментах коэффициент выхода менялся незначительно, что мы связываем с отсутствием в исходном ростовом составе несвязанного фторида бария, подверженного пирогидролиту. В то же время, присутствие фторидобората Ba₂Na₃[B₃O₆]₂F позволяет, по-видимому, понизить вязкость высокотемпературного раствора.

Выводы к разделу 3.1

При выращивании кристаллов β - BaB_2O_4 в системе BaB_2O_4 – BaF_2 в стандартной атмосфере вследствие пирогидролита BaF_2 происходит изменение состава исходного высокотемпературного раствора и переход к системе BaB_2O_4 – BaF_2 – BaO , что приводит к образованию напряженных кристаллов, падению коэффициента выхода и, при длительной выдержке, сокристаллизации соединений BaB_2O_4 и $\text{Ba}_5\text{B}_4\text{O}_{11}$.

В системе BaB_2O_4 – NaF на стадии твердофазного синтеза происходит химическое взаимодействие между BaB_2O_4 и NaF с образованием продуктов реакции BaF_2 и $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$. Последующий пирогидролит BaF_2 приводит к изменению состава высокотемпературного раствора.

В системе BaB_2O_4 – NaBaVO_3 – $\text{Ba}_2\text{Na}_3(\text{B}_3\text{O}_6)_2\text{F}$ определена область составов, не подверженных пирогидролиту и химическому взаимодействию компонентов друг с другом, позволяющая воспроизводимо получать кристаллы β - BaB_2O_4 высокого оптического качества.

3.2 Исследование свойств кристаллов β -BaV₂O₄ допированных ионами Tb³⁺ и Yb³⁺

Как отмечалось выше, кристалл β -BaV₂O₄ обладает уникальным сочетанием свойств: большим эффективным нелинейно-оптическим коэффициентом, высоким лазерным порогом разрушения, широким оптическим диапазоном прозрачности, большим двупреломлением, относительно хорошей химической стабильностью и твердостью. Допирование редкоземельными катионами позволяет получить новые физические свойства данного соединения. Так, введение в расплав BaV₂O₄ 15.5 мол. % Nd₂O₃ (по отношению к барию) приводит к кристаллизации β -BVO при температуре 995°C и позволяет выращивать кристаллы низкотемпературной модификации β -BVO:Nd³⁺ без участия растворителя (Sole et al., 1999). Максимальная концентрация неодима в кристалле достигала 1.1 мас. %, при этом качество кристаллов авторы работы не обсуждают.

Нами исследована возможность содопирования кристаллов α - и β -BaV₂O₄ редкоземельными элементами: Yb³⁺ и Tb³⁺. Известно, что наиболее распространенное состояние валентности редкоземельных ионов трехвалентно. Однако некоторые ионы склонны существовать в необычном валентном состоянии, например, Sm²⁺, Eu²⁺, Yb²⁺, Ce⁴⁺, Pr⁴⁺, и Tb⁴⁺, что связано с существованием более устойчивых электронных конфигураций. В работе (Gao, Shi, 1996) показано, что у двух редкоземельных ионов, чье число $4f$ электронов равно семи или 14, есть сопряженные электронные конфигурации, между которыми возможна передача электрона с образованием более устойчивых электронных конфигураций. Так, одновременное введение Eu³⁺ и Tb³⁺ приводило к увеличению люминесценции Eu²⁺ и предполагало следующее взаимодействие: $\text{Eu}^{3+}(4f^6) + \text{Tb}^{3+}(4f^8) \rightarrow \text{Eu}^{2+}(4f^7) + \text{Tb}^{4+}(4f^7)$ (Gao, Shi, 1996).

Совместное введение Yb³⁺ и Tb³⁺ может способствовать изменению валентностей редкоземельных элементов согласно схеме: $\text{Yb}^{3+}(4f^{13}) + \text{Tb}^{3+}(4f^8) \rightarrow \text{Tb}^{4+}(4f^7) + \text{Yb}^{2+}(4f^{14})$ и вхождению иттербия в матрицу в более предпочтительном двухвалентном виде. Исследование возможности изменения зарядового состояния иттербия представляет потенциальный интерес для использования иттербий-содержащих материалов в качестве сцинтилляторов в физике нейтрино.

Рост кристаллов. Составы, используемые для выращивания допированных кристаллов бората бария, приведены в Таблице 3.2_1. Кристаллы α -BaV₂O₄ выращивали из стехиометрического расплава, содержащего 6 мас. % Yb₂O₃ и 0.8 мас. %

Tb₂O₃ (образец А). Кристаллы β-BaB₂O₄ выращивали из состава 65 мол. % BaB₂O₄, 35 мол. % NaF с содержанием примесей 6 мас. % Yb₂O₃, 0.8 мас. % Tb₂O₃ и в системе BaB₂O₄-Ba₂Na₃[B₃O₆]₂F из состава 30 мол. % BaB₂O₄, 70 мол. % Ba₂Na₃[B₃O₆]₂F с содержанием примесей 2 мас. % Yb₂O₃ и 0.8 мас. % Tb₂O₃ (образцы В и С, соответственно).

Эксперименты проводили в прецизионной нагревательной печи, обладающей высокой симметрией и стабильностью теплового поля. Раствор-расплав в количестве 40г готовили в платиновом тигле диаметром 40 мм через промежуточные стадии твердофазного синтеза. В качестве исходных веществ использовали BaCO₃, H₃BO₃, Na₂CO₃, NaF, Tb₂O₃, Yb₂O₃ марок «ос.ч.». Выращивание кристаллов проводили на монокристаллическую затравку с сечением 5×5 мм, ориентированную вдоль оптической оси. После определения равновесной температуры при касании затравкой в центре поверхности раствор-расплава производили ее разращивание, скорость снижения температуры – 1 °С/сут. Из полученных кристаллов были изготовлены образцы размером 4 × 4 × 1.5 мм.

Таблица 3.2_1. Составы, используемые для выращивания допированных кристаллов BaB₂O₄.

	Состав расплава / высокотемпературного раствора, мол. %				Легирующие примеси, мас. %	
	BaO	Na ₂ O	B ₂ O ₃	NaF	Yb ₂ O ₃	Tb ₂ O ₃
А α-BaB ₂ O ₄	50.0	–	50.0		6	0.8
В β-BaB ₂ O ₄	39.4		39.4	21.2	6	0.8
С β-BaB ₂ O ₄	30	13	44	13	2	0.8

Результаты исследований. Спектры комбинационного рассеяния света (КР) записывали с использованием Horiba Dilor Jobin Yvon спектрофотометра. В качестве накачки использовали аргоновый лазер с длиной волны 488 нм и мощностью 0.5 Вт, спектральное разрешение ~ 2 см⁻¹ (FWHM). Спектры измеряли без селекции по поляризации.

Спектры КР BaB₂O₄ (рис. 3.2_1) могут быть разделены на две хорошо разрешенные части: низкочастотные линии (0 – 300 см⁻¹), которые относят к внешним модам и высокочастотные линии, связанные с внутренними колебательными модами

метаборатных колец (Ney et al., 1998; Roussigne et al., 1992). Каких-либо особенностей, связанных с легированием редкими землями, обнаружено не было.

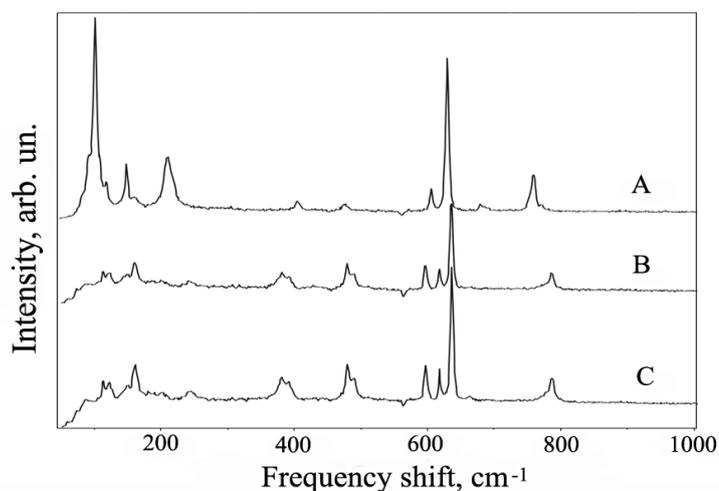


Рис. 3.2_1. Спектры комбинационного рассеяния: А – α -BaB₂O₄, В, С – β -BaB₂O₄. Обозначения А, В, С соответствуют составам в Таблице 3.2_1.

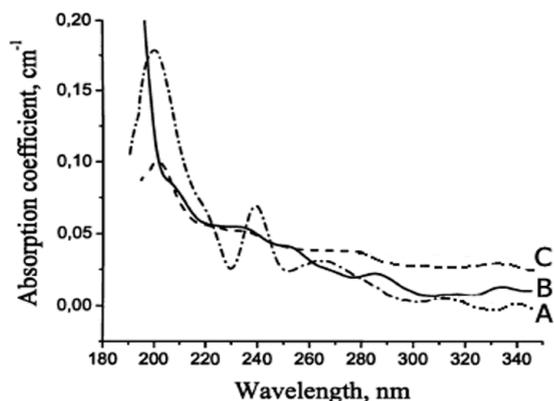


Рис. 3.2_2. Спектры поглощения в УФ области спектра при 80 К: А – α -BaB₂O₄, В, С – β -BaB₂O₄. Обозначения А, В, С соответствуют составам в Таблице 3.2_1.

Спектры поглощения записаны в неполяризованном свете при температуре 80 К и 300 К с использованием спектрофотометра СФ-20 (ЛОМО, Санкт-Петербург), в УФ области (190 – 360 нм) – с помощью спектрофотометра Shimadzu.

При понижении температуры до 80 К в спектрах поглощения кристаллов α - и β -ВВО появляются три добавочных полосы поглощения: 190-215 нм, 220-250 нм и 250-295 нм, которые не наблюдались при комнатной температуре (рис. 3.2_2). Слабая зависимость положения этих полос от кристаллической фазы указывает на то, что ведущую роль источников поглощения играют внутренние дефекты и неконтролируемые примеси (Antsygin et al., 2002). При комнатной температуре эти дефекты ионизованы и поэтому не наблюдаются в спектре поглощения. При низкой температуре дефекты захватывают электроны из зоны проводимости, становясь

нейтральными донорами. Последние способны образовывать электронно-дырочные пары – связанные экситоны – при УФ возбуждении электронов из валентной зоны (Sturge, 1982).

В дополнение к отмеченным выше пикам поглощения в УФ области, типичным для нелегированных кристаллов BaV_2O_4 , в кристаллах $\text{Yb,Tb:BaV}_2\text{O}_4$ наблюдалась слабая полоса вблизи 335–340 нм, которая может быть связана со структурными дефектами или с $f-d$ переходами Yb^{2+} в позиции Ba^{2+} .

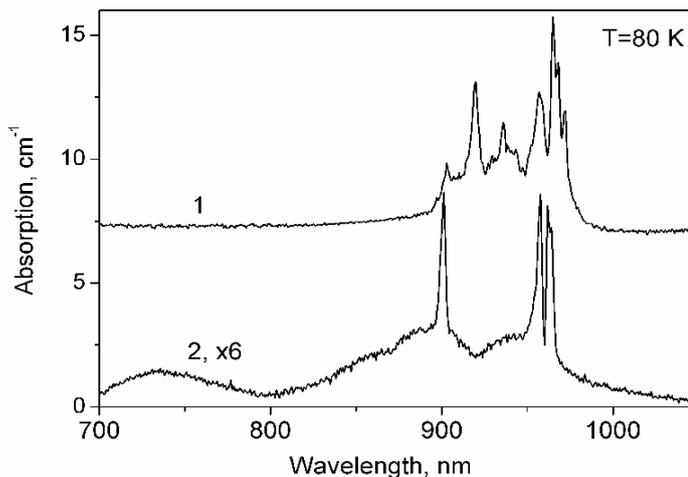


Рис. 3.2_3. Фрагмент спектра поглощения $\alpha\text{-BaV}_2\text{O}_4$ (1), (кристалл выращен из состава А, Таблица 3.2_1) и $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$ (2), (кристалл выращен из состава В, Таблица 3.2_1), допированных Yb и Tb, $T = 80$ К.

Характерной особенностью кристаллов BaV_2O_4 , допированных Yb^{3+} , является наличие полос поглощения в области от 860 до 1000 нм, связанных с переходами между основным и возбужденным уровнями ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ иона Yb^{3+} (Carrillo Romo et al., 2001). На рис. 3.2_3 можно видеть шесть полос поглощения на 904, 920, 936, 942, 957 и 968 нм для кристалла $\alpha\text{-BaV}_2\text{O}_4$ и три полосы поглощения на 901, 958 и 964 нм для кристалла $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$.

В работе (Yu et al., 2012) исследованы спектроскопические свойства $\alpha\text{-BaV}_2\text{O}_4$ легированного ионами иттербия Yb^{3+} . В кристаллах присутствовали пики поглощения на 940 и 979 нм. Пик на 940 нм авторы связывают с переходами между основным ${}^2F_{7/2}$ и возбужденным ${}^2F_{5/2}$ уровнями иона Yb^{3+} , а пик на 979 нм – с неструктурной примесью иттербия и/или собственными дефектами. Полагаем, что подобное объяснение пика на 979 нм не является корректным. Ионный радиус Yb^{3+} (0.87 нм) значительно меньше

ионного радиуса Ba^{2+} (1.35 нм), что позволяет Yb^{3+} замещать барий в обеих позициях бария с координационными числами 6 и 9.

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) кристаллов ВВО измерены при 80 К и 300 К на дифракционном флуоресцентном спектрофотометре СДЛ-1. В качестве источника возбуждения использовали Хе лампу мощностью 1 кВт. Нужную длину волны выделяли с помощью монохроматора МДР2 с дополнительной фильтрацией через УФС1.

Для всех кристаллов BaB_2O_4 , как нелегированных, так и активированных, при возбуждении на $\lambda_{\text{возб}} = 250$ нм наблюдалось широкополосное свечение с максимумом около 360 нм (рис. 3.2_4), связанное, по-видимому, с собственными дефектами. Такими дефектами могут являться вакансии кислорода V_O , которые генерируют глубокие ловушки электронного типа в запрещенной зоне (Solntsev et al., 2008; Foulon et al., 1995; Hong et al., 2003) и вакансии бария V_{Ba} , формирующие центры дырочного типа. Можно видеть, что широкий пик фотолюминесценции на 270-400 нм (рис. 3.2_4) имеет сложную форму, в которой выделяется несколько компонент.

Фотолюминесцентная эмиссия $\text{Yb,Tb}:\text{BaB}_2\text{O}_4$ характеризуется зеленоватым оттенком и набором узких линий в области 400-700 нм и 960-1100 нм (рис. 3.2_5). Полосы в области 400-700 нм связаны с ионом Tb^{3+} : основные полосы на 550 нм обусловлены переходом $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$, более слабые полосы на 500, 590 и 630 нм – переходами $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6, ^7\text{F}_4, ^7\text{F}_3$, соответственно. Группа линий в области 960-1100 нм, детальнее представленная на рис. 3.2_6, обусловлена переходами $^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$ иона Yb^{3+} . Эти переходы характерны для Yb^{3+} в низкосимметричном восьмерном кислородном окружении (точечная группа позиции – C_1) (Solntsev et al., 2002; Blasse et al., 1990). В этом случае основной $^2\text{F}_{7/2}$ и возбужденный $^2\text{F}_{5/2}$ мультиплеты разбиты на три и четыре подуровня, соответственно. В спектре поглощения должны присутствовать три индивидуальных компонента, а в эмиссионном спектре – четыре. Анализ эмиссионного спектра (рис. 3.2_6) показал, что в широкой полосе поглощения можно выделить восемь пиков (на 976, 983, 992, 998, 1006, 1014, 1026 и 1042 нм) для кристалла α - BaB_2O_4 и четыре пика (на 969, 978, 991 и 1009 нм) для β - BaB_2O_4 . В спектре поглощения кристаллов α - и β - BaB_2O_4 (рис. 3.2_3), как отмечалось выше, присутствуют шесть и три полосы связанных с Yb^{3+} , соответственно.

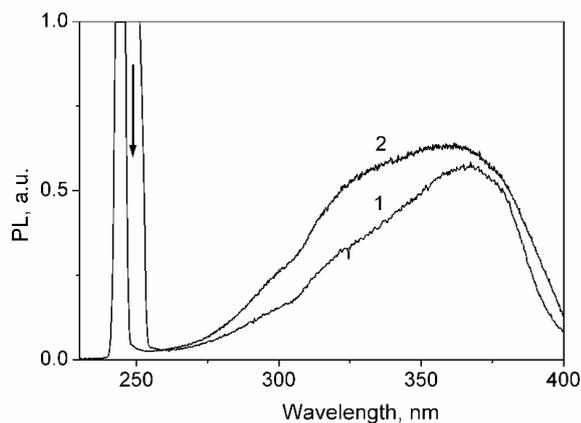


Рис. 3.2_4. Спектры фотолюминесценции кристаллов α -BaB₂O₄ (1) (кристалл выращен из состава А, Таблица 3.2_1) и β -BaB₂O₄ (2), (кристалл выращен из состава В, Таблица 3.2_1), допированных Yb и Tb при возбуждении на 250 нм при 300 К.

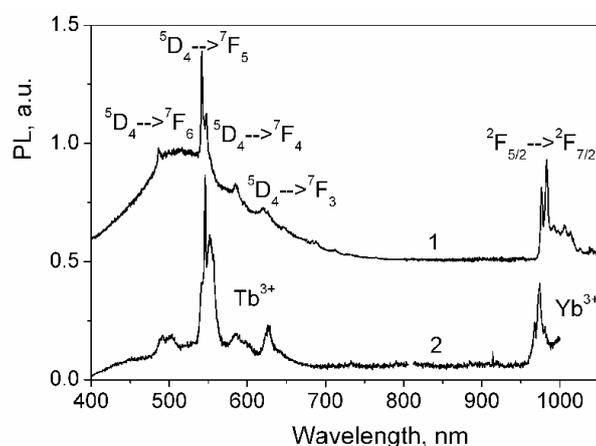


Рис. 3.2_5. Спектры возбуждения люминесценции кристаллов α -BaB₂O₄ (1) (кристалл выращен из состава А, Таблица 3.2_1) и β -BaB₂O₄ (2), (кристалл выращен из состава В, Таблица 3.2_1), допированных Yb и Tb при возбуждении на 365 нм при 80 К.

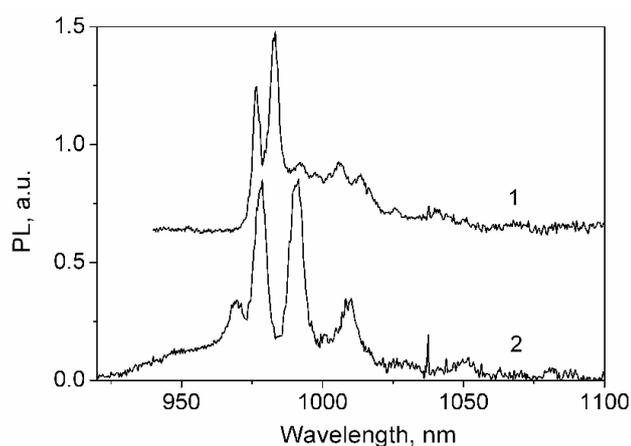


Рис. 3.2_6. Фрагмент спектра возбуждения люминесценции кристаллов α -BaB₂O₄ (1) (кристалл выращен из состава А, Таблица 3.2_1) и β -BaB₂O₄ (2), (кристалл выращен из состава В, Таблица 3.2_1), допированных Yb и Tb при возбуждении на 365 нм при 80 К. Тонкая структура спектров связана с ионом Yb³⁺.

Из полученных результатов следует, что в α -BaB₂O₄ ионы Yb³⁺ замещают ионы бария в обеих позициях в примерно равных концентрациях. Теоретически, для Yb³⁺ в позиции Ba1 (точечная симметрия C_{3v}) и Yb³⁺ в позиции Ba2 (точечная симметрия D₃) основной ²F_{7/2} и возбужденный ²F_{5/2} уровни должны быть разбиты на три и два индивидуальных компонента, соответственно. Поэтому, для обеих позиций в спектрах поглощения и эмиссии, связанных с переходами ²F_{7/2} ↔ ²F_{5/2}, должны присутствовать два и три компонента, соответственно. Однако, в спектре поглощения α -BaB₂O₄ присутствует шесть компонентов. Это означает, что при замещении Ba1 и Ba2 на Yb³⁺ происходит понижение симметрии ближайшего кислородного окружения.

В кристаллах α -BaB₂O₄ сложно выделить отдельные полосы, связанные с f-d переходами иона Tb³⁺ в позициях Ba1 и Ba2 вследствие достаточно большой ширины полос поглощения/люминесценции. Мы полагаем, что аналогично иону Yb³⁺, ион тербия замещает барий в обеих позициях в примерно равных соотношениях.

Спектры рентгенолюминесценции (РЛ) получены, с использованием настольной рентгеновской установки УРС55Б при напряжении 40 кВ, 20 мА, W-антикатод. Спектры регистрировали с помощью монохроматора МДР2 и ФЭУ100 (в УФ и видимой части спектра, от 200 нм) и ФЭУ83 (ближняя ИК область, до 1.2 мкм). В спектре (рис. 3.2_7) можно видеть широкополосное свечение на 340 нм (см. также рис. 3.2_4), и две серии полос в областях 400-700 нм и 900-1100 нм, связанных с ионами Tb³⁺ и Yb³⁺, соответственно. На фоне широкой полосы на 340 нм выделяется острый пик на 375 нм, обусловленный, предположительно, эмиссией от Yb²⁺. В подтверждение нашего предположения, приведем данные работы Yoo с соавторами (Yoo et al., 2009), в которой для иона Yb²⁺ описано четыре пика поглощения на 237, 272, 317 и 379 нм в спектре фотолюминесценции в кристалле Ba₅(PO₄)₃Cl:Yb при $\lambda_{\text{возб}} = 400$ нм. Пик на 379 нм совпадает с наблюдаемым нами. Остальные пики могут быть неразличимы на фоне широкой полосы, связанной с собственными дефектами. Аналогичная люминесценция с $\lambda_{\text{max}} = 362$ нм наблюдалась в SrB₄O₇ (Pei et al., 1993; Blasse et al., 1990), где Yb²⁺ замещает Sr²⁺ в восьмерном кислородном окружении. Поэтому, острый пик, наблюдаемый нами в спектре рентгенолюминесценции, можно отнести к 4f¹³5d → 4f¹⁴ переходам иона Yb²⁺.

Обсуждение результатов. При введении в кристаллы β -BaB₂O₄ ионов редких земель (Yb³⁺ и Tb³⁺) зарядовая компенсация последних может осуществляться как образованием вакансий бария (2 R³⁺ → 2 Ba²⁺ + Ba_v), так и ионами Na⁺, замещающими

Ba^{2+} ($\text{R}^{3+} \rightarrow \text{Ba}^{2+}$, $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Ba}^{2+}$). Присутствие таких дефектов приводит при УФ возбуждении к изменению формы кривой ФЛ в области 300 – 450 нм с максимумом вблизи 360 нм. В эту же область попадает люминесценция, обусловленная $4f^{13}5d \rightarrow 4f^{14}$ переходами иона Yb^{2+} .

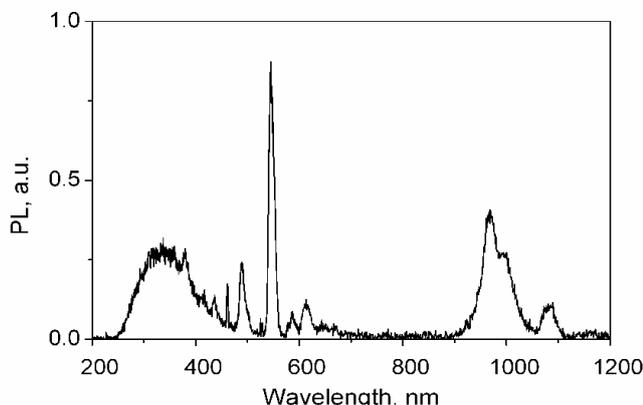


Рис. 3.2_7. Спектр рентгенолюминесценции кристаллов $\alpha\text{-BaV}_2\text{O}_4$ (1) (кристалл выращен из состава А, Таблица 3.2_1) допированных Yb и Tb при 300 К.

Кристалл BaV_2O_4 относится к широкозонным: ширина запрещенной зоны $E_g=6.2$ эВ при 300 К. Голубовато-белесая фотолюминесценция характерна как для неактивированных кристаллов, так и для образцов, активированных РЗЭ. Это означает, что она относится к люминесценции собственных дефектов (возможно анионных вакансий и их комплексов различного типа). Более интенсивный пик на 375 нм в спектре РЛ в кристалле $\alpha\text{-ВВО}$ по сравнению с $\beta\text{-ВВО}$ может быть объяснен механизмом передачи электрона между Yb^{3+} и Tb^{3+} с образованием более устойчивых электронных конфигураций $4f^7$ и $4f^{14}$, которыми характеризуются Tb^{4+} и Yb^{2+} ионы, соответственно.

Выводы к разделу 3.2

Таким образом, установлено, что ионы редкоземельных элементов входят в структуру BaV_2O_4 в позицию Ba^{2+} . Зарядовая компенсация достигается вхождением Na^+ в ближайшую к Ba^{2+} позицию и/или структурными дефектами и неконтролируемыми примесями, с которыми связаны дополнительные полосы поглощения в УФ области спектра. Поглощение и эмиссия в области 860-1000 нм обусловлена переходами ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ иона Yb^{3+} . Эмиссионные пики на 500, 550, 590 и 630 нм соответствуют переходам ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6, {}^7F_5, {}^7F_4, {}^7F_3$ иона Tb^{3+} . Показано, что введение тербия не влияет на положение полос ионов Yb^{3+} , Yb^{2+} в люминофоре $\text{Yb,Tb:BaV}_2\text{O}_4$. Вхождение Yb^{3+} в

структуру BaB_2O_4 в позицию Ba^{2+} приводит к понижению симметрии кислородного окружения иона Yb^{3+} .

Глава 4. Фторидортобораты с новым типом анионного изоморфизма

Класс *фторидортоборатов* – соединений с анионами F^- и $(VO_3)^{3-}$ – включает более сорока представителей с различной катионно-анионной стехиометрией при соотношении $F:(VO_3)$ в диапазоне от 0.3 до 15.0. Многолетний интерес к ним связан с многочисленными практическими применениями в оптических системах. Так, кристаллы $KV_2VO_3F_2$ (КВВФ) обладают рекордным диапазоном прозрачности в коротковолновой области (153–3600 нм); при этом край диапазона генерации второй гармоники составляет 164 нм (Mei et al., 1995). Другим достоинством КВВФ является высокий порог лазерного разрушения, связанный с большой шириной запрещенной зоны. К недостаткам, ограничивающим практическое применение, относятся совершенная спайность и низкая твердость. Направленный поиск соединений со структурой, близкой к КВВФ, привел к открытию фторидобората $BaAlVO_3F_2$ (ВВВФ) (Hu et al., 2011). Он также характеризуется широким диапазоном прозрачности (185–3000 нм), относительно высокими значениями коэффициентов нелинейной восприимчивости и порога лазерного разрушения (Yue et al., 2011). Детально свойства КВВФ и ВВВФ описаны в разделе 1.2.2.2. Привлек большое внимание и другой тип фторидоборатов – соединений с общей формулой $BaMVO_3F$, где M – Mg, Zn, Ca (Li et al., 2010; Wang et al., 2007).

При исследовании фазовых равновесий системы BaF_2 – $Ba_3V_2O_6$ нами открыты нецентросимметричные твердые растворы $Ba_7(VO_3)_{4-y}F_{2+3y}$, проявляющие анионный изоморфизм (см. раздел 2.3.3).

Известно, что изоморфные замещения являются мощным и гибким способом управления свойствами соединений, стабилизации желательного структурного типа (Урусов, Еремин, 2010; Солодовников, 2012). Наиболее распространен изовалентный изоморфизм, основные закономерности которого сформулированы еще Гольдшмидтом. Также известны различные виды гетеровалентного изоморфизма: гетеровалентный катионный изоморфизм с изменением числа ионов в элементарной ячейке (Fedorov, 2000); сопряженный катионный и катионно-анионный изоморфизм (Урусов, 1977). Случаи анионного гетеровалентного изоморфизма чрезвычайно редки. Учитывая практическую значимость фторидоборатов, исследование механизма анионного замещения $(VO_3)^{3-} \leftrightarrow 3F^-$ представляется весьма актуальным. Такой изоморфизм позволил бы варьировать свойства в более широких пределах, осуществлять направленный дизайн соединений с переменным соотношением $F:(VO_3)$.

Изоморфизм $(\text{BO}_3)^{3-} \leftrightarrow 3\text{F}^-$ до недавнего времени был описан лишь в одном соединении – $\alpha\text{-Mg}_2(\text{BO}_3)_{1+x}\text{F}_{1-3x}$ (Brovkin & Nikishova, 1975), являющимся синтетическим аналогом открытого позже минерала *перцевита* (Schreyer et al., 2003). Значительно позднее на основании данных спектроскопии было сделано предположение об аналогичном изоморфизме в соединении $\text{Eu}_3(\text{BO}_3)_{2-x}\text{F}_{3+3x}$ (Antic-Fidancev et al., 2000). Однако кристаллохимического обоснования подобного замещения, объясняющего его проявление в перечисленных соединениях при отсутствии в других фторидоортоборатах, предложено не было.

4.1 Особенности анионного изоморфизма во фторидоортоборатах

Основным методом исследования анионного изоморфизма во фторидоортоборатах являлся *рентгеноструктурный анализ*. Экспериментальный набор интенсивностей дифракционных отражений получали на монокристалльном дифрактометре Oxford Diffraction Gemini R Ultra (CCD детектор, графитовый монохроматор, $\text{MoK}\alpha$ излучение) с ω -сканированием. 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).

Рассмотрение удобно начать со сравнительного анализа структур двух *фторидоортоборатов* близкого состава, $\text{Ba}_5(\text{BO}_3)_3\text{F}$ (*Pnma*) и $\text{Ba}_7(\text{BO}_3)_{4-y}\text{F}_{2+3y}$ (*P6₃*), открытых нами при исследовании системы $\text{BaF}_2\text{–Ba}_3\text{B}_2\text{O}_6$ (см. раздел 2.3.3).

4.1.1 Структура соединения $\text{Ba}_5(\text{BO}_3)_3\text{F}$

Для рентгеноструктурного анализа использовали качественный образец $0.26 \times 0.13 \times 0.05$ мм, отобранный из поликристаллического сростка под поляризационным микроскопом. Пространственная группа *Pnma* ($a = 7.60788$ (12) Å, $b = 14.8299$ (2) Å, $c = 10.28650$ (16) Å, $Z = 4$) определена на основании анализа систематических погасаний и интенсивностей рефлексов. Кристаллографические данные и характеристики эксперимента приведены в таблице 4.1_1.

Соединение $\text{Ba}_5(\text{BO}_3)_3\text{F}$ изоструктурно соединениям $\text{Sr}_5(\text{BO}_3)_3\text{F}$ (Alekel & Keszler, 1993) и $\text{Eu}_5(\text{BO}_3)_3\text{F}$ (Kazmierczak, Höpfe, 2010). Отметим, что изоформульное соединение, *НО* фторидоборат $\text{Ca}_5(\text{BO}_3)_3\text{F}$, кристаллизуется в ином,

нецентросимметричном виде симметрии моноклинной сингонии Cm (Xu Ke et al., 2009).

Таблица 4.1_1. Кристаллографические данные $Ba_5(BO_3)_3F$ и характеристики эксперимента.

Химическая формула	$Ba_5(BO_3)_3F$
М, г/моль	882.13
Сингония, пр.гр., Z	ромб. с., $Pnma$ (#62), 4
a , Å	7.60788(12)
b , Å	14.8299(2)
c , Å	10.28650(16)
V , Å ³	1160.57(3)
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	5.049
Излучение, λ , Å	$MoK\alpha$, 0.7107
μ , мм ⁻¹	16.755
Размер образца, мм	0.26 × 0.13 × 0.05
$F(000)$	1504
Дифрактометр	Oxford Diffraction Gemini R Ultra
Тип сканирования	ω
Область съемки θ , град	$2.41 \leq \theta \leq 31.87$
Интервал индексов	$-11 \leq h \leq 11$, $-21 \leq k \leq 21$, $-15 \leq l \leq 14$
Число отражений: измеренных/в МНК/с $I > 2\sigma(I)$	22057/2020/1875
R_{int}	
Число уточняемых параметров	92
R -фактор ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0.0211$; $wR_2 = 0.0540$
R -фактор (по всем данным)	$R_1 = 0.0241$; $wR_2 = 0.0556$
Программа уточнения	SHELX97, WinGX
Остаточная электронная плотность	max 1.818; min -1.756; average 0.289

Мы полагаем, что структурный тип $Ba_5(BO_3)_3F$ с крупными катионами бария удобнее всего описывается в аспекте катионной подрешетки с анионами в полостях (Vegas, 1985; Vlatov, 2011). Так, в работе (Vegas, 1985) структура $Ca_3(BO_3)_2$ ($R\bar{3}c$, синтетический аналог открытого в 1995 году минерала *такедаита*, преф. Окаяма, Япония), изоструктурного соединению $Sr_3(BO_3)_2$, описана более «ясным и элегантным» способом как обращенная структура корунда Ca_3X_2 ($X = BO_3$), в которой катионы Ca слагают несколько искаженную плотнейшую гексагональную упаковку, а $(BO_3)^{3-}$ -группы располагаются в октаэдрических пустотах, занимая две трети таких пустот. Концепция кристаллического состояния, развиваемая в работах С. В. Борисова (Борисов и др., 1986; Борисов, 1996), также отводит определяющую роль в структурообразовании тяжелым атомам и представляет кристалл как атомную систему,

упорядоченную согласованным набором стоячих упругих волн, в которой более тяжелые атомы тяготеют к узловым точкам с меньшей амплитудой. Авторами проанализированы параметры катионных подрешеток в структурах ниобатов, танталатов, фторидов тяжелых металлов. Установлено, что значительное число структур имеют катионные матрицы с подрешетками одного из трех типов: *F*-, *I*- и *AA*-тип (*AA*-тип – катионная матрица с однослойной укладкой тригональных сеток). Ярким примером фторидов с *F*-ячейкой катионов является структура флюорита CaF_2 (*Fm3m*). Структуру CaF_2 можно рассматривать как кубическую плотнейшую упаковку катионов кальция, в которой анионы фтора занимают все тетраэдрические пустоты ($R_{\text{Ca}^{2+}} = 1.21 \text{ \AA}$, к.ч. = 8; $R_{\text{F}^-} = 1.17 \text{ \AA}$, к.ч. = 4).

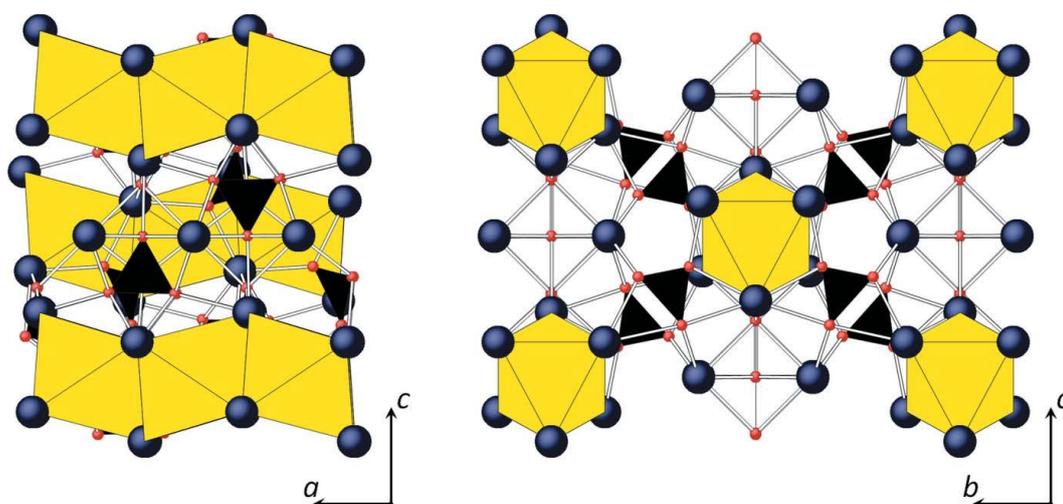


Рис. 4.1_1. Структура $\text{Ba}_5(\text{BO}_3)_3\text{F}$ в аспекте катионной подрешетки. Атомы F^- находятся в центре желтых октаэдров, группы $(\text{BO}_3)^{3-}$ показаны черными треугольниками, атомы бария и кислорода темно-синим и красным цветом, соответственно.

Вдоль оси *z* в структуре $\text{Ba}_5(\text{BO}_3)_3\text{F}$ можно выделить пентагон-треугольные сетки, сложенные катионами Ba_2 и Ba_3 , при этом Ba_1 центрирует пятивершинные петли. Различаются **два типа анионов**: (1) ион F^- в односторонней тригонально-пирамидальной координации находится в гранно-сопряженных октаэдрах (рис. 4.1_1), образующих цепочки вдоль оси *a* (тригонально-пирамидальная координация: $\text{F}-\text{Ba} = 2.65 \text{ \AA}$ ($\times 3$), три дальние связи как дополнение до октаэдра: $\text{F}-\text{Ba} = 3.45 \text{ \AA}$ ($\times 3$)), (2) $(\text{BO}_3)^{3-}$ группы находятся в трехшпачных тригональных призмах или искаженных тетрагональных антипризмах. Так как в соединении $\text{Ba}_5(\text{BO}_3)_3\text{F}$ не наблюдается анионного замещения, $(\text{BO}_3)^{3-}$ группы в указанном координационном окружении, по-видимому, не способны к изоморфному замещению.

4.1.2 Структура соединения $\text{Ba}_7(\text{VO}_3)_{4-y}\text{F}_{2+3y}$

Для РСА из поликристаллического сростка (рис. 4.1_2) отобран качественный фрагмент кристалла $\text{Ba}_7(\text{VO}_3)_{4-y}\text{F}_{2+3y}$ размером $0.12 \times 0.11 \times 0.06$ мм с использованием поляризационного микроскопа.

Кристаллографические данные и характеристики эксперимента приведены в таблицах 4.1_2, 4.1_3. Параметры тепловых колебаний статистически заселенных позиций определяли в изотропном приближении, остальных позиций – в анизотропном приближении.



Рис. 4.1_2. Фотография поликристаллического сростка $\text{Ba}_7(\text{VO}_3)_{4-y}\text{F}_{2+3y}$, выращенного на платиновую петлю из состава 25 мол. % BaB_2O_4 , 35 мол. % BaF_2 , 40 мол. % BaO (Bekker, Rashchenko, Vakakin et al., 2012b).

Таблица 4.1_2. Кристаллографические данные $\text{Ba}_7(\text{VO}_3)_{3.51}\text{F}_{3.47}$ и характеристики эксперимента.

Уточненная стехиометрия	$\text{Ba}_7(\text{VO}_3)_{3.51}\text{F}_{3.47}$
М, г/моль	1233.73
Сингония, пр.гр., Z	гекс. с., $P6_3$ (#173), 2
a, Å	11.18241(11)
c, Å	7.23720(8)
V, Å ³	783.740(14)
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	5.228
Излучение, λ, Å	MoK_α , 0.71073
μ , см ⁻¹	17.377
T, К	293
Размер образца, мм	$0.12 \times 0.11 \times 0.06$
F(000)	1050
Дифрактометр	Oxford Diffraction Gemini R Ultra
Тип сканирования	$\omega/2\theta$
Область съемки θ , град	$2.10 \leq \theta \leq 37.21$
Интервал индексов	$-18 \leq h \leq 18, -18 \leq k \leq 18, -12 \leq l \leq 12$
Число отражений: измеренных/независимых/с $I > 2\sigma(I)$	27864/2665/2622
R_{int}	0.0450

Число уточняемых параметров	79
Флек-параметр	0.20(8)
R-фактор ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0.0251$; $wR_2 = 0.0545$
R-фактор (по всем данным)	$R_1 = 0.0258$; $wR_2 = 0.0548$
Программа уточнения	SHELX97, WinGX
Остаточная электронная плотность, ($e/\text{Å}^3$)	$max\ 2.097$; $min\ -2.500$; average 0.243

Таблица 4.1_3. Характеристики позиций атомов $Ba_7(BO_3)_{3.51}F_{3.47}$.

	Заселенность	x	y	z	U_{eq} / U_{iso}	
Ba1	1	0.87413(5)	0.73882(3)	0.04356(7)	0.01663(6)	
Ba2	0.660(5)	0.07140(10)	0.54223(10)	0.22308(9)	0.00955(15)	
Ba2'	0.340(5)	0.0467(2)	0.5188(2)	0.1901(2)	0.0116(3)	
Ba3	1	2/3	1/3	0.29522(9)	0.01391(8)	
O1	1	0.6972(5)	0.8549(7)	0.1583(6)	0.0226(8)	
O2	1	0.7066(6)	0.5999(6)	0.3839(7)	0.0179(10)	
O3	1	0.6062(5)	0.6854(5)	0.9210(8)	0.0179(9)	
B1	1	0.6343(5)	0.8154(9)	0.9866(7)	0.0121(7)	
F1	1	0	0	0.9001(10)	0.0297(13)	
X1O	0.510(8)	1/3	2/3	0.215(2)	0.021(3)	
X1F	0.490(8)	1/3	2/3	0.1429(16)	0.0115(16)	
X2O	0.340(5)	0.8000(16)	0.4515(16)	0.993(2)	0.019(3)	
X2F	0.660(5)	0.8373(7)	0.4918(7)	0.0354(11)	0.0217(11)	
B2	0.170(3)	0.681(3)	0.392(3)	0.904(3)	0.004(4)	
	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ba1	0.01163(14)	0.01778(12)	0.02117(12)	0.00411(11)	0.00220(17)	0.00787(13)
Ba3	0.01097(11)	0.01097(11)	0.01981(19)	0	0	0.00548(6)
O1	0.030(2)	0.018(2)	0.0155(16)	-0.003(2)	-0.0079(14)	0.010(2)
O2	0.018(2)	0.023(2)	0.0165(19)	-0.0038(16)	-0.0038(16)	0.0125(19)
O3	0.018(2)	0.0080(17)	0.028(2)	-0.0084(18)	-0.0017(17)	0.0070(16)
B1	0.0086(17)	0.013(3)	0.0129(17)	0.005(3)	0.0026(14)	0.004(2)
F1	0.030(2)	0.030(2)	0.030(3)	0	0	0.0148(10)

Наиболее удобным образом структура данного соединения может быть описана в аспекте катионной подрешетки. В структуре $Ba_7(BO_3)_{4-y}F_{2+3y}$ катионы Ba^{2+} слагают гофрированные сетки, перпендикулярные оси c . Сетки образованы треугольными, прямоугольными и центрированными гексагональными петлями (рис. 4.1_3а). По классификации *Wells* (1975) данные сетки соответствуют полурегулярному типу (рис. 4.1_3в). Сетки размножаются винтовой осью шестого порядка $L6_3$, проходящей через

центр треугольных петель: последующая сетка может быть получена путем поворота на 180° и трансляции на величину, равную половине параметра c .

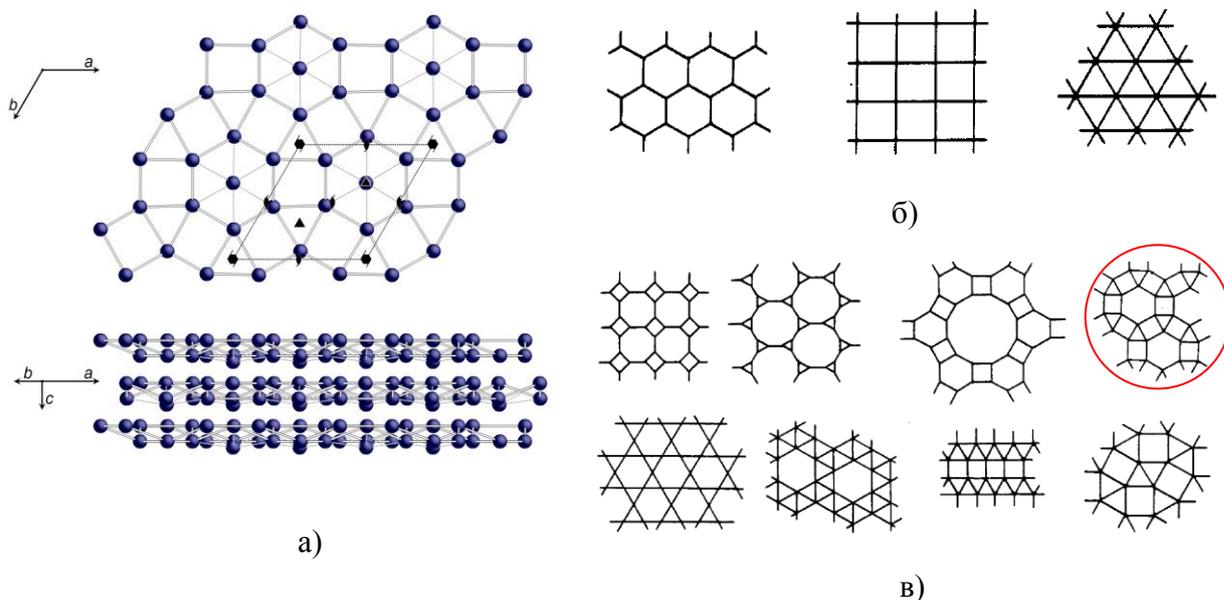


Рис. 4.1_3. (а) катионная подрешетка структуры $Ba_7(BO_3)_{4-y}F_{2+3y}$: единичная сетка (верхний рисунок) и последовательность сеток (нижний рисунок). Элементарная ячейка показана штрихованной линией, сферы – катионы Ba^{2+} (Bekker, Rashchenko, Vakakin et al., 2012b). По классификации Wells (1975): регулярные сетки (б); полурегулярные сетки (в). Выделенный красным цветом тип полурегулярной сетки соответствует наблюдаемой в структуре $Ba_7(BO_3)_{4-y}F_{2+3y}$.

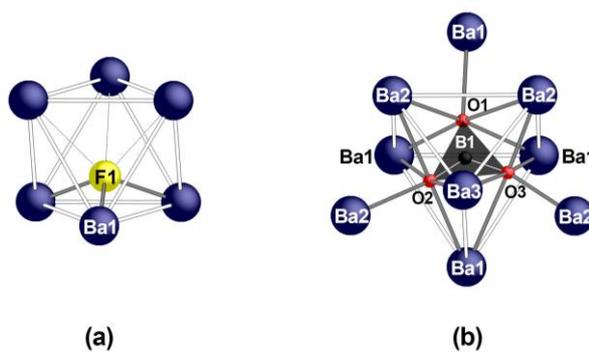


Рис. 4.1_4. Анионно-центрированные полиэдры в структуре $Ba_7(BO_3)_{4-y}F_{2+3y}$: октаэдр $(Ba1)_6$ (а) и $(Ba1)_4(Ba2)_4Ba3$ трехшпичная тригональная призма (b).

В структуре $Ba_7(BO_3)_{4-y}F_{2+3y}$ различаются **три типа анионов**.

Анионы **F1** расположены в октаэдрических пустотах $(Ba1)_6$, образованных двумя треугольными петлями соседних сеток. Атомы располагаются в односторонней тригонально-пирамидальной координации, аналогичной наблюдаемой в соединении $Ba_5(BO_3)_3F$ ($F1-Ba1 = 2.735 \text{ \AA} (\times 3), 3.614 \text{ \AA} (\times 3)$) (рис. 4.1_4a).

Группы $(\text{BO}_3)^{3-}$, сложенные атомами В1, О1, О2 и О3, находятся внутри трехшапочной тригональной призмы $(\text{Ba1})_4(\text{Ba2})_4\text{Ba3}$ (рис. 4.1_4b).

Третий тип анионов – *пирамидальные группы* $[\text{X}_4]^{4-}$ – являются отличительной особенностью данной структуры. Группы расположены в крупных одиннадцативершинных полостях между гексагональной и треугольной петлями соседних сеток на оси третьего порядка (рис. 4.1_5, 4.1_6). Вершины пирамиды $[\text{X}_4]^{4-}$ могут быть заняты или четырьмя атомами фтора 4F^- , или атомом фтора и появившимся вместо одной из треугольных граней (кроме базальной – лежащей в основании пирамиды) группой $(\text{BO}_3)^{3-}$. Это приводит к статистическому распределению пирамид $[(\text{BO}_3)\text{F}]^{4-}$ и $[4\text{F}]^{4-}$ в структуре соединения. В пирамиде $[(\text{BO}_3)\text{F}]^{4-}$, $[(\text{B2X1O}(\text{X2O})_2\text{X2F})]^{4-}$, позиция бора (В2) статистически разбита на три позиции, расстояния $\text{X1O}-\text{X2O} = 2.459 \text{ \AA}$ ($\times 2$), $\text{X2O}-\text{X2O} = 2.449 \text{ \AA}$, $\text{X2F}-\text{X2O} = 2.882 \text{ \AA}$, $\text{B2}-\text{X2F} = 2.610 \text{ \AA}$. В основании пирамиды $[4\text{F}]^{4-}$, $[\text{X1F}(\text{X2F})_3]$, находятся три позиции X2F , в вершине – X1F : $\text{X2F}-\text{X2F} = 3.194 \text{ \AA}$, $\text{X1F}-\text{X2F} = 3.387 \text{ \AA}$.

Различие размеров пирамид $[(\text{BO}_3)\text{F}]^{4-}$ и $[4\text{F}]^{4-}$ приводит к различию координирующих позиций бария. Расстояние $\text{Ba1}-\text{X2}$ меняется незначительно (с 2.6 до 2.9 \AA) в связи с чем расщепление позиции не проявляется (точнее, незаметно на фоне тепловых колебаний). Для Ba2 расстояние до X2 меняется кардинально (с 2.7 на 3.2 \AA), разрывая связь с анионом. В результате неизбежен сдвиг позиции ближе к атому кислорода с восстановлением приемлемого расстояния (в данном случае 2.9 \AA). На рисунке 4.1_6b позиции показаны как Ba2 и $\text{Ba2}'$.

Разработанный метод уточнения структур с анионным изоморфизмом, основан на использовании свободных переменных, характеризующих заселённость анионной группы целиком. Привязка к этим переменным вариаций в геометрии катионной подрешётки, вызванных наличием изоморфных анионов нескольких сортов, позволяет получать достоверные данные даже в случае сложноразрешаемых на рентгеновском излучении замещений типа кислород–фтор.

Уточненный состав соединения соответствовал формуле $\text{Ba}_7(\text{BO}_3)_{3.51}\text{F}_{3.47}$. В соединении можно выделить неизоморфную составляющую (атомные позиции Ва, О1, О2, О3, В1 и F1) и изоморфную $[\text{X}_4]$ (атомные позиции X1O, X1F, X2O, X2F, B2): $\text{Ba}_7(\text{BO}_3)_3\text{F} \times [\text{BO}_3\text{F}]_{0.51}[4\text{F}]_{0.49} \rightarrow \text{Ba}_7(\text{BO}_3)_{3.51}\text{F}_{3.47}$.

Методами твердофазного синтеза и ДТА установлено, что область гомогенности $\text{Ba}_7(\text{BO}_3)_{4-y}\text{F}_{2+3y}$ лежит между составами $\text{Ba}_7(\text{BO}_3)_{3.79}\text{F}_{2.63}$ и $\text{Ba}_7(\text{BO}_3)_{3.35}\text{F}_{3.95}$ (см. раздел

2.3.3). Поскольку в структуре хорошо проявлены катионные подрешетки, замещения анионных групп вызывают лишь малые изменения параметров элементарной ячейки. Так, расчет параметров элементарной ячейки с помощью пакета программ WinXPro по порошкограммам соответствующих соединений не показал значимого различия параметров. Крайние члены твердого раствора – ‘ $\text{Ba}_7(\text{VO}_3)_4\text{F}_2$ ’ и ‘ $\text{Ba}_7(\text{VO}_3)_3\text{F}_5$ ’ – не существуют в виде индивидуальных фаз (см. раздел 2.3.3).

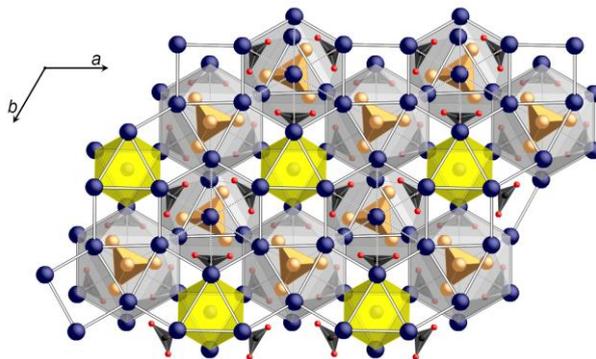


Рис. 4.1_5. Структура $\text{Ba}_7(\text{VO}_3)_{4-y}\text{F}_{2+3y}$ в аспекте катионной подрешетки. Синим цветом показаны атомы Ba^{2+} . Атомы F1 находятся внутри желтых октаэдров. $[\text{X}_4]^{4-}$ группы показаны оранжевым цветом внутри серых полиэдров, $(\text{VO}_3)^{3-}$ группы показаны черными треугольниками.

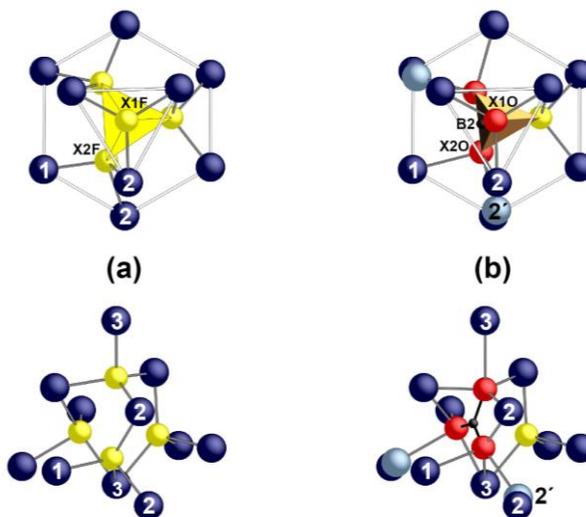


Рис. 4.1_6. Координация пирамидальной группы $[\text{X}_4]^{4-}$ в реализации $[4\text{F}]^{4-}$ (а) и $[(\text{VO}_3)\text{F}]^{4-}$ (б). Атомы фтора, бора и кислорода показаны желтыми, черными и красными сферами, соответственно. Позиции бария Ba1, Ba2 и Ba3 показаны темно-синими сферами с соответствующими номерами; две позиции Ba2', приближенные к атомам кислорода, показаны светло-голубым цветом.

Следует обратить внимание на специфическую особенность данной структуры – формирование в крупной катионной полости ассоциата $[F_4]^{4-}$ из одноимённо заряженных ионов. Это достаточно необычно с точки зрения кристаллохимии и предполагает наличие стабилизирующего F–F взаимодействия. Слабое F–F взаимодействие известно для ряда молекулярных соединений (Alcorta & Elguero, 2004; Drews, 2006), однако ионные кристаллы остаются практически неизученными в этом отношении.

4.1.3 Соединение $Ba_{4-x}Sr_{3+x}(BO_3)_{4-y}F_{2+3y}$

Структура соединения. В 2009 году в журнале *Crystal Growth & Design* была опубликована статья о новом *HO* фторидоборате бария-стронция $Ba_3Sr_4(BO_3)_3F_5$ (*P6₃mc*, $a = 10.8953(16) \text{ \AA}$, $c = 6.0381(15) \text{ \AA}$, $Z = 2$) (Zhang et al., 2009). Примечательно, что состав соединения – его суммарная катионная и анионная части – соответствуют гипотетическому крайнему члену ‘ $Ba_7(BO_3)_3F_5$ ’ твердого раствора $Ba_7(BO_3)_{4-y}F_{2+3y}$. Кристаллы $Ba_3Sr_4(BO_3)_3F_5$ получены авторами с использованием растворителя LiF. Согласно Zhang et al. (2009), соединение характеризуется сложной каркасной структурой из связанных полиэдров Ba^{2+} ($Ba(1)O(1)_3O(2)_4F(2)$), двух типов полиэдров Sr^{2+} ($Sr(1)O(2)_4F(1)_2F(3)$, $Sr(2)O(2)_6F(1)_3F(3)$) и изолированных треугольников $(BO_3)^{3-}$ (рис. 4.1_7).

В расшифрованной структуре настораживают несколько моментов: достаточно высокое значение фактора расходимости ($R = 0.0523$) и высокие значения параметров тепловых колебаний одной из позиций фтора ($U_{eq} 0.126 \text{ \AA}^2$).

С целью уточнения состава соединения нами проведены дополнительные исследования. На рис. 4.1_8 приведены результаты твердофазного синтеза стехиометрии $Ba_3Sr_4(BO_3)_3F_5$, выполненного в полном соответствии с методикой работы (Zhang et al., 2009): исходными реактивами являлись BaF_2 , $BaCO_3$, $SrCO_3$, и H_3BO_3 . На первой стадии компоненты $BaCO_3$, $SrCO_3$, и H_3BO_3 , взятые в стехиометрических соотношениях, смешивали и выдерживали 10 ч в платиновом тигле при температуре 500 °C; затем к продуктам синтеза добавляли стехиометрическое количество BaF_2 и выдерживали 24 ч при 900 °C с промежуточным перетиранием образца. Можно видеть, что полученные результаты не совпадают с результатами Zhang et al. (2009): рентгенограмма образца содержит дополнительные интенсивные пики твердого раствора $(Ba,Sr)F_2$ (Черневская, Ананьева, 1966). Уточненный параметр

фазы $(\text{Ba,Sr})\text{F}_2$, образовавшейся при синтезе стехиометрии $\text{Ba}_3\text{Sr}_4(\text{BO}_3)_3\text{F}_5$, $a = 5.935(6)$ Å, соответствует составу $\text{Sr}_{0.69}\text{Ba}_{0.31}\text{F}_2$.

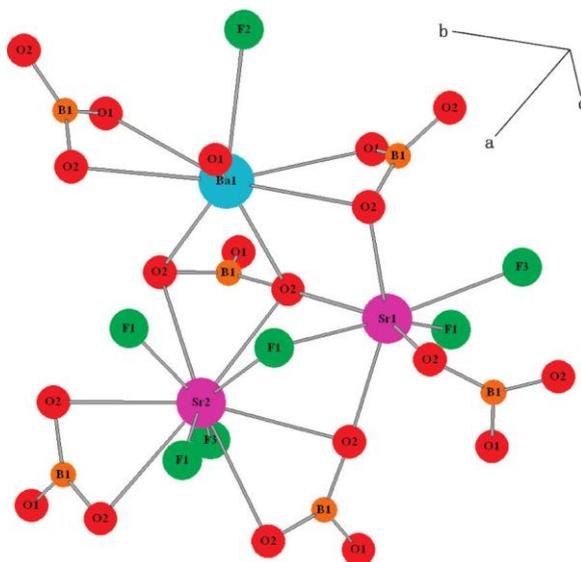


Рис. 4.1_7. Фрагмент структуры $\text{Ba}_3\text{Sr}_4(\text{BO}_3)_3\text{F}_5$ (Zhang et al., 2009).

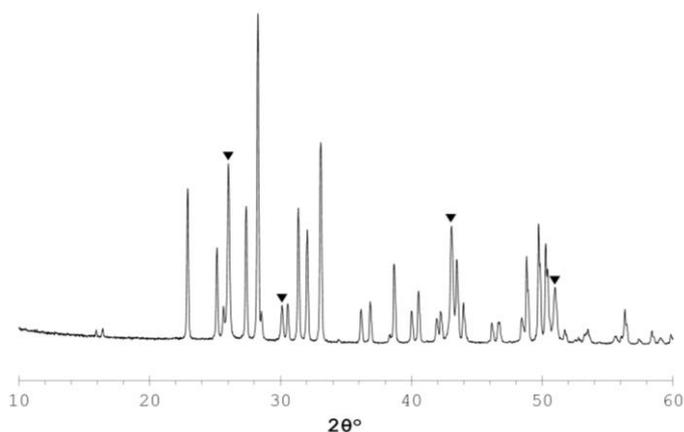


Рис. 4.1_8. Дифрактограмма стехиометрии ' $\text{Ba}_3\text{Sr}_4(\text{BO}_3)_3\text{F}_5$ ', полученная в соответствии со схемой твердофазного синтеза работы (Zhang et al., 2009). Пики, отвечающие соединению $\text{Sr}_{0.69}\text{Ba}_{0.31}\text{F}_2$, отмечены треугольниками.

Мы предположили, что данное соединение, аналогично $\text{Ba}_7(\text{BO}_3)_{4-y}\text{F}_{2+3y}$, также может проявлять анионное изоморфное замещение. Для синтеза был выбран состав BaSrBO_3F . В качестве исходных компонентов использовали BaCO_3 , H_3BO_3 , SrF_2 и SrCO_3 , марки «ос.ч.». Образец последовательно отжигали при температурах 840 и 900 °C в течение суток на каждой температурной ступени. Для получения монокристаллических образцов проведена спонтанная кристаллизация на платиновую петлю из состава 50 мол. % BaSrBO_3F , 50 мол. % NaF (тигель диаметром 40 мм, масса расплава 40 г, температура кристаллизации 950 °C) (рис. 4.1_9). Рентгенограммы

синтезированного образца и спонтанных кристаллов, выращенных из указанного состава, характеризуются идентичным набором смещенных относительно друг друга рефлексов, что указывает на различие параметров элементарной ячейки (рис. 4.1_10).

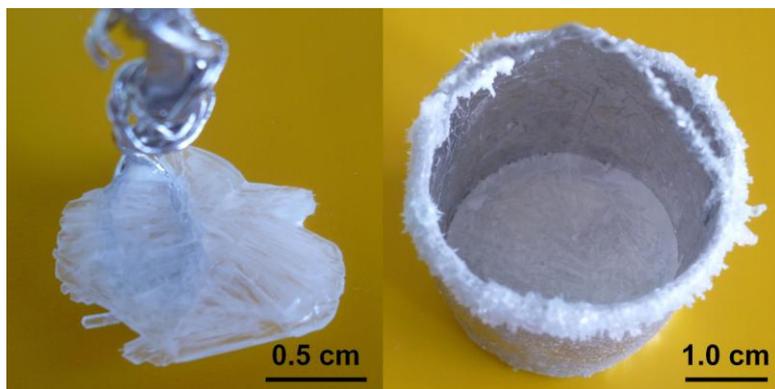


Рис. 4.1_9. Фотографии поликристаллического сrostка (слева) и тигля (справа) после ростового процесса.

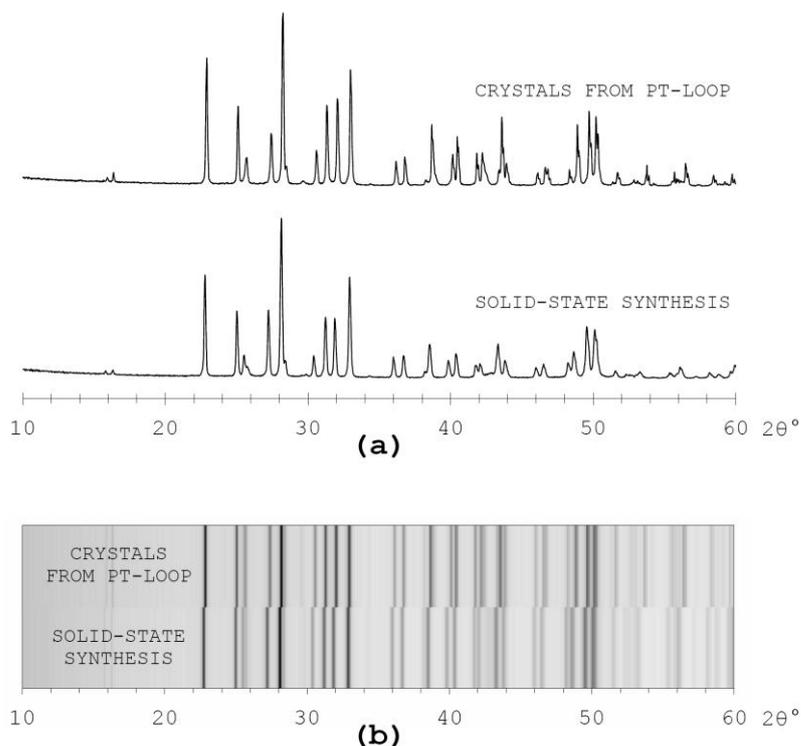


Рис. 4.1_10. Рентгенограммы синтезированного образца BaSrBO_3F и кристаллов $\text{Ba}_{3.12}\text{Sr}_{3.88}(\text{BO}_3)_{3.65}\text{F}_{3.05}$, выращенных в системе $\text{BaSrBO}_3\text{F} - \text{NaF}$ в классическом представлении (a) и в виде пленок Гинье (b).

Для PCA из поликристаллического сrostка отобран качественный фрагмент кристалла размером $0.13 \times 0.09 \times 0.04$ мм с использованием поляризационного

микроскопа. Кристаллографические данные и характеристики эксперимента приведены в таблицах 4.1_4, 4.1_5.

Таблица 4.1_4. Кристаллографические данные $\text{Ba}_{3.12}\text{Sr}_{3.88}(\text{BO}_3)_{3.65}\text{F}_{3.05}$ и характеристики эксперимента.

Уточненная стехиометрия	$\text{Ba}_{3.12}\text{Sr}_{3.88}(\text{BO}_3)_{3.65}\text{F}_{3.05}$
М, г/моль	1041.07
Сингония, пр.гр., Z	гекс. с., $P6_3mc$ (#186), 2
a, Å	10.87255(18)
c, Å	6.94718(11)
V, Å ³	783.740(14)
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	4.861
Излучение, λ, Å	MoK α , 0.71073
μ , см ⁻¹	23.020
Размер образца, мм	0.12 × 0.11 × 0.06
F(000)	911
Дифрактометр	Oxford Diffraction Gemini R Ultra
Тип сканирования	$\omega/2\theta$
Область съемки θ , град	$2.16 \leq \theta \leq 37.07$
Интервал индексов	$-18 \leq h \leq 18, -18 \leq k \leq 18, -11 \leq l \leq 11$
Число отражений: измеренных/независимых/с $I > 2\sigma(I)$	24018/1353/1287
R_{int}	0.0600
Число уточняемых параметров	54
Флек параметр	0.024(12)
R-фактор ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0.0346; wR_2 = 0.0828$
R-фактор (по всем данным)	$R_1 = 0.0376; wR_2 = 0.0844$
Программа уточнения	SHELX97, WinGX
Остаточная электронная плотность, (e/Å ³)	max 2.071; min -3.301; average 0.409

Таблица 4.1_5. Характеристики позиций атомов $\text{Ba}_{3.12}\text{Sr}_{3.88}(\text{BO}_3)_{3.65}\text{F}_{3.05}$.

	осс.	x	y	z	U _{eq}	
Ba	1	0.72943(4)	0.864715(19)	0.46423(4)	0.01436(10)	
Sr	1	0.47203(4)	0.52797(4)	0.11800(11)	0.01894(14)	
M	Ba: 0.118(13) Sr: 0.882(13)	2/3	1/3	0.22322(16)	0.0116(3)	
O1	1	0.6929(8)	0.8465(4)	0.0821(9)	0.0244(11)	
O2	1	0.9050(5)	0.5933(4)	0.3159(6)	0.0219(7)	
B1	1	0.6279(7)	0.8140(3)	0.9054(10)	0.0101(9)	
F1	1	0	0	0.3084(17)	0.0302(18)	

X1	O: 0.65(6) F: 0.35(6)	1/3	2/3	0.1186(15)	0.0231(18)	
X2O	0.43(4)	0.4061(10)	0.5939(10)	0.410(3)	0.031(4)*	
X2F	0.284(19)	0.461(2)	0.6259(18)	0.440(3)	0.035(4)*	
B2	0.216(19)	0.391(3)	0.6956(17)	0.310(4)	0.010**	
	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Ba	0.01985(16)	0.01372(12)	0.01156(15)	0.00133(7)	0.00266(15)	0.00993(8)
Sr	0.0180(2)	0.0180(2)	0.0183(3)	0.00651(11)	-0.00651(11)	0.0070(2)
M	0.0110(3)	0.0110(3)	0.0129(4)	0	0	0.00548(14)
O1	0.029(3)	0.029(2)	0.015(2)	-0.0026(11)	-0.005(2)	0.0147(14)
O2	0.0266(17)	0.0205(16)	0.0254(18)	0.0020(13)	0.0111(15)	0.0170(14)
B1	0.008(2)	0.0111(18)	0.010(2)	0.0008(9)	0.0015(18)	0.0038(10)
F1	0.028(2)	0.028(2)	0.035(5)	0	0	0.0138(12)
X1	0.026(3)	0.026(3)	0.017(4)	0	0	0.0131(14)

В структуре можно выделить три катионные позиции: Ba²⁺, Sr²⁺ и изоморфную позицию М, статистически заселенную обоими катионами. Уточненная стехиометрия позиции М – Ba_{0.12}Sr_{0.88}.

Установлено, что соединение проявляет аналогичный описанному выше для соединения Ba₇(BO₃)_{3.51}F_{3.47} анионный изоморфизм. Замещение приурочено к пирамидальной группе [X₄]⁴⁻, представленной [F₄]⁴⁻ или [(BO₃)F]⁴⁻ пирамидами; изоморфная позиция бора В2 статистически разбита на три осью третьего порядка, проходящей через вершину пирамиды (рис. 4.1_11). Уточненная стехиометрия группы [4F]_{0.35}[(BO₃)F]_{0.65}.

Необходимо отметить, что атомы фтора и кислорода занимают различные позиции в основании пирамиды [X₄]⁴⁻: кислород в позиции X2O расположен ближе к В2, расстояние В2–X2O составляет 1.38(2) Å. Позиция X2F разбита зеркальной плоскостью на две статистически заселенные симметрически эквивалентные позиции, расстояние В2–X2F составляет 1.59(3) Å. Таким образом, в основании пирамиды в каждой из

вершин находятся три статистически заселенные позиции – X2O и две симметрически эквивалентные X2F.

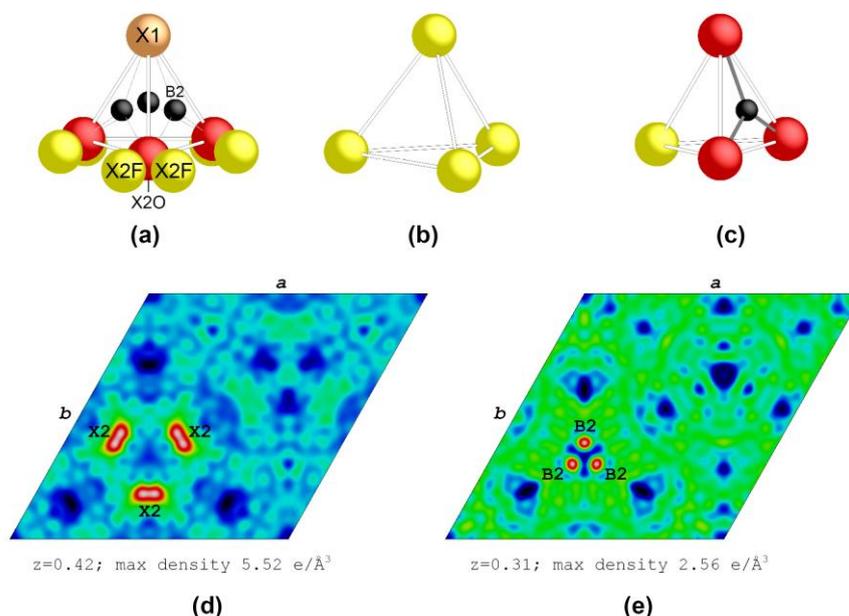


Рис. 4.1_11. $[X_4]^{4-}$ анионная группа со всеми возможными позициями (a), в реализации $[4F]^{4-}$ (b) и $[BO_3F]^{4-}$ (c). Карты электронной плотности, построенные с использованием разностного синтеза Фурье (d и e) с нулевой заселенностью X2O и X2F (d) и B2 (e) позиций. Максимумы (d), соответствующие X2O and X2F позициям, отмечены как X2.

Геометрия гофрированных катионных сеток в $Ba_{3.12}Sr_{3.88}(BO_3)_{3.65}F_{3.05}$ идентична описанной ранее для соединения $Ba_7(BO_3)_{4-y}F_{2+3y}$. В сетках можно выделить треугольные петли, сложенные атомами бария (Ba_3) и стронция (Sr_3), и гексагональные петли, которые центрирует изоморфная позиция M (Ba_3Sr_3M) (рис. 4.1_12). Сетки размножаются в структуре винтовой осью, при этом Ba_3 треугольники одной сетки оказываются над развернутыми на 180° Ba_3 треугольниками другой сетки, а треугольники Sr_3 – над гексагональными петлями Ba_3Sr_3M .

Аналогично соединению $Ba_7(BO_3)_{4-y}F_{2+3y}$ в структуре можно выделить три типа анионов.

Анионы **F1** расположены в односторонней тригонально-пирамидальной координации в октаэдрических пустотах $(Ba)_6$, образованных двумя треугольными петлями соседних сеток (рис. 4.1_13a).

Группы $(BO_3)^{3-}$, сложенные атомами B1, O1 и O2, находятся внутри трехшапочной тригональной призмы Ba_4Sr_4M (рис. 4.1_13b).

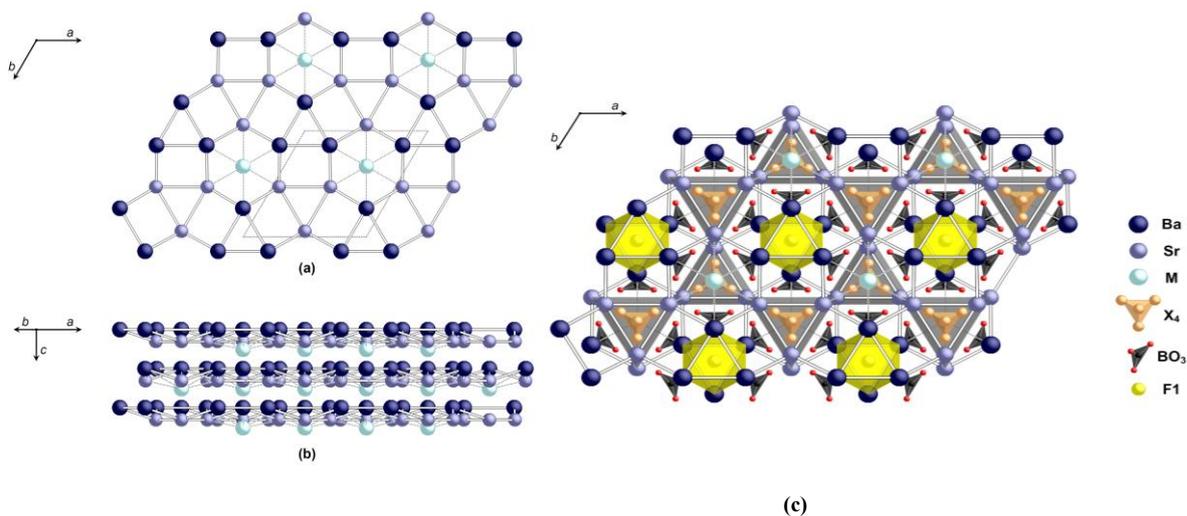


Рис. 4.1_12. Катионная подрешетка структуры $\text{Ba}_{3.12}\text{Sr}_{3.88}(\text{BO}_3)_{3.55}\text{F}_{3.05}$: единичная сетка (a) и последовательность сеток (b). Элементарная ячейка показана штрихованной линией. Структура $\text{Ba}_{3.12}\text{Sr}_{3.88}(\text{BO}_3)_{3.55}\text{F}_{3.05}$ в аспекте катионной подрешетки (c).

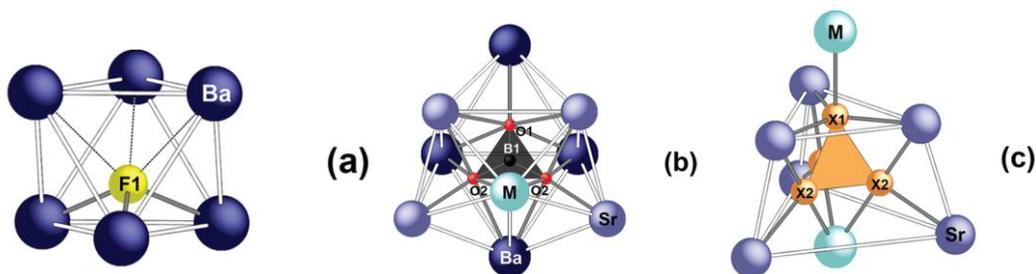


Рис. 4.1_13. Координация анионов в структуре $\text{Ba}_{3.12}\text{Sr}_{3.88}(\text{BO}_3)_{3.65}\text{F}_{3.05}$: (a) F1, (b) $(\text{BO}_3)^{3-}$ группа и (c) $(\text{X}_4)^{4-}$ группа. Позиции X2O и X2F объединены в (c) в сферы X2. M – изоморфная позиция, статистически заселенная Ba^{2+} и Sr^{2+} .

Пирамидальные группы $[\text{X}_4]^{4-}$ расположены в усеченной тригональной пирамиде Sr_{3+3} , образованной треугольником Sr_3 и тремя атомами стронция гексагональной петли. Две ближайшие позиции M довершают координацию группы (рис. 4.1_13с).

Синтез крайних членов твердого раствора. Состав соединения $\text{Ba}_{3.12}\text{Sr}_{3.88}(\text{BO}_3)_{3.65}\text{F}_{3.05}$ может быть представлен как $\text{Ba}_3\text{Sr}_3(\text{BO}_3)_3\text{F} \times [\text{Ba}_{0.12}\text{Sr}_{0.88}][(\text{BO}_3\text{F})_{0.65}(4\text{F})_{0.35}]$, где ‘ $\text{Ba}_3\text{Sr}_3(\text{BO}_3)_3\text{F}$ ’ описывает неизоморфную часть (позиции Ba, Sr, B1, O1, O2 и F1), а части в квадратных скобках – катионный $\text{Ba}^{2+} \leftrightarrow \text{Sr}^{2+}$ (позиция M) и анионный $[\text{F}_4]^{4-} \leftrightarrow [\text{BO}_3\text{F}]^{4-}$ (позиции X1, X2O, X2F, B2) изоморфизм, соответственно. Теоретические крайние члены твердого раствора можно представить следующим образом:

- $\text{Ba}_3\text{Sr}_3(\text{BO}_3)_3\text{F} \times [\text{Ba}][\text{F}_4] \rightarrow \text{Ba}_4\text{Sr}_3(\text{BO}_3)_3\text{F}_5$
- $\text{Ba}_3\text{Sr}_3(\text{BO}_3)_3\text{F} \times [\text{Sr}][\text{F}_4] \rightarrow \text{Ba}_3\text{Sr}_4(\text{BO}_3)_3\text{F}_5$

- $\text{Ba}_3\text{Sr}_3(\text{BO}_3)_3\text{F} \times [\text{Ba}][\text{BO}_3\text{F}] \rightarrow \text{Ba}_4\text{Sr}_3(\text{BO}_3)_4\text{F}_2$
- $\text{Ba}_3\text{Sr}_3(\text{BO}_3)_3\text{F} \times [\text{Sr}][\text{BO}_3\text{F}] \rightarrow \text{Ba}_3\text{Sr}_4(\text{BO}_3)_4\text{F}_2$

Промежуточные члены твердого раствора описываются формулой $\text{Ba}_{4-x}\text{Sr}_{3+x}(\text{BO}_3)_{4-y}\text{F}_{2+3y}$ и принадлежат *квадрату составов* (рис. 4.1_14а), где x соответствует горизонтальной, а y – вертикальной оси. Примечательно, что центр квадрата соответствует составу $\text{Ba}_{3.5}\text{Sr}_{3.5}(\text{BO}_3)_{3.5}\text{F}_{3.5}$, т.е. соединению BaSrBO_3F , полученному твердофазным синтезом (см. рис. 4.1_10).

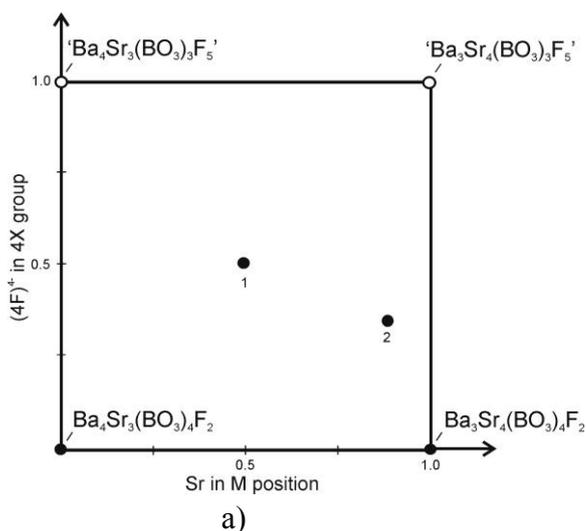


Рис. 4.1_14. Квадрат составов твердого раствора $\text{Ba}_{4-x}\text{Sr}_{3+x}(\text{BO}_3)_{4-y}\text{F}_{2+3y}$. Замещение $\text{Ba}^{2+} \leftrightarrow \text{Sr}^{2+}$ происходит вдоль горизонтальной оси; $[\text{4F}]^{4-} \leftrightarrow [(\text{BO}_3)\text{F}]^{4-}$ – вдоль вертикальной. 1 – ‘ BaSrBO_3F ’ ($\text{Ba}_{3.5}\text{Sr}_{3.5}(\text{BO}_3)_{3.5}\text{F}_{3.5}$); 2 – $\text{Ba}_{3.12}\text{Sr}_{3.88}(\text{BO}_3)_{3.65}\text{F}_{3.05}$. Закрашенные круги соответствуют экспериментально полученным соединениям; открытые – фазам, существование которых не было подтверждено (а); фотография образца для исследований, изготовленного из кристалла $\text{Ba}_{3.12}\text{Sr}_{3.88}(\text{BO}_3)_{3.65}\text{F}_{3.05}$ (б).

Нами проведен синтез четырех возможных крайних членов твердого раствора ‘ $\text{Ba}_4\text{Sr}_3(\text{BO}_3)_3\text{F}_5$ ’, ‘ $\text{Ba}_3\text{Sr}_4(\text{BO}_3)_3\text{F}_5$ ’, ‘ $\text{Ba}_4\text{Sr}_3(\text{BO}_3)_4\text{F}_2$ ’ и ‘ $\text{Ba}_3\text{Sr}_4(\text{BO}_3)_4\text{F}_2$ ’ по методике, примененной для синтеза соединения BaSrBO_3F .

Рентгенограммы образцов ‘ $\text{Ba}_4\text{Sr}_3(\text{BO}_3)_4\text{F}_2$ ’ и ‘ $\text{Ba}_3\text{Sr}_4(\text{BO}_3)_4\text{F}_2$ ’ соответствуют структуре твердого раствора $\text{Ba}_{4-x}\text{Sr}_{3+x}(\text{BO}_3)_{4-y}\text{F}_{2+3y}$ (рис. 4.1_15а, б). С помощью программного пакета *PowderCell for Windows* уточнены параметры элементарной ячейки:

- $\text{Ba}_4\text{Sr}_3(\text{BO}_3)_4\text{F}_2$: $a = b = 10.965(5) \text{ \AA}$; $c = 7.0088(21) \text{ \AA}$
- $\text{Ba}_3\text{Sr}_4(\text{BO}_3)_4\text{F}_2$: $a = b = 10.863(4) \text{ \AA}$; $c = 6.9170(18) \text{ \AA}$

Мы полагаем, что различие в параметрах соединений связано, главным образом, с катионным изоморфизмом.

Результаты синтеза обогащенных фтором стехиометрий, $\text{Ba}_4\text{Sr}_3(\text{BO}_3)_3\text{F}_5$ и $\text{Ba}_3\text{Sr}_4(\text{BO}_3)_3\text{F}_5$, не подтвердили существование соответствующих крайних членов: наряду с рефлексами твердого раствора $\text{Ba}_{4-x}\text{Sr}_{3+x}(\text{BO}_3)_{4-y}\text{F}_{2+3y}$ в образцах присутствуют интенсивные рефлексы твердого раствора $(\text{Ba,Sr})\text{F}_2$ (рис. 4.1_15c,d).

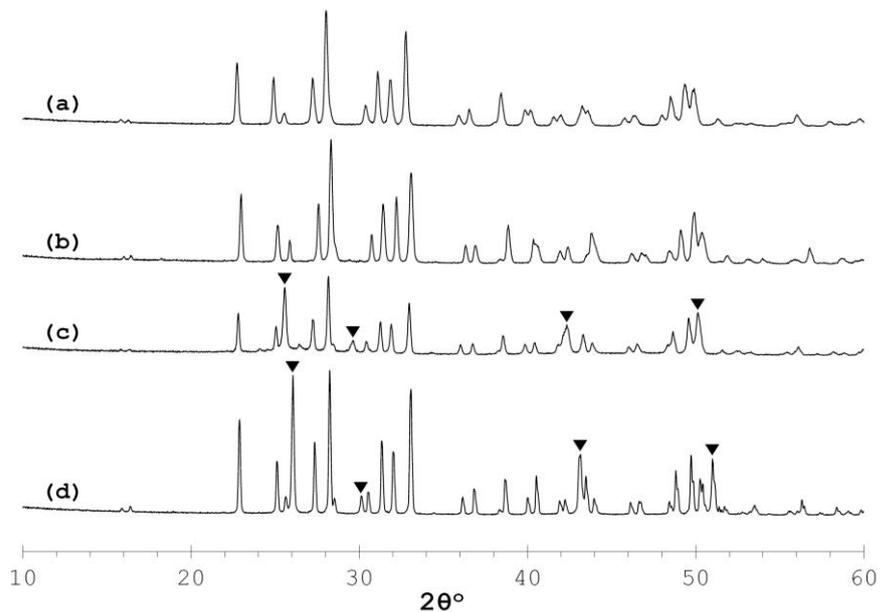


Рис. 4.1_15. Рентгенограммы соединений $\text{Ba}_4\text{Sr}_3(\text{BO}_3)_4\text{F}_2$ (a) and $\text{Ba}_3\text{Sr}_4(\text{BO}_3)_4\text{F}_2$ (b), и продуктов твердофазного синтеза стехиометрий $\text{Ba}_4\text{Sr}_3(\text{BO}_3)_3\text{F}_5$ (c) и $\text{Ba}_3\text{Sr}_4(\text{BO}_3)_3\text{F}_5$ (d). Треугольниками отмечены рефлексы твердого раствора $(\text{Ba,Sr})\text{F}_2$.

Несмотря на то, что структура твердого раствора $\text{Ba}_{4-x}\text{Sr}_{3+x}(\text{BO}_3)_{4-y}\text{F}_{2+3y}$ впервые расшифрована нами, один из гипотетических крайних членов $\text{Ba}_3\text{Sr}_4(\text{BO}_3)_3\text{F}_5$ описан ранее Zhang *et al.* (2009). Наши эксперименты существования данного соединения не подтвердили (см. рис. 4.1_8, 4.1_15). Мы полагаем, что в работе Zhang *et al.* (2009) из высокотемпературного раствора в присутствии растворителя LiF был закристаллизован промежуточный член твердого раствора $\text{Ba}_{4-x}\text{Sr}_{3+x}(\text{BO}_3)_{4-y}\text{F}_{2+3y}$, а не стехиометрия $\text{Ba}_3\text{Sr}_4(\text{BO}_3)_3\text{F}_5$. Допущение ошибочной стехиометрии привело к серьезным проблемам при расшифровке структуры. Так, позиция фтора с завышенными значениями тепловых колебаний (позиция F1 на рис. 4.1_7) соответствует в действительности трем статистически заселенным позициям в основании пирамиды $[\text{X}_4]$ (X_2O и двум симметрически эквивалентным X_2F).

4.1.4 Механизм замещения $(\text{BO}_3)^{3-} \leftrightarrow 3\text{F}^-$ в структурах с различным типом катионов

Ниже рассматриваются структуры соединений, проявляющих изоморфизм со стехиометрией $(\text{BO}_3)^{3-} \leftrightarrow 3\text{F}^-$, и выявляется специфическая роль в этом замещении анионных групп $[\text{X}_4]^{4-}$ с тетраэдрической конфигурацией.

Структуры с крупными катионами M^{2+} : $\text{Ba}_{4-x}\text{Sr}_{3+x}(\text{BO}_3)_{4-y}\text{F}_{2+3y}$ и $\text{Ba}_7(\text{BO}_3)_{4-y}\text{F}_{2+3y}$. Описанные выше твёрдые растворы $\text{Ba}_{4-x}\text{Sr}_{3+x}(\text{BO}_3)_{4-y}\text{F}_{2+3y}$ и $\text{Ba}_7(\text{BO}_3)_{4-y}\text{F}_{2+3y}$ принадлежат к структурному типу $M_7(\text{BO}_3)_3[\text{X}_4]\text{Z}$ ($M^{2+} = \text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$; $[\text{X}_4]^{4-} = [\text{F}_4]^{4-}, [(\text{BO}_3)\text{F}]^{4-}, [\text{SiO}_4]^{4-}$; $\text{Z}^- = \text{F}^-, \text{CN}^-$). Его характерная особенность – обязательное наличие, наряду с треугольными анионами $(\text{BO}_3)^{3-}$ и однотоковыми анионами Z^- , тетраэдрических анионных групп $[\text{X}_4]^{4-}$. Поскольку координация крупных катионов ($\text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$) равна 9-10, номинальная величина валентного усилия каждой связи катион–анион соответствует ~ 0.2 . Таким образом, для баланса валентных усилий каждому атому кислорода (BO_3) -аниона требуется иметь в координации помимо B^{3+} ещё по пять M^{2+} катионов. Типичная реализация такой координации – расположение (BO_3) -аниона в катионной полости, имеющей форму трёхшапочной тригональной призмы. Именно такие полости и созданы катионной подрешёткой для анионов $(\text{BO}_3)^{3-}$ (см. рис. 4.1_4б, 4.1_13б).

Анионы Z^- (F^- или CN^-) относятся к категории «изолированных». Для этих анионов в катионном каркасе образованы колонки октаэдрических полостей, в которых они располагаются в односторонней тригонально-пирамидальной координации. Компенсация недостатка валентных усилий достигается за счёт трёх дополнительных дальних связей (см. рис. 4.1_4а, 4.1_13а).

Наибольший интерес, однако, представляют анионные группы $[\text{X}_4]^{4-}$, имеющие тетраэдрическую конфигурацию. Для них в катионном каркасе образованы крупные одиннадцативершинные полости (рис. 4.1_17а). Каждая вершина вписанного анионного тетраэдра при этом координирована четырьмя катионами. В случае крайних членов с $y = 0$ – $\text{Ba}_7(\text{BO}_3)_4\text{F}_2$ (гипотетический) и $\text{Ba}_{4-x}\text{Sr}_{3+x}(\text{BO}_3)_4\text{F}_2$ (получен экспериментально) – все группы $[\text{X}_4]^{4-}$ представлены сочетанием $(\text{BO}_3)^{3-}$ -треугольника с F^- -анионом. Именно в таких анионных группах $[(\text{BO}_3)\text{F}]^{4-}$ и осуществляется изоморфное замещение $(\text{BO}_3)^{3-} \leftrightarrow 3\text{F}^-$ с образованием локальных тетраэдров $[\text{F}_4]^{4-}$. Полному замещению $[\text{X}_4]^{4-}$ на $[\text{F}_4]^{4-}$ соответствовали бы крайние члены с $y = 1$ – $\text{Ba}_7(\text{BO}_3)_3\text{F}_5$ и $\text{Ba}_{4-x}\text{Sr}_{3+x}(\text{BO}_3)_3\text{F}_5$, экспериментально, однако, не полученные.

Недавно описан Ва,Cs-фторидокарбонат $Cs_3Ba_4(CO_3)_3F_5$ (Zou et al., 2011), относящийся к тому же структурному типу $M_7(BO_3)_3[X_4]Z$ и являющийся максимально фтористым карбонатным аналогом Ва,Sr-фторидоортобората. Кристаллы $Cs_3Ba_4(CO_3)_3F_5$ были выращены из состава $Cs_2CO_3:BaCO_3:BaF_2 = 2:1.5:3$. В структуре $Cs_3Ba_4(CO_3)_3F[F_4]$ все группы $[X_4]^{4-}$ представлены тригональными пирамидами $[F_4]^{4-}$ (расстояния F–F составляют 3.27 \AA ($\times 3$) и 3.67 ($\times 3$) \AA).

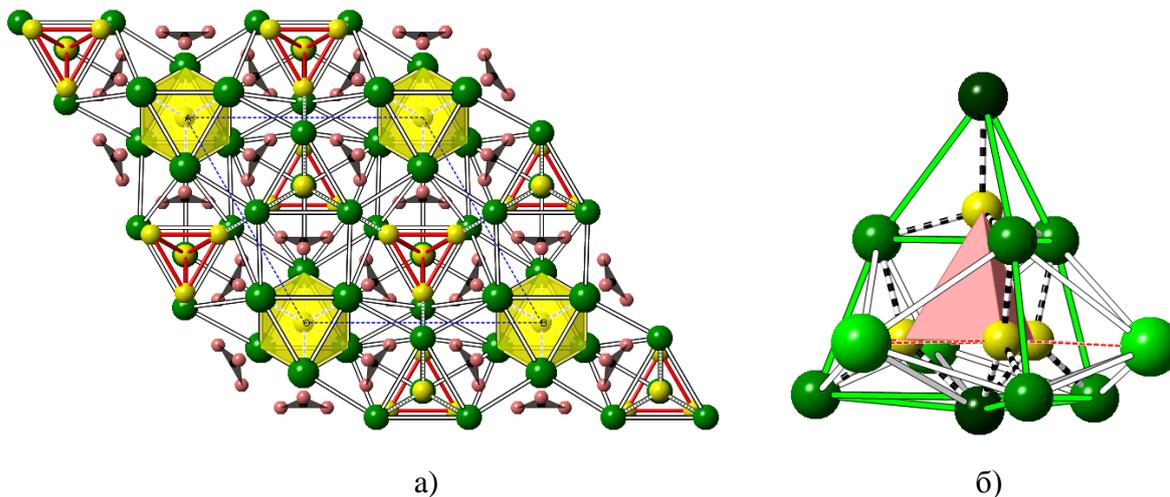


Рис. 4.1_16. Структура $Cs_3Ba_4(CO_3)_3F_5$ в аспекте катионной подрешетки. Катионы показаны зелеными сферами, атомы фтора – желтыми, (CO_3) -группы – сочетанием черных треугольников и розовых сфер (а); группа $[F_4]^{4-}$ в катионном окружении: связи между фтором и цезием (показаны красными линиями) утрачены (F–Cs 3.66 \AA) (б).

Мы предполагаем, что возможное взаимодействие между атомами фтора делает группу $[F_4]^{4-}$ структурно подобной четырёхзарядным тетраэдрическим анионам, например, $[SiO_4]^{4-}$. Это подтверждается кристаллизацией в структурном типе $M_7(BO_3)_3[X_4]Z$ соединений $Ba_7(BO_3)_3[SiO_4](CN)$ и $Sr_7(BO_3)_3[SiO_4](CN)$ ($P6_3mc$) (Schmid, Senker, Schnick, 2003), в которых на месте анионной группы $[F_4]^{4-}$ располагается $[SiO_4]^{4-}$ -тетраэдр. Любопытно, что в первоначальном эксперименте данные соединения были получены без добавления кремнезёма: структурная необходимость в тетраэдрической анионной группе привела к извлечению этого компонента из тигля. (Изначально авторы намеривались синтезировать оксонитридоборат $Ba_3[B_3O_3N_3]$, исходными реагентами являлись металлический барий, BN, $BaCO_3$).

Структуры с некрупными катионами M^{2+} : $\alpha-Mg_2(BO_3)_{1+x}F_{1-3x}$ и минерал перцевит. Структура фазы переменного состава $\alpha-Mg_2(BO_3)_{1+x}F_{1-3x}$ ($x \leq 0.14$) была определена в 1975 г. (Brovkin & Nikishova, 1975). Несовершенство использованной методики (фотометод, $R_1 = 0.10$) не позволило авторам убедительно определить позиции, в

которых происходит замещение $(\text{BO}_3)^{3-} \leftrightarrow 3\text{F}^-$. Однако целенаправленный анализ структуры даёт возможность выделить в ней тетраэдрические анионные группы $[(\text{BO}_3)\text{F}]^{4-}$, сходные с рассмотренными выше, но координированные девятью катионами Mg^{2+} (рис. 4.1_17b). По причине октаэдрической координации последних, величина валентного усилия связей $\text{Mg}-\text{O}$ равна 0.33 и, соответственно, каждый анион O^{2-} и F^- имеет по три связи пирамидальной конфигурации с катионами Mg^{2+} . Примечательно, что полиморфная модификация $\beta\text{-Mg}_2(\text{BO}_3)\text{F}$ (Nikishova et al., 1971), в которой такие группы отсутствуют (ионы F^- полностью экранированы в Mg_4 -тетраэдрах), не проявляет признаков анионного изоморфизма. Это служит дополнительным аргументом в пользу того, что замещение $(\text{BO}_3)^{3-} \leftrightarrow 3\text{F}^-$ связано именно с анионной группой $[(\text{BO}_3)\text{F}]^{4-}$ и происходит с образованием $[\text{F}_4]$ -тетраэдра.

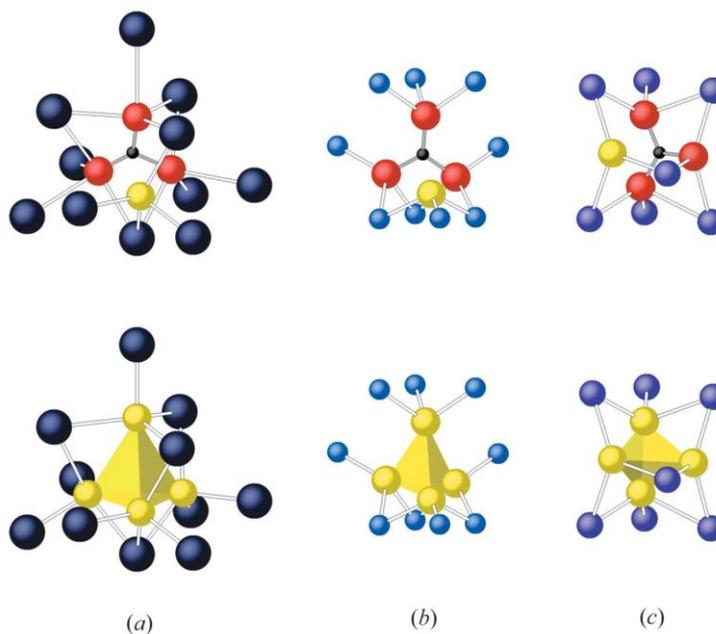


Рис. 4.1_17. Анионные группы $[\text{X}_4]^{4-}$ и их катионное окружение во фторидоортоборатах. Верхний ряд иллюстрирует $[(\text{BO}_3)\text{F}]^{4-}$ тетрагональные группы, которые замещаются на $[\text{F}_4]^{4-}$ (нижний ряд). Фрагменты соответствуют структурам твердых растворов $\text{Ba}_7(\text{BO}_3)_{4-y}\text{F}_{2+3y}$ (a), $\alpha\text{-Mg}_2(\text{BO}_3)_{1+x}\text{F}_{1-3x}$ (b) и $\text{Eu}_3(\text{BO}_3)_{2-x}\text{F}_{3+3x}$ (c). Атомы F^- показаны желтым цветом, $(\text{BO}_3)^{3-}$ -группы – комбинацией красных атомов кислорода и черных атомов бора; катионы Ba^{2+} , Mg^{2+} и Eu^{3+} показаны темно-синими, голубыми и фиолетовыми сферами, соответственно. В силикатных аналогах соединений анионная группа $[\text{X}_4]^{4-}$ замещается на $[\text{SiO}_4]^{4-}$ тетраэдр.

Природный аналог соединения $\alpha\text{-Mg}_2(\text{BO}_3)_{1+x}\text{F}_{1-3x}$ – минерал *перцевит*, исследованные образцы которого соответствуют формуле $\text{Mg}_2(\text{BO}_3)_{1-x}[\text{SiO}_4]_x(\text{F},\text{OH})_{1-x}$ ($x \leq 0.25$) ($Pna2_1$) (Schreyer et al., 2003; Galuskina et al., 2008) (рис. 4.1_18) также демонстрирует способность к сложному анионному изоморфизму. При этом в

перцевите проявляется дополнительное изоморфное замещение $((\text{BO}_3)^{3-} + \text{F}^-) \leftrightarrow [\text{SiO}_4]^{4-}$. Очевидно, что наиболее благоприятной для такого замещения позицией в структуре является тетраэдрическая группа $[(\text{BO}_3)\text{F}]^{4-}$, что подтверждается структурными данными, обнаружившими статистически заселённый $[\text{SiO}_4]$ -тетраэдр, изоморфно замещающий группу $[(\text{BO}_3)\text{F}]^{4-}$ (Schreyer et al., 2003; Galuskina et al., 2008).



Рис. 4.1._18. Коричневатое зерно *перцевита*-(OH) $\text{Mg}_2(\text{BO}_3)_{1-x}(\text{SiO}_4)_x(\text{F,OH})_{1-x}$ в котоитовом ($\text{Mg}_3(\text{BO}_3)_2$) мраморе. Черные игольчатые кристаллы – *людвигит* ($\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{BO}_3)\text{O}_2$). Сборы Н.Н. Перцева, 1963 год. Бинокуляр, косое освещение (м. Снежное, Якутия; линзообразные тела перцевитсодержащих *людвигит*-котоитовых пород локализованы между зонами шпинель-форстеритовых *скарнов* и периклазовыми мраморами).

Структуры с крупными катионами M^{3+} : $\text{Eu}_3(\text{BO}_3)_{2-x}\text{F}_{3+3x}$. Соединение $\text{Eu}_3(\text{BO}_3)_{2-x}\text{F}_{3+3x}$ принадлежит к группе изоструктурных фторидоборатов $\text{Ln}_3(\text{BO}_3)_{2-x}\text{F}_{3+3x}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$) ($C2/c$) (Corbel, Retoux, Leblac, 1998). Указанную группу мы дополняем рядом галогенидосиликатов и выделяем их в структурный тип с общей формулой $\text{Ln}_3[\text{X}_4]_2\text{Z}$, где $\text{Ln}^{3+} =$ катион РЗЭ; $[\text{X}_4]^{4-} = [\text{F}_4]^{4-}, [(\text{BO}_3)\text{F}]^{4-}, [\text{SiO}_4]^{4-}$; $\text{Z} = \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-$. Помимо фторидоборатов самария, европия и гадолиния в этом структурном типе (пространственная группа $C2/c$) также кристаллизуются хлоридосиликаты лантана, церия, празеодима и неодима, а также бромидосиликаты лантана и церия (Gravegeau, Es-Sakhi, Fouassier, 1988). Отметим, что во фторидоборатах $\text{Ln}_3(\text{BO}_3)_{2-x}\text{F}_{3+3x}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$) как и в структурном типе $\text{M}_7(\text{BO}_3)_3[\text{X}_4]\text{Z}$, анионы F^- подразделяются на «изолированные» (Z^-) и «групповые» (входят в состав анионных групп $[\text{X}_4]^{4-}$).

Ограниченный изоморфизм со стехиометрией $(\text{BO}_3)^{3-} \leftrightarrow 3\text{F}^-$, предположенный Antic-Fidancev et al. (2000) в соединении $\text{Eu}_3(\text{BO}_3)_{2-x}\text{F}_{3+3x}$ на основании данных спектроскопии, также объясняется наличием в структуре анионных групп $[(\text{BO}_3)\text{F}]^{4-}$, изоморфных с $[\text{F}_4]$ -тетраэдрами. Однако специфика состава – наличие крупных катионов Ln^{3+} в девятиерной координации, дающей для валентного усилия связей $\text{Ln}-\text{X}$

номинальную величину 0.33, – приводит к соответствующей конфигурации катионных полостей. Это семивершинники, имеющие форму одношапчной тригональной призмы, в которые $[X_4]$ -тетраэдр вписывается, имея по три X–Ln связи (рис. 4.1_17с). Как и в рассмотренных выше примерах, структурное сходство анионных групп $[F_4]^{4-}$ и $[(BO_3)F]^{4-}$ с четырёхзарядными тетраэдрическими анионами подтверждается существованием в структурном типе $Ln_3[X_4]_2Z$ ряда галогенидосиликатов с $[SiO_4]$ -реализацией $[X_4]$ -группы, например $La_3(SiO_4)_2Cl$ (Gravereau, Es-Sakhi, Fouassier, 1988).

Ряд фторидоборатов с крупными катионами M^{2+} и M^{3+} , в структуре которых наряду с анионами $(BO_3)^{3-}$ и «изолированными» анионами F^- имеются «групповые» анионы $[X_4]$, можно дополнить *фторидооксидоортоборатом* празеодима $Pr_4(BO_3)_3OF$ (Haberer, Kaindl, Huppertz, 2010). Его структурная формула $Ln_4(BO_3)_2[X_4]Z$, где Ln^{3+} = катион РЗЭ; $[X_4] = [(BO_3)O]^{5-}$; $Z = F^-$. Примечательной является $[(BO_3)O]^{5-}$ -реализация анионной группы $[X_4]$, подобная случаю $[(BO_3)F]^{4-}$ (при этом бор сохраняет плоскую треугольную координацию).

Таким образом, проведенный анализ структур известных соединений, проявляющих изоморфизм $(BO_3)^{3-} \leftrightarrow 3F^-$ позволяет заключить, что возможность замещения зависит от наличия в структуре специфических тетраэдрических анионных групп с участием анионов F^- . Так, например, несмотря на наличие в структуре фторидоортобората алюминия $Al_6(BO_3)_5F_3$ (минерал *еремеевит*) (Sokolova et al., 1987) суперпозиции $(BO_3)^{3-}$ -треугольников и треугольных групп $(F_3)^{3-}$ ($F-F = 2.93 \text{ \AA}$), не наблюдается даже следов их взаимозамещения (рис. 4.1_19).

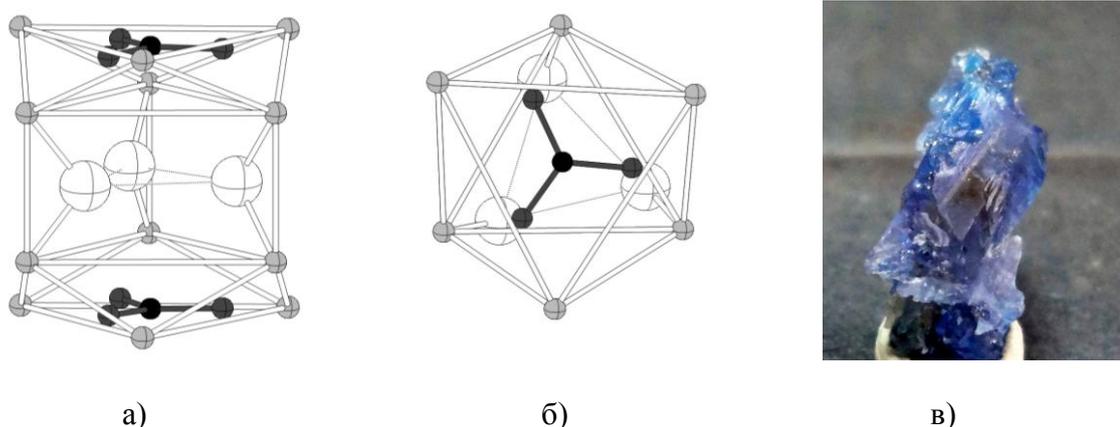


Рис. 4.1_19. Суперпозиция групп $(F_3)^{3-}$ и $(BO_3)^{3-}$ в структуре $Al_6(BO_3)_5(F,OH)_3$ (минерал *еремеевит*) (профиль (а) и план (б)). Фотография кристалла еремеевита (гранитные пегматиты, г. Эронго, Намибия).

Предложенный подход объясняет тот факт, что замещение $(\text{BO}_3)^{3-} \leftrightarrow 3\text{F}^-$ проявляется лишь во фторидортоборатах, а также позволяет прогнозировать возможность изоморфизма $[(\text{BO}_3)\text{F}]^{4-} \leftrightarrow [\text{F}_4]^{4-}$ в соединениях с $[(\text{BO}_3)\text{F}]$ -группами в структуре. К таким соединениям, в частности, относятся $\text{Gd}_2(\text{BO}_3)\text{F}_3$ (Muller-Bunz, Schleid, 2002) и $\text{Yb}_5(\text{BO}_3)_2\text{F}_9$ (Haberer, Huppertz, 2009) содержащие $[(\text{BO}_3)\text{F}]$ -группы в координации, аналогичной изображённой на рисунке 4.1_17b.

4.1.5 О возможном вхождении бора в силикаты

Обнаруженный механизм комплексного анионного изоморфизма, связанный с формированием четырёхзарядной тетраэдрической анионной группы в общем виде может быть записан как $[(\text{F,OH})_4]^{4-} \leftrightarrow [(\text{BO}_3)(\text{F,OH})]^{4-} \leftrightarrow [\text{SiO}_4]^{4-}$. Особый интерес здесь представляет взаимозаменяемость кристаллохимически близких фторид- и гидроксид-аниона, позволяющая включить в обобщённую схему этого изоморфизма гидрогроссуляровое замещение с образованием кремниевой вакансии $[\text{SiO}_4]^{4-} \leftrightarrow [(\text{OH})_4]^{4-}$ (в гидрогроссулярах $\text{Ca}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_{3-x}(\text{OH})_{4+x}$ один из кремнекислородных тетраэдров замещается группой из четырех гидроксильных групп OH^- без нарушения кристаллической структуры).

Ранее цепочка замещений $[(\text{F,OH})_4]^{4-} \leftrightarrow [(\text{BO}_3)(\text{F,OH})]^{4-} \leftrightarrow [\text{SiO}_4]^{4-}$ рассматривалась в виде частных случаев, первым среди которых было замещение $[\text{SiO}_4]^{4-} \leftrightarrow [(\text{OH})_4]^{4-}$ в гидрогроссуляре (см., например, Rossman & Aines, 1991; Lager et al., 1989), а также его более общий случай $[\text{SiO}_4]^{4-} \leftrightarrow [(\text{F,OH})_4]^{4-}$ (Valley et al., 1983). Интерес к гидрогроссуляровому замещению усилился после того, как оно было признано основным механизмом внедрения воды в структуру номинально безводных силикатов в условиях мантии Земли (см. Water in Nominally Anhydrous Minerals, 2006), а последние экспериментальные исследования подтвердили возможность образования смешанных тетраэдрических ассоциатов $[(\text{F,OH})_4]^{4-}$, замещающих кремнекислородные тетраэдры в структуре оливина (Crepisson et al., 2014).

Убедительные доказательства совместного вхождения ортоборат-анионов и однозарядного гидроксид-аниона, замещающих кремнекислородный тетраэдр в оливине были опубликованы совсем недавно (Ingrin et al., 2014). В работе (Ingrin et al., 2014) методом ИК-спектроскопии и микрорентгеноспектрального анализа исследованы синтезированные водосодержащие кристаллы форстерита и природные оливины из Долины Кахан (Пакистан). На рис. 4.1_20а приведен спектр поглощения

природных оливинов при температуре жидкого азота, аппроксимированный функциями Гаусса и Лоренца. Теоретический спектр при x и y -поляризации для двух вариантов ассоциатов $[(\text{BO}_3)(\text{OH})]^{4-}$ представлен на рис. 4.1_20б.

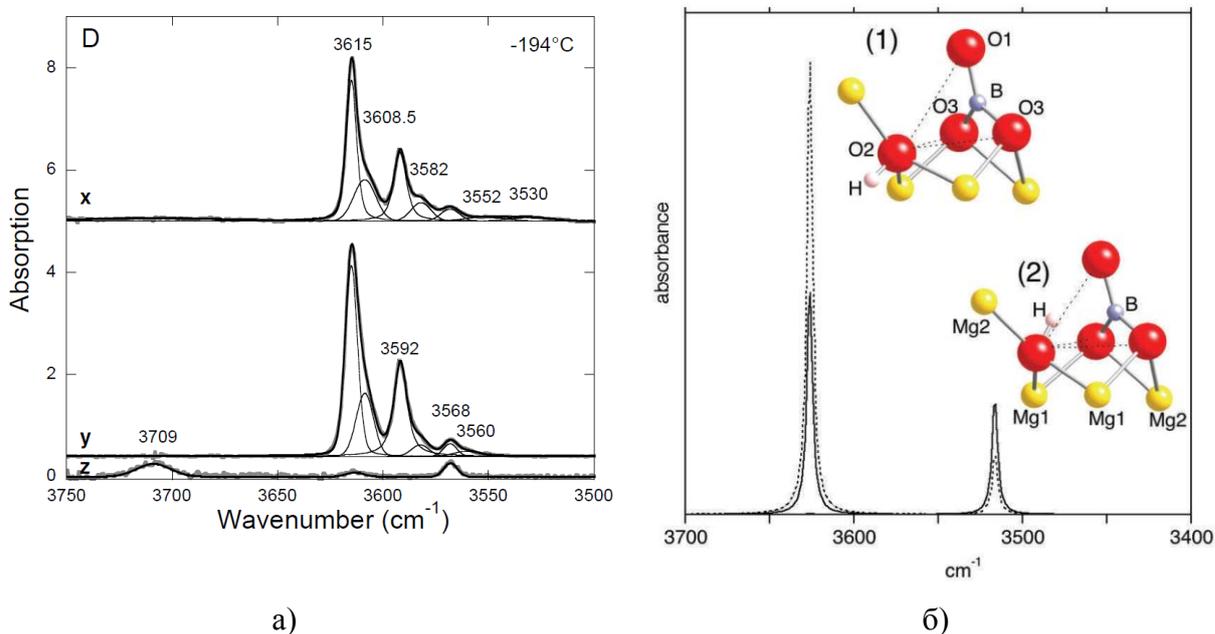


Рис. 4.1_20. Спектры поглощения оливинов (Долина Кахан, Пакистан) в поляризованном свете (x , y , z -поляризация) при -194 °С, аппроксимированные функциями Гаусса и Лоренца (а); теоретическая структура ассоциатов $[(\text{BO}_3)(\text{OH})]^{4-}$ и теоретический спектр поглощения: x -поляризация – сплошная линия, y -поляризация – пунктирная линия (б) (Ingrin et al., 2014).

Обнаруженная цепочка изоморфных замещений имеет непосредственное отношение к давней минералогической дискуссии о возможности изоморфного вхождения бора в силикаты (Белов, 1960). В 1960 году опубликована статья Н.В. Белова (1960) с детальным разбором-рецензией на статью В.Л. Барсукова под тем же названием «Об изоморфизме бора в силикатах» (1958). Обсуждая, в частности, структуру *датолита*, $(\text{CaBSiO}_4\text{OH})$, Н.В. Белов, возражая В.Л. Барсукову, отмечает, что «это совершенно строгое химическое соединение с совершенно конкретными тетраэдрами SiO_4 и BO_3OH , занимающими кристаллографически совершенно разные положения, ..., с различной ориентировкой, без всяких указаний на возможность ошибки, т.е. изоморфного замещения одного тетраэдра другим». И далее добавляет: «Я тем не менее не закрываю возможность вступления В в силикаты именно в виде BO_3OH ».

Проведенный сравнительный анализ структур ряда природных и синтетических фторидоортоборатов позволил выявить механизм анионного группового замещения, а

также структурное сходство с четырехзарядным тетраэдрическим анионом $[\text{SiO}_4]^{4-}$, предлагая конкретный кристаллохимический механизм для реализации как вхождения бора, так и гидроксид-аниона в силикаты. Таким образом, обобщение обнаруженного нами во фторидоборатах изоморфизма в виде цепочки $[(\text{F},\text{OH})_4]^{4-} \leftrightarrow [(\text{BO}_3)(\text{F},\text{OH})]^{4-} \leftrightarrow [\text{SiO}_4]^{4-}$ позволяет объединить разрозненные наблюдения, опубликованные ранее, и привлечь внимание к сопряжённому вхождению ортоборат-, фторид- и гидроксид-анионов в структуры силикатов.

4.1.6 Моделирование *ab initio* анионной группы $[\text{F}_4]^{4-}$ в структурах с крупными катионами M^{2+}

Теоретические подходы и детали расчетов. В качестве модельных систем были взяты анионные группы $[\text{F}_4]^{4-}$ в окружении первой координационной сферы из структур $\text{Ba}_{4-x}\text{Sr}_{3+x}(\text{BO}_3)_{4-y}\text{F}_{2+3y}$ и $\text{Ba}_7(\text{BO}_3)_{4-y}\text{F}_{2+3y}$. Для анализа электронной плотности в системах $[\text{Ba}_3\text{Sr}_3\text{F}_4]^{18+}$ и $[\text{Ba}_{11}\text{F}_4]^{18+}$, соответственно, использовался топологический метод квантовой химии «Атомы в молекулах» (AIM) (Bader, 1990). Согласно квантовой теории метода AIM структура многоэлектронной системы полностью определяется набором и типами критических точек электронной плотности $\rho(r,R)$ (r и R – координаты электронов и ядер), в которых градиент электронной плотности $\nabla 2\rho(r,R)$ равен нулю. Вторые производные, вычисленные в этих точках, образуют действительную симметричную матрицу размером 3×3 . Главные компоненты этой матрицы определяют ранг p и признак q критической точки $\{p,q\}$, где ранг есть число ненулевых собственных значений, а признак – алгебраическая сумма их знаков. Для невырожденных состояний с $p = 3$ возможны всего четыре типа критических точек электронной плотности: $(3, -3)$ или nsp – локальный максимум, соответствует позициям ядер; $(3, -1)$ или bcp – связующая седловая точка, которая характеризуется концентрацией заряда к точке в двух направлениях и уменьшением заряда в одном направлении; $(3, 1)$ – rcp – круговая седловая точка, которая характеризуется концентрацией заряда к точке только в одном направлении и уменьшением в двух других; $(3, 3)$ – ccp – локальный минимум появляется там, откуда электронная плотность возрастает во всех трёх направлениях. Число и тип критических точек в молекуле или молекулярном комплексе определяется соотношением Пуанкаре-Хопфа: $n - b + r - c = 1$, где n – число ядерных критических точек, b – число связующих критических точек, r – число круговых критических точек и c – число клеточных

критических точек. Численные значения параметров критических точек, таких как электронная плотность – ρ , лапласиан электронной плотности $\nabla^2\rho$, соотношение плотностей кинетической G и потенциальной U энергии электронов в критической точке определяют характер межатомных взаимодействий (ковалентность, ионность, металличность и др.) (Bader, 1990).

Расчеты электронной плотности и ее топологический анализ для комплексных ионов $[\text{Ba}_3\text{Sr}_8\text{F}_4]^{18+}$ и $[\text{Ba}_{11}\text{F}_4]^{18+}$ были проведены при использовании теории функционала плотности и метода AIM, реализованных в программном комплексе ADF2012. В качестве координат атомов комплексных ионов $[\text{Ba}_3\text{Sr}_8\text{F}_4]^{18+}$ и $[\text{Ba}_{11}\text{F}_4]^{18+}$ были использованы результаты рентгеноструктурного исследования, оптимизация координат не проводилась. Полноэлектронные базисные наборы состояли из трижды расщепленных функций слейтеровского типа, дополненных двукратными наборами поляризованных функций (TZ2P) (Lenthe, Baerends, 2003) для всех атомов исследуемых систем. В качестве части LDA функционала плотности (учитывающей только локальную спиновую плотность) использовался функционал VWN (Vosko, Wilk, Nusair, 1980), а в качестве части GGA (нелокальной коррекции LDA, учитывающей также производные плотности) использовался функционал с обменной частью в форме Бекке (Becke, 1988) и корреляционной в форме Пердю (Perdew, 1986).

Процедура самосогласованного поля (SCF) для обеих систем прошла нормально и сконвергировалась, что дало нам основание провести топологический анализ электронной плотности.

Результаты моделирования *ab initio*. Результаты топологического анализа методом AIM показали, что на атомах эффективные средние значения зарядов равны $+1,924e$ (Ba) и $-0,807e$ (F) в комплексе $[\text{Ba}_{11}\text{F}_4]^{18+}$; $+1,980e$ (Ba), $+1,921e$ (Sr) и $-0,876e$ (F) в комплексе $[\text{Ba}_3\text{Sr}_8\text{F}_4]^{18+}$. Полученные значения зарядов близки к ожидаемым зарядам атомов Sr и Ba в степени окисления +2 и атому F в степени окисления –1. Этот результат является дополнительным подтверждением корректности выбора модельных систем.

Установлено, что связующие точки типа *bcp* в комплексе $[\text{Ba}_{11}\text{F}_4]^{18+}$ присутствуют только между атомами бария и фтора, тогда как в комплексе $[\text{Ba}_3\text{Sr}_8\text{F}_4]^{18+}$ связующие точки типа *bcp* появляются и между атомами фтора. Кроме этого, в комплексе $[\text{Ba}_3\text{Sr}_8\text{F}_4]^{18+}$ появляются критические точки типа *rsp* и *csr*, что указывает на возникновение более сложных взаимодействий по сравнению с комплексом $[\text{Ba}_{11}\text{F}_4]^{18+}$.

Характеристики критических точек *bcp* при минимальных и максимальных межатомных контактах представлены в таблице 4.1_6.

Характеристики критических точек показывают, что практически все обнаруженные связующие взаимодействия относятся к взаимодействиям типа между атомами с закрытыми оболочками (*closed shell interaction*), т.к. значения плотности полной энергии положительны. Исключение представляет ковалентное взаимодействие F–F при расстоянии 2.771 Å в комплексе $[\text{Ba}_3\text{Sr}_8\text{F}_4]^{18+}$, где значение плотности полной энергии становится отрицательным (*shared interaction*). Следует отметить, что связующие взаимодействия Ba–F практически не изменяются при переходе от комплекса $[\text{Ba}_{11}\text{F}_4]^{18+}$ к $[\text{Ba}_3\text{Sr}_8\text{F}_4]^{18+}$, что можно связывать с практически близкими межатомными взаимодействиями B–F. Таким образом, можно полагать, что в исследуемых комплексах связующее взаимодействие между атомами фтора может возникать только при межатомных взаимодействиях F–F менее 2.9 Å.

Таблица 4.1_6. Межатомные расстояния R (Å), электронная плотность (ρ), лапласиан $\Delta\rho$, кинетическая G , потенциальная U и полная E плотность энергии (а.у.).

		R	ρ	$\Delta\rho$	G	U	E
$[\text{Ba}_{11}\text{F}_4]^{18+}$	F–Ba	2,516 (min)	0,0430	0,1904	0,0469	–0,0462	0,0007
		2,759 (max)	0,0272	0,1120	0,0257	–0,0235	0,0023
	F–F	3,193 (min)	–	–	–	–	–
		3,387 (max)	–	–	–	–	–
$[\text{Ba}_3\text{Sr}_8\text{F}_4]^{18+}$	F–Ba	2,460 (min)	0,0359	0,1812	0,0414	–0,0375	0,0039
		2,779 (max)	0,0252	0,1036	0,0235	–0,0211	0,0024
	F–Sr	2,492 (min)	0,0316	0,1608	0,0359	–0,0315	0,0043
		2,746 (max)	0,0186	0,0880	0,0184	–0,0148	0,0036
	F–F	2,771 (min)	0,0908	0,3976	0,1189	–0,1385	–0,0195
		2,872 (max)	0,0109	0,0500	0,0099	–0,0072	0,0026

Выводы к разделу 4.1

1) Расшифрованы структуры нового фторидоортобората $\text{Ba}_5(\text{BO}_3)_3\text{F}$ ($Pnma$) и твердых растворов фторидоортоборатов $\text{Ba}_{4-x}\text{Sr}_{3+x}(\text{BO}_3)_{4-y}\text{F}_{2+3y}$ ($P6_3mc$) и $\text{Ba}_7(\text{BO}_3)_{4-y}\text{F}_{2+3y}$ ($P6_3$), проявляющих анионный изоморфизм $[(\text{BO}_3)\text{F}]^{4-} \leftrightarrow [\text{F}_4]^{4-}$.

2) Фторидобораты, проявляющие изоморфизм со стехиометрией $(\text{BO}_3)^{3-} \leftrightarrow 3\text{F}^-$, имеют характерную общую структурную особенность – тетраэдрические анионные группы $[(\text{BO}_3)\text{F}]^{4-}$, структурно подобные группам $[\text{F}_4]^{4-}$. Можно полагать, что

изоморфизм $[(\text{BO}_3)\text{F}]^{4-} \leftrightarrow [\text{F}_4]^{4-}$ является основным механизмом замещения аниона $(\text{BO}_3)^{3-}$ анионами фтора.

3) Возможность вариации анионной составляющей в рамках одной структуры видится весьма перспективным инструментом для управления свойствами фторидоортоборатных материалов.

4) Структурное сходство анионных групп $[(\text{BO}_3)\text{F}]^{4-}$, $[\text{F}_4]^{4-}$ и четырёхзарядных тетраэдрических анионов, проявляющееся не только в существовании силикатных аналогов фторидоортоборатов, но и непосредственно в изоморфизме по схеме $[(\text{BO}_3)\text{F}]^{4-} \leftrightarrow [\text{F}_4]^{4-} \leftrightarrow [\text{SiO}_4]^{4-}$ (минерал *перцевит*), может быть использовано для дизайна фторидоборатных материалов на основе различных ортосиликатных структур, а также для создания смешанных галогенидо-ортоборато-ортосиликатных композиций.

4.2 Исследование оптических и магнитных свойств новых фторидортоборатов

4.2.1 Методика эксперимента

Выращивание кристаллов. При исследовании фазовых равновесий системы BaF_2 – $\text{Ba}_3\text{B}_2\text{O}_6$ установлено, что соединения $\text{Ba}_5(\text{BO}_3)_3\text{F}$ ($Pnma$) и $\text{Ba}_7(\text{BO}_3)_{4-y}\text{F}_{2+3y}$ ($P6_3$) плавятся инконгруэнтно (см. раздел 2.3.3, рис. 2.3_8). Выращивание кристаллов $\text{Ba}_5(\text{BO}_3)_3\text{F}$ и $\text{Ba}_7(\text{BO}_3)_{4-y}\text{F}_{2+3y}$ для исследований оптических свойств проводили в тройной системе BaB_2O_4 – BaF_2 – BaO из составов, использованных ранее для получения спонтанных кристаллов: 30 мол. % BaB_2O_4 , 15 мол. % BaF_2 , 55 мол. % BaO и 25 мол. % BaB_2O_4 , 35 мол. % BaF_2 , 40 мол. % BaO , соответственно.

В качестве исходных компонентов использовали BaCO_3 , H_3BO_3 и BaF_2 марки «ос.ч.». Эксперименты проводили в прецизионной нагревательной печи (± 0.1 °C, регулятор температуры Eurotherm 2604) в платиновых тиглях диаметром 40 мм. Расплав (30 г) наплавливали через стадии твердофазного синтеза.

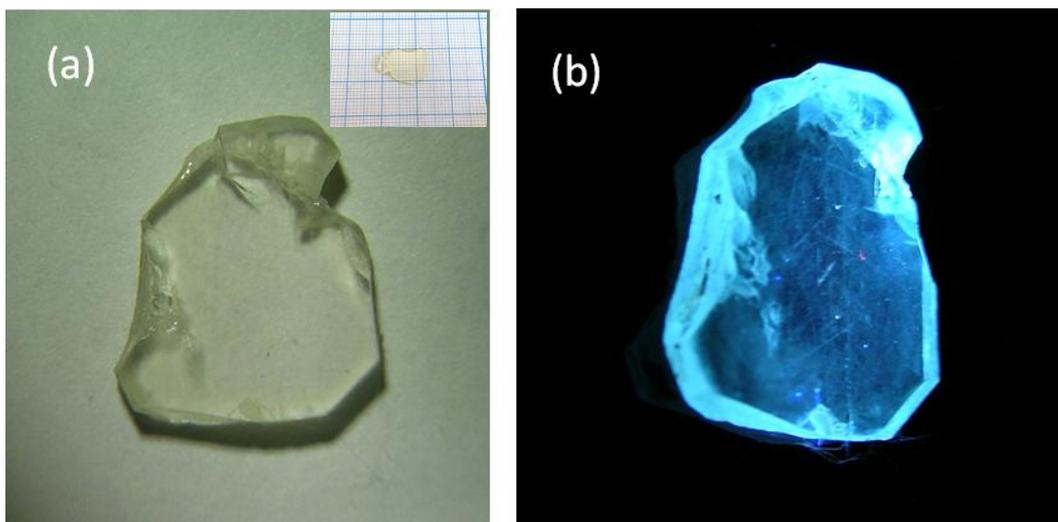


Рис. 4.2_1. Фотографии изготовленной из кристалла $\text{Ba}_5(\text{BO}_3)_3\text{F}$ пластинки ($\sim 15 \times 12 \times 2$ мм) (а) и фотолуминесценции при возбуждении ртутной лампой на длине волны 365 нм (б).

При выращивании кристалла $\text{Ba}_5(\text{BO}_3)_3\text{F}$ при температуре равновесия 1070 °C, определенной модифицированным ВПА, в центральную часть расплава помещали платиновую петлю и снижали температуру со скоростью 0.5 град/сут в течение семи дней. Затем петлю с кристаллом поднимали над расплавом и охлаждали со скоростью 15 град/сут. В результате эксперимента получена округлая неограниченная буля

диаметром около 15 мм; изготовленный для исследования образец показан на рис. 4.2_1.

Температура гомогенизации расплава при выращивании кристаллов $\text{Ba}_7(\text{VO}_3)_{4-y}\text{F}_{2+3y}$ составила 1050 °С. При температуре равновесия 1030 °С устанавливали платиновую петлю и снижали температуру со скоростью 0.2 °С/сут в течение 10 дней. По окончании эксперимента петлю с кристаллом поднимали над расплавом и охлаждали со скоростью 15 °С/сут. Фотографии выращенной були и изготовленного образца для исследований приведены на рис. 4.2_2.

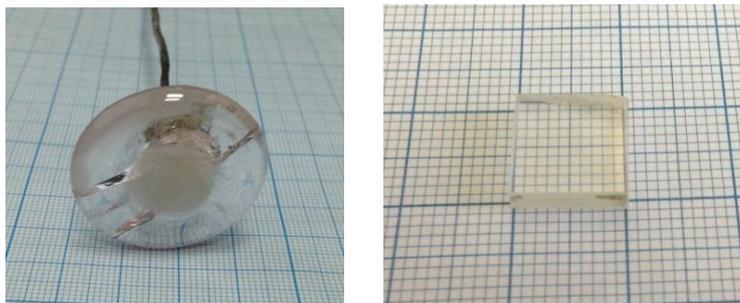


Рис. 4.2_2. Фотографии кристалла $\text{Ba}_7(\text{VO}_3)_{4-y}\text{F}_{2+3y}$ ($y = 0.49$) и изготовленного образца для исследований.

Спектры поглощения. Спектры поглощения записаны в неполяризованном свете при температуре 80 К и 300 К с использованием СФ-20 (ЛОМО, Санкт-Петербург) спектрофотометра, в УФ области (190 – 360 нм) – с помощью спектрофотометра UV-2501PC Shimadzu.

Спектры пропускания в области УФ–ближний ИК записаны с помощью спектрометра UV-2501PC Shimadzu, в среднем ИК диапазоне – с помощью Фурье-спектрометра «Инфралюм ФТ-801» (разработка ИФП СО РАН).

Спектры фотolumинесценции (ФЛ) кристаллов записаны на дифракционном флуоресцентном спектрометре СДЛ-1 при возбуждении Хе лампой (1 кВт) через МДР2 дифракционный монохроматор.

Спектры рентгенолюминесценции (РЛ) получены с помощью МДР2 дифракционного монохроматора и ФЭУ100 с использованием настольной рентгеновской установки УРС55Б при напряжении 40 кВ, 20 мА, вольфрамовый антикатод ($\lambda = 0.176 \text{ \AA}$). Спектры ФЛ и *комбинационного рассеяния света* записаны на спектрометре LabRAM (Horiba) при возбуждении лазером на 325 и 514 нм, $T = 300 \text{ К}$.

Спектры термолюминесценции записаны при скорости нагревания $\beta = 0.33$ К/сек после предварительного возбуждения лазером или рентгеновскими лучами при низких температурах (80 К).

Спектры ЭПР кристалла $\text{Ba}_5(\text{VO}_3)_3\text{F}$ записаны при частоте 9.3 ГГц и температурах 300 и 80 К на ЭПР-спектрометре РЭ-1306 (разработка ИХКГ СО РАН).

4.2.2 Оптические и магнитные свойства $\text{Ba}_5(\text{VO}_3)_3\text{F}$

Спектроскопические исследования. На рис. 4.2_3 приведен спектр пропускания полированных пластинок $\text{Ba}_5(\text{VO}_3)_3\text{F}$ толщиной 0.5 мм и 2 мм при 80 и 300 К. Образцы

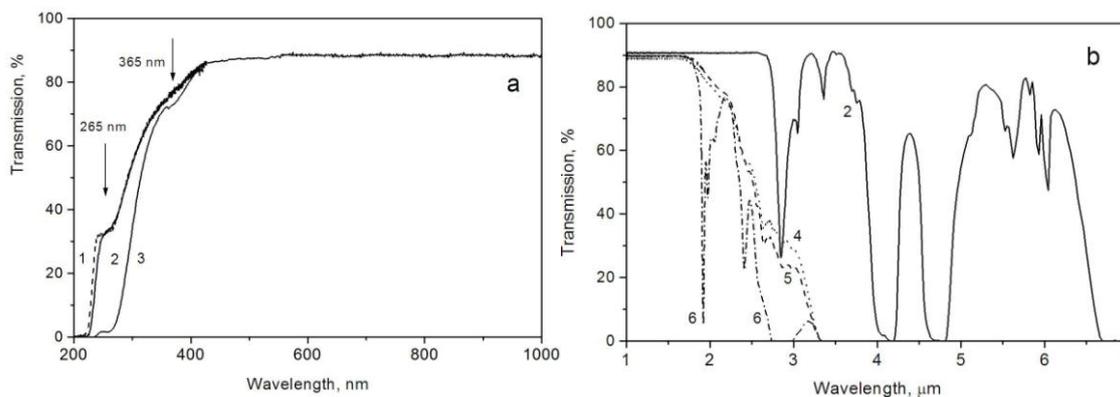


Рис. 4.2_3. Спектры поглощения кристалла $\text{Ba}_5(\text{VO}_3)_3\text{F}$, записанные на пластинках: (1) 0.5 мм при 80 К (а); (2) 0.5 мм (а, б) при $T = 300$ К; (3) 2 мм при 300 К (а). Для сравнения на рис. 4.2_3б приведены спектры поглощения (4), (5), (6) для кристаллов ВВО, LBO и CLBO, соответственно, на пластинках 0.5 мм толщиной.

прозрачны в широком спектральном диапазоне от 234 нм до 6.6 мкм в среднем ИК-диапазоне. При снижении температуры до 80 К коротковолновый край поглощения смещается к 229 нм. Вблизи фундаментального края поглощения можно видеть полосы поглощения на 265 нм и 365 нм (рис. 4.2_3а), полная ширина на половине высоты (full width at half maximum, FWHM) составляет 0.8 и 0.4 эВ, соответственно. На более толстой пластинке данные полосы проявлены отчетливее. В области от 3 до 6 мкм также наблюдается ряд полос поглощения. Для сравнения на рис. 4.2_3б приведены спектры пропускания кристаллов ВВО, LBO и CLBO. Поглощение в этих кристаллах начинается в области 1.8 мкм, полностью непрозрачными они становятся при 3.5 мкм. В кристалле $\text{Ba}_5(\text{VO}_3)_3\text{F}$ поглощение начинается в области 2.8 мкм, полностью непрозрачным он становится при 6.6 мкм. Окна с остаточной прозрачностью до 60 % наблюдаются на 4.3, 5.3, 5.8 и 6.2 мкм.

Анализ формы края фундаментального поглощения тонкой пластинки $\text{Ba}_5(\text{VO}_3)_3\text{F}$ показал, что в координатах $(\alpha \cdot hv)^2 = f(hv)$, где α – коэффициент поглощения, hv – энергия фотонов, спектр может быть аппроксимирован прямой линией (рис. 4.2_4). Это означает, что край поглощения обусловлен прямыми разрешенными электронными переходами (Palik, 1985). Ширина запрещенной зоны при 80 и 300 К, определяемая по точкам пересечения прямых с осью абсцисс, равна 5.420 и 5.305 эВ, соответственно.

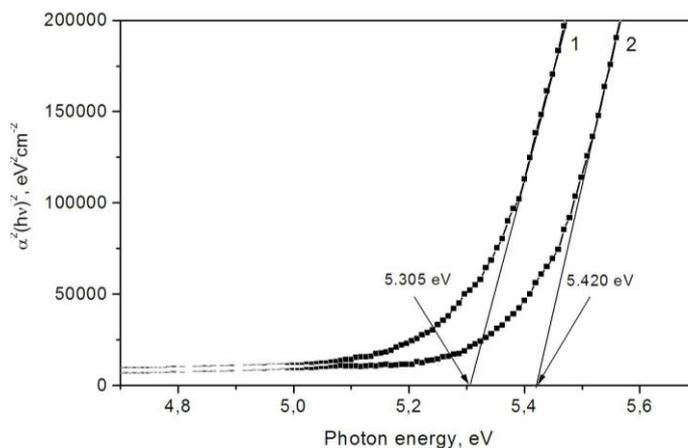


Рис. 4.2_4. Край спектральной зависимости показателя поглощения линеаризуется в координатах $(\alpha \cdot hv)^2 = f(hv)$, при 300 (1) и 80 К (2). Ширина запрещенной зоны, определенная по точкам пересечения прямых с осью абсцисс, составила 5.31 и 5.40 эВ при 300 и 80 К, соответственно.

Установлено, что рентгеновское облучение приводит к появлению дополнительных полос поглощения в $\text{Ba}_5(\text{VO}_3)_3\text{F}$. На рис. 4.2_5 приведены спектры поглощения $\text{Ba}_5(\text{VO}_3)_3\text{F}$ при 300 К до и после рентгеновского облучения и дифференциальный спектр. Для наглядности интенсивность дифференциального спектра увеличена в четыре раза. Можно видеть, что после облучения усилилось поглощение при $\lambda < 900$ нм, а именно, на 252, 317, 532 и 710 нм. Данные пики не совпадают с присутствовавшими ранее полосами поглощения (265 нм и 365 нм, см. рис. 4.2_3а). Таким образом, можно предположить, что рентгеновское облучение приводит к изменению зарядового состояния нескольких (до четырех) типов центров, проявлением которых являются новые полосы. Носители заряда, освобождаемые при рентгеновском облучении, частично локализуются на центрах захвата. Как правило, со временем происходит релаксация к исходному равновесному состоянию, которая определяется параметрами центров захвата и может быть ускорена опустошением центров захвата длинноволновой засветкой или прогревом образца.

Кинетика окрашивания кристалла при рентгеновском облучении для длины волны 500 нм приведена на вставке рис. 4.2_5. Точка 1 соответствует поглощению необлученного образца (поглощение близко к нулю). Точки 1–5 иллюстрируют кинетику облучения полированной поверхности. Можно видеть, что насыщение наступает достаточно быстро, в течение часа. Если перевернуть образец и продолжить облучение, поглощение начинает вновь нарастать (точки 6, 7). Это означает, что рентгеновское излучение проникает лишь в тонкий приповерхностный слой. Вследствие облучения образец приобретает желтоватый оттенок, при этом окрашены лишь тонкие приповерхностные области, основной объем остается бесцветным.

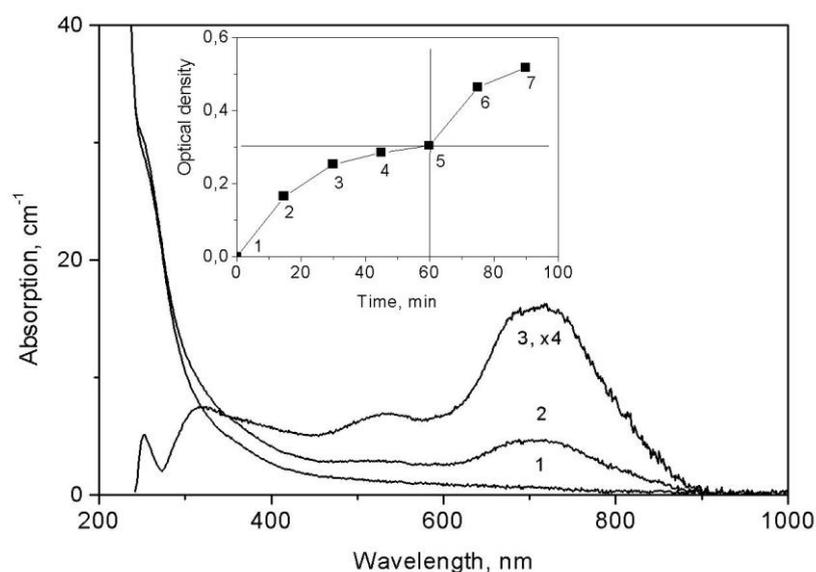


Рис. 4.2_5. Спектры поглощения кристалла Ba₅(BO₃)₃F до (1) и после рентгеновского облучения (2). Дифференциальный спектр (3) = (2)–(1), интенсивность спектра увеличена в четыре раза для наглядности. На вставке: кинетика окрашивания пластинки под действием рентгеновского излучения на длине волны 500 нм. Точки 2-5 соответствуют облучению одной стороны, 6-7 – противоположной стороны после переворота пластинки.

Индукированная рентгеновским облучением окраска является относительно неустойчивой: окраска самопроизвольно исчезает в течение суток при хранении в темноте при комнатной температуре. Длинноволновая засветка в диапазоне 360 < λ < 630 нм ускоряет исчезновение окраски. Электроны высвобождаются и могут диффундировать к ионизированным центрам с последующим возвращением к первоначальному зарядовому состоянию. Высвобождение электронов и их последующая релаксация имеет место и при нагреве образца. Тот факт, что

индуцированное поглощение исчезает при длинноволновой засветке, означает, что рентгеновское излучение не приводит к образованию новых дефектов – катионных или анионных вакансий – в решетке $\text{Ba}_5(\text{VO}_3)_3\text{F}$, а, главным образом, изменяет зарядовое состояние уже существующих дефектов.

Кривая термолюминесценции (ТЛ), записанная после возбуждения рентгеновским излучением при 80 К, приведена на рис. 4.2_6. Образец был охлажден до 80 К и затем нагрет до 500 К с постоянной скоростью $\beta = 0.33$ К/сек. В спектре ТЛ присутствует один пик центрированный около 314 К, полная ширина на полувысоте (FWHM) 32 К. Известно, что температура пропорциональна глубине ловушки, её энергии активации. Низкотемпературное положение пика, при температуре, близкой к комнатной, означает, что при комнатной температуре электроны могут легко высвободиться из центров захвата (ловушек). Это хорошо согласуется с быстрой релаксацией центров поглощения в $\text{Ba}_5(\text{VO}_3)_3\text{F}$ в темноте при комнатной температуре.

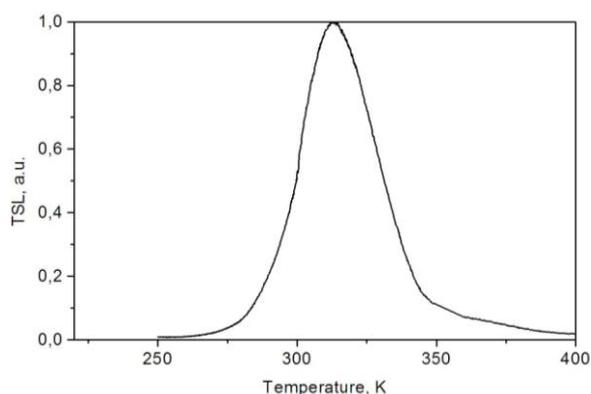


Рис. 4.2_6. Кривая термолюминесценции облученного $\text{Ba}_5(\text{VO}_3)_3\text{F}$ (10 мин, 80 К).

Форма пика ТЛ хорошо описывается следующим выражением (Furetta, 2003):

$$I(t) = n_0 s \cdot \exp(-E/kT) \cdot \exp \left[-\left(s / \beta \right) \int_{T_0}^T \exp(-E/k\theta) d\theta \right] \quad (4.2_1)$$

где n_0 – начальная концентрация электронов, захваченных ловушками, s – эффективный частотный фактор, β – скорость нагрева, k – постоянная Больцмана, E_T – энергия термической активации (эВ) и T_0 – начальная температура. Рассчитанные по форме кривой ТЛ энергия термической активации и эффективный частотный фактор имеют для этого пика значения $E_T = 0.87$ эВ и $s = 10^{12}$ сек⁻¹, соответственно.

Спектры ФЛ приведены на рис. 4.2_7. При возбуждении длиной волны 325 нм можно наблюдать доминирующую полосу 398 нм с сателлитной 351 нм, а также две менее интенсивные полосы 520 и 720 нм (кривая 1). Возбуждение на 365 нм дает белую люминесценцию в широкой полосе около 520 нм (кривая 2). При возбуждении на 532 нм наблюдается широкий пик на 630 нм (кривая 3). Мы полагаем, что полосы вблизи 398 и 520 нм обусловлены излучательной релаксацией дефектов, поглощающих оптическое излучение на 265 и 365 нм (рис. 4.2_3а). Также мы полагаем, что в области 530 нм должна наблюдаться слабая полоса поглощения, обуславливающая ФЛ на 630 нм.

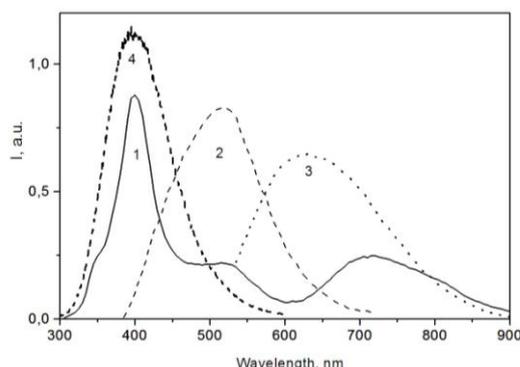


Рис. 4.2_7. Спектры ФЛ $Ba_5(VO_3)_3F$ при возбуждении длинами волн 325 нм (1), 365 нм (2), 532 нм (3) и спектр РЛ (4) $Ba_5(VO_3)_3F$, $T=300$ К.

Облучение *рентгеновскими лучами* вызывает эмиссию в широкой полосе 398 нм (кривая 4), сходную с полосой ФЛ при возбуждении на 325 нм.

Наиболее эффективным методом исследования центров окраски, позволяющим в сочетании со спектральными исследованиями понять их строение, является *электронный-парамагнитный резонанс (ЭПР)*. До облучения рентгеновскими лучами спектров ЭПР в кристалле $Ba_5(VO_3)_3F$ не наблюдалось. После облучения (Cu-антикатод, 30 кВ, 20 мА) в кристалле появились центры электронного и дырочного типа (рис. 4.2_8).

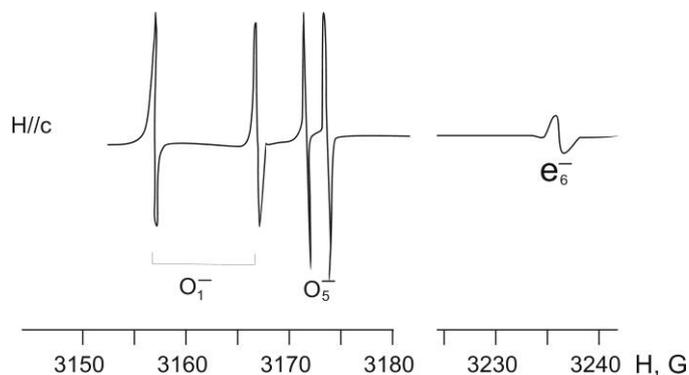


Рис. 4.2_8. Спект ЭПР облученного кристалла $Ba_5(VO_3)_3F$ при 80 К.

Согласно структурным данным $\text{Ba}_5(\text{VO}_3)_3\text{F}$ характеризуется ромбической сингонией (пр. гр. $Rnma$). Атомы Ba_1 , Ba_2 , F , O_4 , O_5 , O_6 занимают в структуре “4c” позиции (точечная симметрия позиции – C_s), а атомы Ba_2 , Ba_3 , V_1 , O_1 , O_2 , O_3 – “8d” позиции (C_1). Ионы F^- находятся в окружении шести (3 + 3) катионов Ba^{2+} и шести анионов O^{2-} (рис. 4.2_9). Расстояния $\text{Ba}-\text{F}$ составляют 2.621 Å (×3) и 3.452 (×3) Å, расстояния $\text{O}_1-\text{F} = 3.081, 3.476$ Å, $\text{O}_5-\text{F} = 3.159, \text{O}_6-\text{F} = 3.250$ Å. Парамагнитные центры в “4c”-позиции имеют в структуре два магнитно-неэквивалентных положения и одну ось g-тензора, совпадающую с [010] кристалла. Центры в “8d”-позиции имеют четыре магнитно-неэквивалентных положения в структуре.

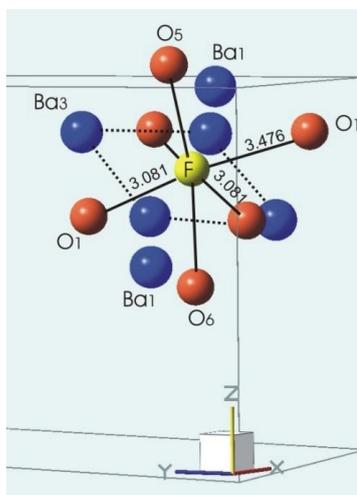


Рис. 4.2_9. Окружение атома фтора в структуре $\text{Ba}_5(\text{VO}_3)_3\text{F}$.

Анализ угловой зависимости линий ЭПР показал, что для электронного центра e_6^- величина фактора спектроскопического расщепления $g_c = 1.966 \pm 0.001 < g_e = 2.0023$ (g -фактор свободного электрона), при этом в структуре различаются два магнитно-неэквивалентных комплекса. Структура комплекса совпадает с ожидаемой для позиции F^- в решетке $\text{Ba}_5(\text{VO}_3)_3\text{F}$. Можно заключить, что центр электронного типа e_6^- представляет собой вакансию фтора в октаэдре Ba_6 , захватившую электрон. Такие дефекты хорошо известны в литературе как F -центры (F – заглавная буква немецкого слова *Farbe* – цвет) (Fowler, 1968).

Наиболее полно F -центры изучены в щёлочно-галогидных кристаллах. Образование F -центров в этих кристаллах происходит при нагревании в парах щелочного металла того же сорта, при этом атомы металла диффундируют внутрь кристалла, заполняют катионные вакансии и отдают свои электроны анионным вакансиям. F -центры в щёлочно-галогидных кристаллах обуславливают селективную полосу поглощения, смещающуюся в длинноволновую область при увеличении атомного веса катиона:

максимум поглощения для LiF составляет 248 нм, NaCl – 465 нм (поглощение в синей области спектра, цвет кристалла – желто-коричневый), KCl – 563 нм (поглощение в зеленой области спектра, цвет кристалла – фиолетовый). Поскольку в кристалл вводят дополнительные атомы, такой способ создания центров окраски называется аддитивным. Центры окраски, образующиеся при аддитивном окрашивании и кристаллизации, не могут быть уничтожены термически или оптически. Так, аддитивно окрашенные щёлочно-галогидные кристаллы обесцвечиваются при нагревании в атмосфере галогена (Кац, 1960; Марфунин, 1975).

Характерным примером минералов с *F*-центрами являются ярко-фиолетовые разновидности флюорита. Центры окраски в них образуются при кристаллизации и представляют собой вакансии атомов фтора, захватившие электрон. Иная природа окраски у радиоактивной темной сине-фиолетовой разновидности флюорита – *антозонита*, обладающей также характерным запахом. Впервые прямым методом с помощью ЯМР спектроскопии ^{19}F *in situ* не разрушая образец удалось доказать присутствие в минерале элементарного фтора (Schmedt, Mangstl, Kraus, 2012). Свободный фтор образуется из-за небольших вкраплений урана в минерале: уран, распадаясь, испускает ионизирующее излучение, которое расщепляет CaF_2 на кальций и фтор. При этом фтор остается в микрокавернах, изолированным от окружающей среды, что позволяет ему находиться в свободном состоянии. Излучение приводит также к образованию кальциевых кластеров, ответственных за темную окраску антозонита.

В случае $\text{Ba}_5(\text{VO}_3)_3\text{F}$ *F*-центры возникают при воздействии ионизирующего излучения, которое способно выбить электрон с аниона и таким образом осуществить перезарядку дефектов. При этом электроны попадают в зону проводимости кристалла и затем частично захватываются анионными вакансиями. Центры окраски представляют состояния электронов и дырок, расположенных на энергетических уровнях в запрещенной зоне кристалла.

Два центра дырочного типа O_1^- и O_5^- (рис. 2.4_8) интерпретируются как локализованный на ионе кислорода дефицит электрона, т.е. ион кислорода, потерявший электрон или захвативший «дырку». Можно видеть, что сигналы ЭПР для этих центров при $\text{H} \parallel c$ состоят из двух полос. В основе расщепления одиночной линии лежит явление сверхтонкого взаимодействия – взаимодействия магнитных моментов неспаренных электронов с магнитными моментами соседних ядер. В данном случае расщепление

связанно с взаимодействием с ядром атома ^{19}F . Спектры парамагнитных центров O_1^- и O_5^- описываются спиновым гамильтонианом вида (Abragam, Pryce, 1951):

$$\hat{H} = \beta \hat{g} \hat{S}H + \hat{A} \hat{S} \hat{I}, \quad S = \frac{1}{2}, \quad I = \frac{1}{2} \quad (4.2_2)$$

где H – напряженность постоянного магнитного поля, β – магнетон Бора, \hat{g} – фактор Ланге, \hat{S} – полный спиновый момент, \hat{A} – константа сверхтонкого взаимодействия между неспаренным электроном и атомом фтора ^{19}F с ядерным моментом $I = \frac{1}{2}$ и природной изотопной распространенностью 100 %. Отметим, что несмотря на то, что атом бора расположен ближе к ионам кислорода (среднее расстояние $\sim 1.45 \text{ \AA}$) соответствующее расщепление нам наблюдать не удалось: константа сверхтонкого взаимодействия ^{19}F более чем на порядок превосходит константу сверхтонкого взаимодействия бора (52870 и 2547 МГц, соответственно).

Центр O_1^- обусловлен взаимодействием «дырки» на кислороде O_1 с одним атомом фтора ^{19}F ($R_{\text{O}_1-\text{F}} = 3.081 \text{ \AA}$). Параметры центра при $H \parallel c$ $g_c = 2.0118$ и $A_c = 11 \text{ Гс}$. Во втором центре дырочного типа кислород O_5^- также взаимодействует с одним атомом ^{19}F ($R_{\text{O}_5-\text{F}} = 3.159 \text{ \AA}$), параметры центра при $H \parallel c$ $g_c = 2.0048$ и $A_c = 3.5 \text{ Гс}$. Выбор O_1 и O_5 обусловлен энергетически более выгодным захватом «дырки» атомом кислорода на ближайшем расстоянии от F^- .

Главные значения g -тензоров для центров дырочного типа: O_1^- $g_z = 2.0088$, $g_y = 2.0803$, $g_x = 2.1074$; O_5^- $g_z = 2.0048$, $g_y = 2.0791$, $g_x = 2.0828$. Установлено, что для этих центров главные оси g - и A -тензоров не совпадают. Полностью снять угловую зависимость линий ЭПР центров пока не удалось, однако полученных данных вполне достаточно для анализа расщепления p -уровней ионов O_1^- и O_5^- . Кристаллическое поле расщепляет p -состояние таким образом, что p_z -состояние является нижним (рис. 4.2_10).

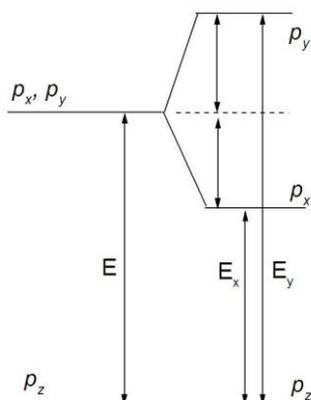


Рис. 4.2_10. Схема расщепления p -орбиталей O^- центра.

Как показано в работе (O'Brien, 1955), для главных значений g -тензора должны выполняться следующие соотношения:

$$g_{\perp} = (g_x + g_y)/2, \quad g_x = g_e + 2\lambda\varepsilon^2/E_x, \quad g_y = g_e + 2\lambda\varepsilon^2/E_y, \quad (4.2_3)$$

где $g_e = 2.0023$ – значение g -фактора свободного электрона, λ – константа спин-орбитальной связи, ε^2 – коэффициент, учитывающий степень ковалентного связывания и $E = (E_x + E_y)/2$. Используя значение $\lambda_0^- = -150 \text{ см}^{-1}$ и $\varepsilon^2 = 0.86$ (Schimer, 1968), получаем для O_1^- : $E_x \approx 2500 \text{ см}^{-1}$, $E_y \approx 3300 \text{ см}^{-1}$ и $E \approx 2820 \text{ см}^{-1}$; для O_5^- : $E_x \approx 3200 \text{ см}^{-1}$, $E_y \approx 3400 \text{ см}^{-1}$ и $E \approx 3300 \text{ см}^{-1}$. Здесь E_x, E_y – расстояния между уровнем p_z и уровнями p_x, p_y иона кислорода в основном состоянии, соответственно. Таким образом, все эти переходы попадают в среднюю-ИК область спектра (2.9–3.1 мкм) и не могут быть видны на фоне собственных колебаний структурных фрагментов (рис. 4.2_3б).

Третий порядок теории возмущений предсказывает для отклонения g_{\parallel} от g -фактора расщепления свободного электрона $g_e = 2.0023$: $\Delta g_{\parallel} = -\lambda^2/E^2 \cdot (g_e - 1) = -\{\Delta g_{\perp}^2/2\}^2 (g_e - 1)$ или $E = (2\lambda\varepsilon^2/\Delta g_{\perp}^2)$. Здесь E_1 – расстояние между основным и первым возбужденным уровнем иона O^- . Мы можем оценить E_1 используя экспериментально определенное значение Δg_{\perp} . Тогда для O_1^- : $E \approx 30800 \text{ см}^{-1} \approx 325 \text{ нм}$, для O_5^- : $E \approx 42400 \text{ нм}^{-1} \approx 235 \text{ нм}$. Широкие полосы вблизи 252 и 317 нм в спектре поглощения облученного образца (рис. 4.2_5) могут быть связаны с парамагнитными центрами O_5^- и O_1^- , соответственно. Быстрое цветовое насыщение позволяет предположить, что не всякий атом кислорода может быть ионизован, а лишь находящийся вблизи какого-либо дефекта, например, включения. Две оставшиеся полосы поглощения в облученном кристалле вблизи 532 и 705 нм (рис. 4.2_5) могут быть связаны с центром электронного типа e_6^- (Yelisseyev et al., 2014).

4.2.3 Оптические и магнитные свойства $Ba_7(BO_3)_{4-y}F_{2+3y}$

Спектроскопические исследования. На рис. 4.2_11 приведен спектр пропускания пластинок $Ba_7(BO_3)_{4-y}F_{2+3y}$ ($y = 0.49$, $Ba_7(BO_3)_{3.51}F_{3.47}$) толщиной 0.5 и 3 мм.

Пропускание тонкой пластинки начинается от 215 нм, толстой – от 226 нм. У края фундаментального поглощения наблюдается плечо поглощения в широкой полосе с максимумом около 300 нм с интенсивностью около 7 см^{-1} . В толстой пластинке наблюдается слабое поглощение, нарастающее от $\lambda \sim 1000 \text{ нм}$ по мере уменьшения длины волны. В среднем ИК-диапазоне кристаллы $Ba_7(BO_3)_{3.51}F_{3.47}$ прозрачны до 2.5

мкм. Далее фиксируется интенсивное линейчатое поглощение, при этом отдельные окна прозрачности видны и при больших длинах волн, в частности, около 3.5, 6, 12 и 15 мкм. Столь сложная структура колебательных полос обусловлена, по-видимому, наложением спектров от различных анионных комплексов (изолированных $(\text{VO}_3)^{3-}$ треугольников, $[\text{X}_4]^{4-}$ групп, анионов фтора). Форма края фундаментального поглощения проанализирована на пластинке 0.5 мм толщиной. Спектр поглощения линейризуется в координатах $(\alpha \cdot h\nu)^{0.5} = f(h\nu)$ (рис. 4.2_12). Это означает, что за край фундаментального поглощения в $\text{Ba}_7(\text{VO}_3)_{3.51}\text{F}_{3.47}$ ответственны непрямые разрешенные электронные переходы (Moss, 1961). Ширина запрещенной зоны при 300 и 80 К, определяемая по точкам пересечения этих прямых с осью абсцисс, равна 5.512 и 5.28 эВ, соответственно.

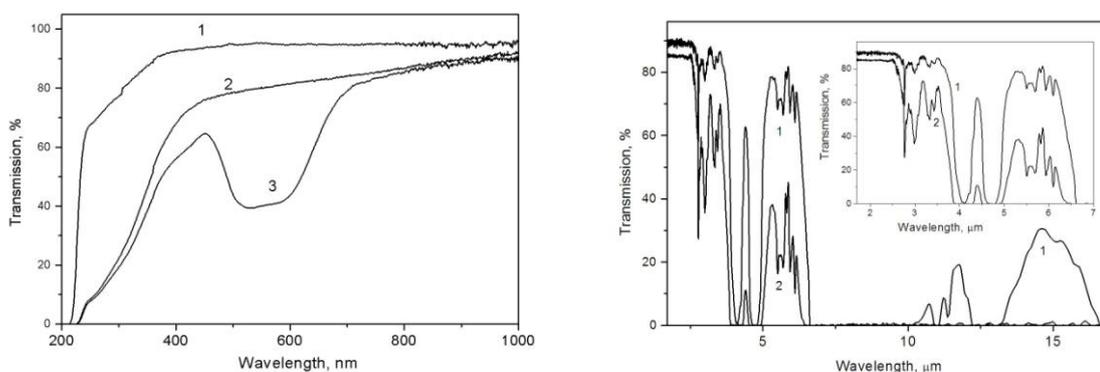


Рис. 4.2_11. Спектры пропускания $\text{Ba}_7(\text{VO}_3)_{3.51}\text{F}_{3.47}$ в диапазоне от УФ (слева) до ближней ИК области (справа) при $T = 300$ К; $d = 0.5$ мм (1) и $d = 3$ мм (2, 3) до (1, 2) и после облучения в течение 30 мин (3). Фрагмент от 1.7 до 7 мкм показан на вставке (справа) в увеличенном масштабе.

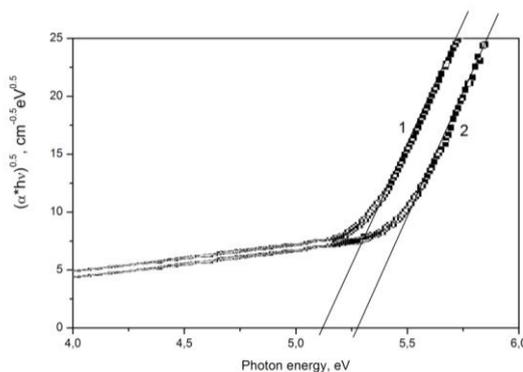


Рис. 4.2_12. Край фундаментального поглощения $\text{Ba}_7(\text{VO}_3)_{3.51}\text{F}_{3.47}$ ($y = 0.49$) представленный в координатах $(\alpha \cdot h\nu)^{0.5} = f(h\nu)$, при $T = 300$ (1) и 80 К(2).

Рентгеновское облучение приводит к появлению интенсивных дополнительных полос в спектре поглощения при этом образец приобретает фиолетовый (до черного) цвет (рис. 4.2_13а). Подобное изменение окраски происходило и при облучении кристаллов $\text{Ba}_{4-x}\text{Sr}_{3+x}(\text{BO}_3)_{4-y}\text{F}_{2+3y}$. Отметим, что наблюдаемое изменение окраски кристаллов боратов под действием рентгеновского излучения является редким или даже единственным описанным в литературе примером.

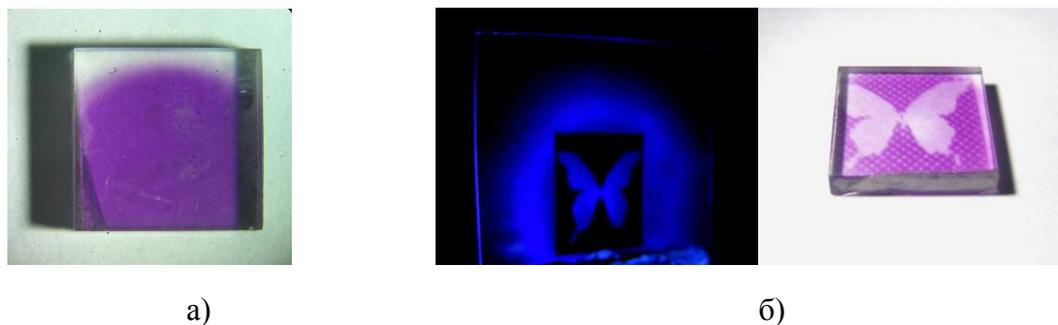


Рис. 4.2_13. Изменение окраски образца $\text{Ba}_7(\text{BO}_3)_{4-y}\text{F}_{2+3y}$ после рентгеновского облучения (~30 мин, УРС55Б, 40 кВ, 20 мА, вольфрамовый антикатод) (а), оптическое обесцвечивание диодным лазером (405 нм, 100 мВт) предварительно облученного образца через трафарет с изображением бабочки (б).

На рис. 4.2_14 приведен дифференциальный спектр поглощения. Такой спектр может быть представлен комбинацией, по крайней мере, четырех гауссовых компонент с максимумами 587, 518, 409 и 336 нм (наиболее интенсивные полосы подчеркнуты). Соответствующие энергии фотонов составляют 2.11, 2.39, 3.03 и 3.69 эВ с полной шириной на половине высоты (FWHM) 0.33, 0.34, 0.28 и 1.44 эВ, соответственно. Установлено, что рентгеновское излучение проникает в достаточно тонкий слой, около 50 мкм, что связано с высокой плотностью соединения (5.228 г/см^3). Действительное поглощение, согласно оценкам, составляет 250 см^{-1} для полос 2.39 эВ (518 нм) и 2.11 эВ (587 нм), для более слабой полосы 3.03 эВ (400 нм) поглощение составляет 80 см^{-1} .

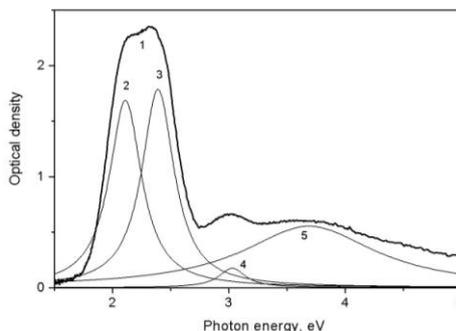


Рис. 4.2_14. Дифференциальный спектр, характеризующий наведенное рентгеновскими лучами поглощение $\text{Ba}_7(\text{BO}_3)_{3.51}\text{F}_{3.47}$ ($y = 0.49$) (1). Спектры (2–5) – результат разложения на четыре гауссовы компоненты.

Релаксация наведенной рентгеновским излучением окраски может достигаться воздействием излучения $h\nu > 2.5$ эВ (около 500 нм, рис. 4.2_15) или нагреванием до 450 К (рис. 4.2_16). Кривая на рис. 4.2_15 получена следующим образом: кристалл облучали рентгеновскими лучами 20 минут и далее засвечивали различными длинами волн от 1 кВт Хе лампы через МДР2 монохроматор. Эффективность оптического обесцвечивания ξ определяли как $\xi = (K_0 - K_i) / K_0$, где K_0 – поглощение на 2.383 эВ (520 нм) после рентгеновского облучения, K_i – поглощение на той же самой энергии фотонов, но после воздействия излучением в диапазоне энергий от 2.5 до 4.5 эВ. При энергиях, меньших $h\nu < 2.5$ эВ обесцвечивания не происходило ($\xi = 0$), а наиболее эффективное обесцвечивание ($\xi \sim 1$) наблюдалось при энергиях 3.54 эВ (350 нм). После каждого цикла облучения-обесцвечивания кристалл полностью обесцвечивали путем нагревания до 450 К. Кривая на рис. 4.2_15 скорректирована с учетом распределения квантов в излучении Хе лампы после прохождения монохроматора. Отметим, что для полного обесцвечивания образца диодным лазером с длиной волны 405 нм, 50 мВт требуется менее 10 сек.

Данное свойство позволяет легко управлять пространственным распределением центров окраски. Пример полученного изображения приведен на рис. 4.2_13б: кристалл облучали рентгеновскими лучами в течение 30 мин (настольная рентгеновская установка УРС55Б, 40 кВ, 20 мА, вольфрамовый антикатод) и далее засвечивали через трафарет с изображением бабочки диодным лазером (405 нм, 50 мВт). Вследствие малой глубины проникновения рентгеновского излучения (около 50 мкм) изображение получается достаточно четким.

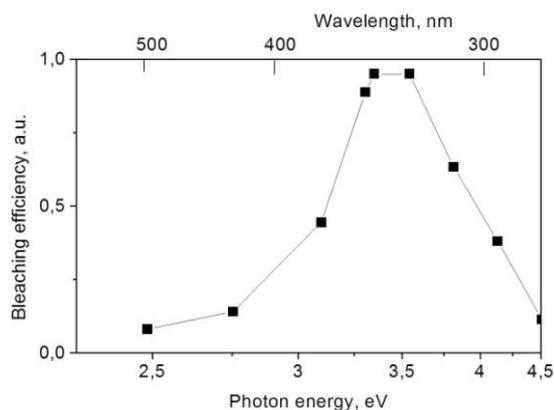


Рис. 4.2_15. Зависимость эффективности оптического обесцвечивания ξ от энергии фотонов (длины волны), $T = 300$ К.

Интенсивность поглощения, наведенного рентгеновским облучением, падает с повышением температуры и полностью исчезает при температуре ~ 450 К (рис. 4.2_16). Эта зависимость, аналогично температурному тушению фотолюминесценции, может быть описана законом Мотта (Henderson, Imbusch, 1989):

$$D(T) \approx \frac{1}{1 + A_0 \exp\left(-\frac{E_T}{kT}\right)} \quad (4.2_4),$$

где $D(T)$ – оптическая плотность, E_T – энергетический барьер, который необходимо преодолеть электрону для того, чтобы покинуть данный точечный дефект, A_0 – предэкспоненциальный фактор. Экспериментальные данные достаточно хорошо описываются законом Мотта с параметрами $A_0 = 1.5 \cdot 10^5$, $E_T = 0.38$ эВ. Следует отметить, что полосы поглощения возникают при рентгеновском облучении и исчезают при оптическом и термическом воздействии одновременно. Аналогично кристаллу $\text{Ba}_5(\text{VO}_3)_3\text{F}$, под действием ионизирующего излучения возникают неравновесные носители заряда – электроны проводимости и дырки. Носители заряда частично локализируются на центрах захвата (ловушках) и изменяют их заряд, что обуславливает появление новых полос в спектре поглощения. При активации ловушек происходит высвобождение электронов с последующим возвращением в исходное зарядовое состояние. Примечательно, что энергии активации при термическом и оптическом воздействии существенно различаются, составляя 0.38 и 2.5 эВ, соответственно. Столь сильное различие связано с, в значительной мере, ионным характером связи в структуре соединения. Так, для ковалентных кристаллов, таких как алмаз, значения энергий активации близки.

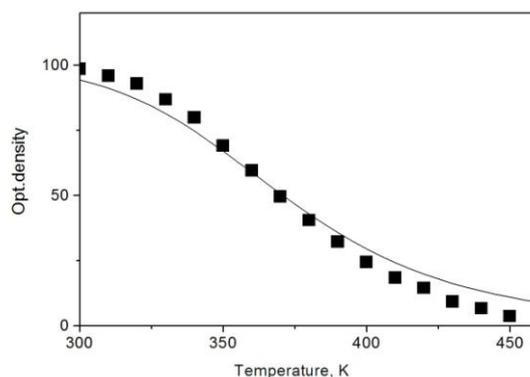


Рис. 4.2_16. Температурная зависимость поглощения, наведенного при X-облучении в $\text{Ba}_7(\text{VO}_3)_{3.51}\text{F}_{3.47}$. Точки экспериментальные, кривая соответствует закону Мотта с параметрами $A_0 = 1.5 \cdot 10^5$, $\Delta E = 0.38$ эВ.

В кристаллах наблюдается достаточно слабая РЛ в широкой полосе с максимумом около 420 нм (FWHM = 0.82 эВ), а также ФЛ при возбуждении в УФ и видимом диапазонах (325 и 532 нм) (рис. 4.2_17). В спектре ФЛ присутствуют три полосы с максимумами вблизи 404, 550 и 720 нм, которые могут быть отнесены к проявлению одного центра с несколькими возбужденными состояниями.

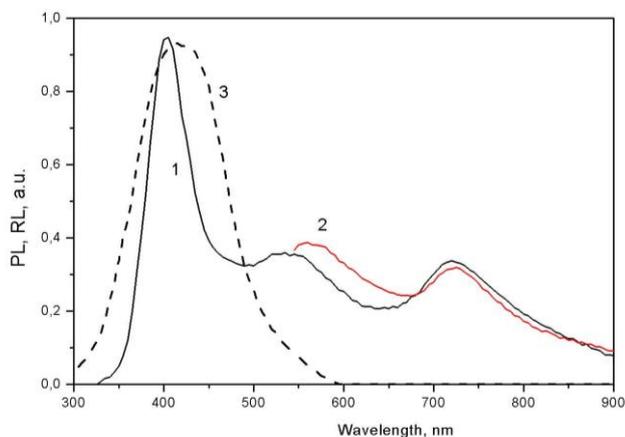


Рис. 4.2_17. Спектры фотолюминесценции (ФЛ) для $\text{Ba}_7(\text{VO}_3)_{3.51}\text{F}_{3.47}$ при возбуждении 325 нм (1) и 532 нм (2) в сравнении с рентгенолюминесценцией РЛ (3), $T=300$ К.

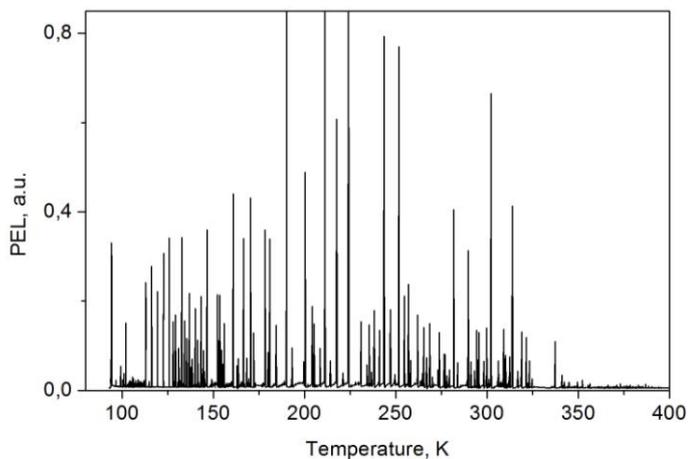


Рис. 4.2_18. Спонтанная эмиссия в кристалле $\text{Ba}_7(\text{VO}_3)_{3.51}\text{F}_{3.47}$ при скорости нагревания $\beta = 20$ К/мин.

Пироэлектрическая люминесценция (ПЭЛ). Кристалл $\text{Ba}_7(\text{VO}_3)_{3.51}\text{F}_{3.47}$ характеризуется спонтанной эмиссией в диапазоне от 80 до 400 К при изменении температуры (как при нагревании, так и при охлаждении) со скоростью $\beta = dT/dt$ около 20 К/мин (рис. 4.2_18). Такая эмиссия типична для пироэлектриков и является результатом изменения атомной поляризации на поверхности кристалла или в его объеме при изменении температуры (Yelisseyev et al., 2012). Напряженность

пирозлектрического поля достигает десятков кВ. Пирозлектрический эффект возможен лишь в нецентросимметричных кристаллах, что согласуется с результатами рентгеноструктурного анализа. Наблюдаемые вспышки являются результатом электрических разрядов и происходят как на поверхности, так и в объеме кристалла. ПЭЛ наблюдается во многих *HO* кристаллах, таких как LiIO_3 , $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$ (BBO), LiB_3O_5 (LBO), Ag_3AsS_3 , LiNbO_3 , LiGaS_2 , и КТР (Nikogosyan, 2005). Исчезновение ПЭЛ при 400 К может быть связано с увеличением электрической проводимости с ростом температуры, что приводит к более быстрому рассасыванию объемного заряда в решетке и уменьшает вероятность разрядов.

Электронный-парамагнитный резонанс (ЭПР). В необлученных кристаллах $\text{Ba}_7(\text{VO}_3)_{3.51}\text{F}_{3.47}$ спектры ЭПР не наблюдались. После облучения кристаллы приобретали темно-фиолетовый цвет и в спектрах ЭПР появились сигналы от двух электронных с $g \leq g_e = 2.0023$ и двух дырочных с $g \geq g_e$ центров.

На рис. 4.2_19 приведены спектры при 80 К для $\text{H} \parallel [001]$ и $\text{H} \parallel [010]$, в которых различаются сигналы от двух центров дырочного и двух центров электронного типа. Спектры описываются спиновым гамильтонианом (4.2_2). Линии ЭПР с $g_c = 2.0038$ ($\text{H} \parallel [001]$) и $g = 2.0147$ ($\text{H} \parallel [010]$), обозначенные на рис. 4.2_23 как O_{x1}^- и линии с $g_c = 2.0088$ и $g = 2.0716, 2.0401$ и 2.0174 ($\text{H} \parallel [010]$), обозначенные как O_1^- , относятся к дырочным центрам. Центры с $g_c = 1.9738$ и 1.9556 , обозначенные как e_4^- и e_6^- , соответственно, являются центрами электронного типа. На рис. 4.2_19а центр e_6^- не показан.

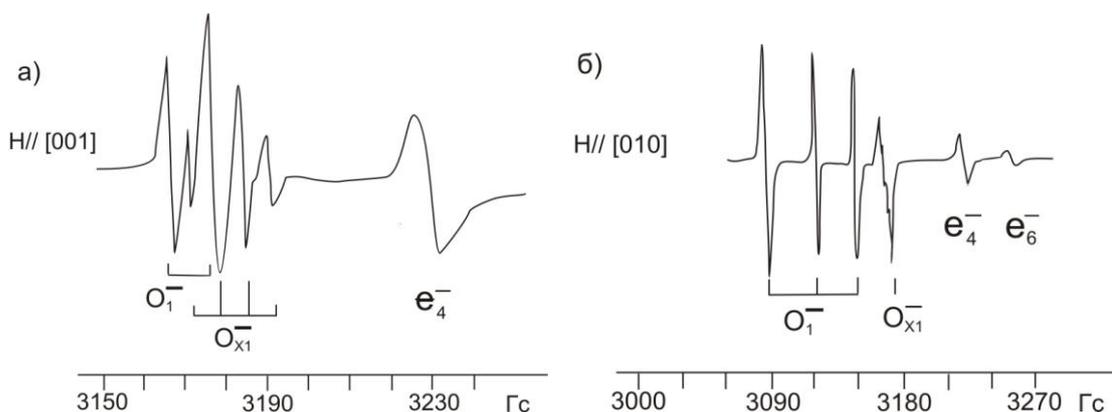


Рис. 4.2_19. ЭПР спектры облученного кристалла $\text{Ba}_7(\text{VO}_3)_{3.51}\text{F}_{3.47}$, записанные при 80 К при $\text{H} \parallel [001]$ (а) и $\text{H} \parallel [010]$ (б).

Согласно структурным данным $\text{Ba}_7(\text{VO}_3)_{4-y}\text{F}_{2+3y}$ характеризуется гексагональной сингонией (пр. гр. $P6_3$). Атомы Ba_3 , O_{x1} , F_{x1} занимают в структуре “ $2b$ ”-позиции, атом F_1 – “ $2a$ ”-позицию с точечной симметрией C_3 , а атомы Ba_1 , Ba_2 , V_1 , V_2 , O_1 , O_2 , O_3 , F_{x2} ,

O_{x2} – “6с”-позиции (C_1). Парамагнитные центры в “2b”-позиции имеют в структуре два магнитно-неэквивалентных положения и одну ось g-тензора совпадающую с [001] кристалла. Центры в “6с”-позиции имеют шесть магнитно-неэквивалентных положений в структуре.

Как отмечалось выше (см. раздел 4.1.2), в структуре $Ba_7(VO_3)_{4-y}F_{2+3y}$ ионы F^- находятся как в изолированных позициях в окружении шести катионов Ba^{2+} (3+3) и шести ионов O^{2-} (расстояния $Ba_1 - F_1 = 2.735 \text{ \AA}$ ($\times 3$) и 3.614 \AA ($\times 3$); $O_1 - F_1 = 3.416 \text{ \AA}$ ($\times 3$) и 3.478 \AA ($\times 3$)), так и в пирамиде $[X_4]^{4-}$ (для реализации $[VO_3F]^{4-}$ расстояния $B_2 - O_{x2} = 1.317, 1.460 \text{ \AA}$, $B_2 - O_{x1} = 1.492 \text{ \AA}$, $B_2 - F_{x2} = 2.610 \text{ \AA}$; для реализации $[F_4]^{4-}$ расстояния $F_{x2} - F_{x2} = 3.194 \text{ \AA}$, $F_{x2} - F_{x1} = 3.387 \text{ \AA}$). Расстояния $B_1 - O$ в $(VO_3)^{3-}$ треугольнике $B_1 - O_1 = 1.387 \text{ \AA}$, $B_1 - O_2 = 1.34 \text{ \AA}$ и $B_1 - O_3 = 1.407 \text{ \AA}$.

Изучение угловой зависимости линий ЭПР показало, что центры O_1^- и e_4^- имеют по шесть магнитно-неэквивалентных положений в структуре, а центры O_{x1}^- и e_6^- – по два положения; параметры центра e_6^- $g_{max} = 1.959$, $g_{min} = 1.953$, центра e_4^- – $g_{max} = 1.980$, $g_{min} = 1.969$. Учитывая это, мы предположили, что центр с $g_{max} = 1.959$ обусловлен электроном, захваченным вакансией фтора в Ba_6 -октаэдре (e_6^-), а центр с $g_{max} = 1.980$ – электроном, захваченным вакансией фтора в $[VO_3F]^{4-}$ тетраэдре (e_4^-). Такие модели хорошо согласуются со структурой кристалла.

Центры с $g > g_e$ отнесены к захвату «дырки» атомами кислорода (O^-) вблизи различных дефектов структуры. Определить главные значения g- и A- тензоров полностью не удалось из-за большого числа перекрывающихся комплексов от двух различных центров в произвольно ориентированном магнитном поле H. Установлено, что центр с $g_c = 2.0038$ (O_{x1}^-) имел два, а центр с $g_c = 2.0088$ (O_1^-) – шесть магнитно-неэквивалентных комплексов в структуре $Ba_7(VO_3)_{4-y}F_{2+3y}$. Сопоставление спектров ЭПР при 300 и 80 K позволило определить некоторые параметры этих центров.

Для центра O_{x1}^- $g_z = 2.0038 \pm 0.0005$, $g_y = 2.0093 \div 2.0103$, $g_x = 2.0153 \div 2.0174$. При $H \parallel [001]$ центр представлен четырьмя полосами с соотношением интенсивностей 1:3:3:1. Такой спектр с $g_{[010]} = 2.0147$, $A = 7.5$ Гс может возникнуть при захвате «дырки» дефектным $[O_{x1}F_3]^{5-}$ тетраэдром: $[O_{x1}F_3]^{5-} + X\text{-облучение} \rightarrow e^- + [O_{x1}F_3]^{4-}$ и взаимодействием парамагнитного центра на кислороде с тремя эквивалентными атомами F. При этом выбитый из O^{2-} электрон захватывается вакансиями фтора в Ba_6 -октаэдре (e_6^-) или в $[VO_3F]^{4-}$ -тетраэдре (e_4^-).

Центр O_1^- с $g_c = 2.0088$ представлен широкими линиями с неразрешенной структурой. Установлено, что главные оси g -тензора не совпадали с кристаллографическими осями; параметры центра: $g_{\max} = 2.0763 \pm 0.001$, $g_{\min} = 2.0068 \pm 0.001$. Такой спектр можно ожидать при захвате «дырки» атомом кислорода: $O_1^{2-} + X$ -облучение $\rightarrow e^- + O_1^-$. Для такого центра должно наблюдаться расщепление от атома ^{19}F , расположенного в Ba_6 октаэдре на расстоянии $O_1^- - F_1 = 3.416 \text{ \AA}$. Экспериментально это наблюдалось только для $g_{\min} = 2.0068$ с $A = 7.4 \pm 0.5 \text{ Гс}$. Если предположить, что при облучении кристалла «дырка» захватывается атомом фтора из $[\text{F}_4]^{4-}$ -тетраэдра, то тогда должен наблюдаться сложный спектр с сильным расщеплением от одного ^{19}F и небольшим расщеплением от остальных трех ^{19}F . Однако такого спектра в полях до 5 кГс пока не обнаружено. Если предположить, что «дырка» равномерно распределена между четырьмя ^{19}F , то должен наблюдаться спектр с соотношением интенсивностей 1:4:6:4:1, что экспериментально также пока не подтверждено.

Отклонение g_x и g_y от g -фактора свободного электрона обусловлено примесью p_x - и p_y - состояний к основному p_z за счет спин-орбитального взаимодействия, т.е. $\Delta g_x = -2\lambda\varepsilon^2/E_x$, $\Delta g_y = -2\lambda\varepsilon^2/E_y$, где $g_e = 2.0023$ – значение g -фактора свободного электрона, λ – константа спин-орбитальной связи, ε^2 – коэффициент, учитывающий степень ковалентного связывания. Используя $\lambda_{O^-} = -150 \text{ см}^{-1}$ и $\varepsilon^2 = 0.86$ (Shirmer, 1968; 1971), получим расщепления p -уровней (расстояние между вышележащими p_x , p_y и состоянием p_z) для иона O_{x1}^- : $E_x = 19840-17090 \text{ см}^{-1}$ (2.459–2.118 эВ или 504–585 нм), $E_y = 36857-32250 \text{ см}^{-1}$ (4.57–4.13 эВ или 271–310 нм). Аналогичная оценка расщепления p -уровней иона O_1^- из Δg_{\parallel} дает $E_{\parallel} = 2\lambda\varepsilon^2/(\Delta g_{\parallel})^2 = 47114 \text{ см}^{-1}$ (5.84 эВ или 212 нм) и из Δg_{\perp} дает $E_{\perp} = 3486 \text{ см}^{-1}$ (0.43 эВ или 2868 нм), попадающие в УФ- и ИК-области, соответственно.

Полученные значения энергии для электронных переходов иона O_{x1}^- хорошо объясняют экспериментально наблюдаемые интенсивные полосы поглощения с максимумами вблизи 2.392 эВ (518 нм) и 2.111 эВ (578 нм) в облученных кристаллах $\text{Ba}_7(\text{BO}_3)_{4-x}\text{F}_{2+3x}$. Таким образом, поглощение в видимой области обусловлено переходами между расщепленными p -уровнями O_{x1}^- -иона, находящегося в позиции F_{x1}^- $[\text{F}_4]^{4-}$ -тетраэдра (рис. 4.1_6а). Данная тетраэдрическая группа является отличительной особенностью структуры $\text{Ba}_7(\text{BO}_3)_{4-y}\text{F}_{2+3y}$, в которой происходит изоморфное замещение согласно схеме $[(\text{BO}_3)\text{F}]^{4-} \leftrightarrow [\text{F}_4]^{4-}$.

Наличие вакансионных узлов в структурах $\text{Ba}_7(\text{VO}_3)_{4-y}\text{F}_{2+3y}$ и $\text{Ba}_{4-x}\text{Sr}_{3+x}(\text{VO}_3)_{4-y}\text{F}_{2+3y}$, способных захватывать электроны и дырки при облучении и возможность изменения концентрации этих узлов, открывает возможность создания на основе фторидоортоборатов бария и бария-стронция перестраиваемых лазеров на центрах окраски.

Выводы к разделу 4.2

1) Область прозрачности кристалла $\text{Ba}_5(\text{VO}_3)_3\text{F}$ ($Pnma$, $a = 7.60788$ (12) Å, $b = 14.8299$ (2) Å, $c = 10.28650$ (16) Å) составляет 0.23–6.6 мкм; ширина запрещенной зоны E_g – 5.31 и 5.40 эВ при 300 и 80 К, соответственно. Край фундаментального поглощения обусловлен прямыми разрешенными электронными переходами. В коротковолновой области присутствуют две полосы поглощения вблизи 265 и 365 нм.

Рентгеновское облучение $\text{Ba}_5(\text{VO}_3)_3\text{F}$ приводит к появлению дополнительных полос поглощения в диапазоне от УФ до ближней ИК-области с энергиями 4.92 эВ (252 нм), 3.91 эВ (317 нм) и 1.74 эВ (710 нм), связанных с двумя центрами дырочного типа (O_5^- и O_1^-) и одним центром электронного типа (e^- в вакансии фтора).

2) Получены кристаллы $\text{Ba}_7(\text{VO}_3)_{3.51}\text{F}_{3.47}$ ($P6_3$, $a = 11.18241$ (11) Å, $c = 7.23720$ (8) Å, $y = 49$) оптического качества. Область прозрачности простирается от 0.22 до 4.5 мкм. Ширина запрещенной зоны составляет 5.12 и 5.28 эВ при 300 К и 80 К, соответственно.

Облучение кристалла рентгеновскими лучами приводит к появлению дополнительных полос поглощения в диапазоне от УФ до ближней ИК-области с энергиями 2.11 эВ (578 нм), 2.39 эВ (518 нм), 3.03 эВ (409 нм) и 3.69 эВ (336 нм). Неравновесные носители заряда (электроны и дырки), возникающие под действием излучения захватываются дефектами кристалла и изменяют их заряд. Наведенная окраска исчезает при воздействии излучением с длинами волн от 300 до 450 нм или при нагревании до 300-450 К.

В спектре ЭПР облученного кристалла присутствуют сигналы двух центров дырочного типа: ионов кислорода O_{x1}^- [$\text{O}_{x1}\text{F}_{(x2)3}$] $^{4-}$ -тетраэдра и O_1^- изолированного $(\text{VO}_3)^{3-}$ -треугольника, и двух центров электронного типа: электронов, захваченных вакансиями фтора в позициях F_1 и F_{x1} .

Спектр ЭПР дырочного центра O_{x1}^- [O_{x1}F_3] $^{4-}$ -тетраэдра с соотношением интенсивностей 1:3:3:1 можно объяснить взаимодействием «дырки» с тремя

эквивалентными атомами F^{19} , лежащими в плоскости, перпендикулярной оси c , что подтверждает существование анионных комплексов $[F_4]^{4-}$ в структуре $Ba_7(BO_3)_{4-y}F_{2+3y}$.

Появление фиолетовой окраски в облученных кристаллах связано с переходами между p -подуровнями иона O_{x1}^- в позиции F_{x1}^- $[F_4]^{4-}$ -тетраэдра, который является специфической особенностью данной структуры и изоморфно замещается группой $[(BO_3)F]^{4-}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено комплексное исследование фазовых равновесий в четверной взаимной системе Na, Ba, B // O, F, объединяющей основные растворители для выращивания кристалла низкотемпературной модификации бората бария β -BaB₂O₄, в сочетании с исследованием кристаллохимических особенностей и свойств новых соединений.

1. В тройной системе Na_2O – BaO – B_2O_3 подтверждено существование соединения NaBaVO₃ ($C2/m$); открыты новые соединения: ортоборат натрия-бария NaBa₄(VO₃)₃ ($Ia3d$) и борат бария Ba₅(VO₃)₂(B₂O₅) ($P2_12_12_1$), в структуре которого присутствуют две независимые ортогруппы и пирогруппа. Уточнена фазовая диаграмма системы BaO–B₂O₃. Установлено, что соединение Ba₅(VO₃)₂(B₂O₅) (2.5BaO:B₂O₃) ошибочно принимали за соединение со стехиометрией Ba₂B₂O₅ (2BaO:B₂O₃), которого в действительности не существует.

Определены области первичной кристаллизации новых соединений. Установлено, что разрез BaB₂O₄–NaBaVO₃ в твердом состоянии является квазибинарным, пересекает области первичной кристаллизации соединений NaBa₄(VO₃)₃ и Ba₅(VO₃)₂(B₂O₅) и характеризуется протяженной областью кристаллизации β -BaB₂O₄.

2. Установлено, что в системе BaB_2O_4 – BaF_2 вследствие пирогидролита высокотемпературного раствора – взаимодействия фторида бария с парами воды (в стандартных условиях) – происходит постепенный переход к системе BaB₂O₄– BaF_2 –BaO. Изменение состава исходного высокотемпературного раствора приводит к резкому падению коэффициента выхода при выращивании кристаллов β -BaB₂O₄ и сокристаллизации соединений β -BaB₂O₄ и Ba₅V₄O₁₁. Выращивание качественных кристаллов BaB₂O₄ в системе BaB_2O_4 – BaF_2 возможно, по-видимому, лишь в сухой атмосфере.

3. Построена диаграмма состояния *тройной взаимной системы Na, Ba // BO₂, F*, в которой происходит образование тройного соединения Ba₂Na₃[B₃O₆]₂F ($P6_3/m$) в отсутствие двойных соединений. Фазовый комплекс данной системы состоит из полей первичной кристаллизации пяти соединений (NaF, BaF₂, NaBO₂, BaB₂O₄, Ba₂Na₃[B₃O₆]₂F), разделенных кривыми моновариантного плавления и восемью нонвариантными точками: четырьмя двойными эвтектиками, двумя тройными эвтектиками и двумя тройными перитектиками. Проведенный анализ существующих классификаций тройных взаимных систем позволяет отнести изученную систему к

новому еще не описанному в литературе типу тройных взаимных систем. Фазовые равновесия в подобных системах не могут быть предсказаны теоретически, основываясь на равновесиях в бинарных системах, и требуют обязательного экспериментального исследования.

4. Установлено, что в системе BaB_2O_4-NaF между BaB_2O_4 и NaF происходит химическое взаимодействие с образованием продуктов реакции BaF_2 и $Ba_2Na_3[B_3O_6]_2F$. Последующий пирогидролит BaF_2 приводит к изменению состава высокотемпературного раствора. Определена область составов в системе $BaB_2O_4-NaBaVO_3-Ba_2Na_3[B_3O_6]_2F$, не подверженных пирогидролиту и химическому взаимодействию компонентов друг с другом, позволяющая воспроизводимо получать кристаллы β - BaB_2O_4 высокого оптического качества.

5. Разработана методика выращивания кристаллов оптического качества нового фторидобората бария-натрия $Ba_2Na_3[B_3O_6]_2F$ из высокотемпературных растворов.

Изучение оптических свойств $Ba_2Na_3[B_3O_6]_2F$ в диапазоне от 0.2 до 2 ТГц $Ba_2Na_3[B_3O_6]_2F$, показало, что соединение характеризуется более предпочтительными свойствами для поляризационных применений в терагерцовом диапазоне, чем высокотемпературная модификация бората бария: для α - BaB_2O_4 величина $\Delta n/n = 0.23/2.73 = 0.08$, тогда как у $Ba_2Na_3[B_3O_6]_2F$ двупреломление в исследуемом диапазоне и отношение $\Delta n/n$ в два раза выше: $\Delta n/n = 0.45/2.85 = 0.16$.

Заявка на изобретение на способ получения кристаллов $Ba_2Na_3[B_3O_6]_2F$ для поляризационных применений находится на рассмотрении.

6. В системе $BaO-BaF_2-B_2O_3$ открыты фторидобораты $Ba_7(BO_3)_{4-y}F_{2+3y}$ ($P6_3$) с новым типом анионного изоморфизма и соединение $Ba_5(BO_3)_3F$ ($Pnma$).

Установлено, что фторидобораты, проявляющие изоморфизм со стехиометрией $(BO_3)^{3-} \leftrightarrow 3F^-$, примерами которых являются новые соединения $Ba_{4-x}Sr_{3+x}(BO_3)_{4-y}F_{2+3y}$ ($P6_3mc$) и $Ba_7(BO_3)_{4-y}F_{2+3y}$ ($P6_3$), имеют характерную общую структурную особенность – тетраэдрические анионные группы $[(BO_3)F]^{4-}$, структурно подобные группам $[F_4]^{4-}$. Можно полагать, что изоморфизм $[(BO_3)F]^{4-} \leftrightarrow [F_4]^{4-}$ является основным механизмом замещения аниона $(BO_3)^{3-}$ анионами фтора.

Возможность вариации анионной составляющей в рамках одной структуры видится весьма перспективным инструментом для управления свойствами фторидоортоборатных материалов. Структурное сходство анионных групп $[(BO_3)F]^{4-}$,

$[F_4]^{4-}$ и четырёхзарядных тетраэдрических анионов, проявляющееся не только в существовании силикатных аналогов фторидортоборатов, но и непосредственно в изоморфизме по схеме $[(BO_3)F]^{4-} \leftrightarrow [F_4]^{4-} \leftrightarrow [SiO_4]^{4-}$ (минерал *перцевит*), может быть использовано для дизайна фторидоборатных материалов на основе различных ортосиликатных структур, а также для создания смешанных галогенидо-ортоборато-ортосиликатных композиций.

7. Разработаны методики выращивания кристаллов $Ba_5(BO_3)_3F$, $Ba_7(BO_3)_{4-y}F_{2+3y}$, $Ba_{4-x}Sr_{3+x}(BO_3)_{4-y}F_{2+3y}$ оптического качества.

Область прозрачности кристалла $Ba_5(BO_3)_3F$ (*Pnma*, $a = 7.60788$ (12) Å, $b = 14.8299$ (2) Å, $c = 10.28650$ (16) Å) составляет 0.23–6.6 мкм; ширина запрещенной зоны E_g – 5.31 эВ при 300 К. Рентгеновское облучение $Ba_5(BO_3)_3F$ приводит к появлению дополнительных полос поглощения в диапазоне от УФ до ближней ИК-области с энергиями 4.92 эВ (252 нм), 3.91 эВ (317 нм) и 1.74 эВ (710 нм), связанных с двумя центрами дырочного типа (O_5^- и O_1^-) и одним центром электронного типа (e_6^- в вакансии фтора).

Облучение кристаллов $Ba_7(BO_3)_{4-y}F_{2+3y}$, $Ba_{4-x}Sr_{3+x}(BO_3)_{4-y}F_{2+3y}$ рентгеновскими лучами приводит к появлению темно-фиолетовой окраски, – явлению, неопisanному ранее для кристаллов боратов. Наведенная фиолетовая окраска исчезает при воздействии излучением с длинами волн от 300 до 450 нм или при нагревании до 300–450 К, что позволяет легко управлять пространственным распределением центров окраски. Установлено, что появление фиолетовой окраски в облученных кристаллах связано с переходами между *p*-подуровнями иона O_{x1}^- в позиции F_{x1}^- дефектного $[F_4]^{4-}$ -тетраэдра, который является специфической особенностью структуры и изоморфно замещается группой $[(BO_3)F]^{4-}$.

ЛИТЕРАТУРА

- Андреанов В.И. AREN-85. Развитие системы кристаллографических программ "Рентген" на ЭВМ NORD, CM-4 и ЕС // Кристаллография. – 1987. – Т.32, № 1. – С. 228–231.
- Анцыгин В.Д., Гусев В.А., Юркин А.М. Электрооптические свойства боратов бария и лития // Автометрия. – 1996. – №3. – С. 6–21.
- Анцыгин В.Д., Мамрашев А.А., Николаев Н.А., Потатуркин О.И. Малогабаритный терагерцовый спектрометр с использованием второй гармоники фемтосекундного волоконного лазера // Автометрия. – 2010. – Т. 46, № 3. – С. 110–117.
- Барсуков В.Л. Об изоморфизме бора в силикатах // Геохимия. – 1958. – № 7. – С. 660–666.
- Бекетов Н.Н. Исследования над явлениями вытеснения одних элементов другими. Харьков, 1865.
- Беккер Т.Б., Кононова Н.Г., Кох А.Е., Кузнецов С.В., Федоров П.П. Фазовые равновесия по разрезу $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}-\text{BaF}_2$ // Кристаллография. – 2010. – Т. 55, №5. – С. 930–934.
- Беккер Т.Б., Кох А.Е., Федоров П.П., Стонога С.Ю. Исследование фазовых равновесий и выращивание кристаллов $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ в системе $\text{BaB}_2\text{O}_4 - \text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$ // Кристаллография. – 2012а. – Т. 57, №2. – С. 356–360.
- Беккер Т.Б., Федоров П.П., Кох А.Е. Фазообразование в системе $\text{BaB}_2\text{O}_4-\text{BaF}_2$ // Кристаллография. – 2012б. –Т. 57, №4. – С. 643–647.
- Беккер Т.Б., Федоров П.П. Новый тип тройных взаимных систем. Тезисы докладов X Международного Курнаковского совещания по физико-химическому анализу. Самара, 2013. – С. 244–248.
- Беккер Т.Б., Федоров П.П. Новый тип тройных взаимных систем: система Na, Ba // VO_2 , F // ЖНХ. – 2014. – Т.59, №12. – 1754– 1758.
- Беккер Т.Б., Солнцев В.П., Давыдов А.В. «Способ выращивания монокристалла метафторидобората бария-натрия $\text{Ba}_2\text{Na}_3(\text{B}_3\text{O}_6)_2\text{F}$ ». Заявка на патент от 28.11.2014.
- Белов Н.В. Кристаллохимические рамки рассмотрения вопросов изоморфного вхождения бора в силикаты. – Геохимия. –1960.– №6. – С. 551–556.
- Белов Н.В. Очерки по структурной минералогии. – М.: Недра, 1976. – 344 с.

- Белоконева Е.Л., Корчемкина Т.А., Димитрова О.В.* Структурно-генетическое единство пентаборатов как членов OD-семейства с различной степенью конденсации фундаментальных строительных блоков // ЖНХ. – 2000а. – Т.45, №11. – С. 1838–1851.
- Белоконева Е.Л., Корчемкина Т.А., Димитрова О.В., Стефанович С.Ю.* $\text{Na}_{0.5}\text{Pb}_2[\text{B}_5\text{O}_9]\text{Cl}(\text{OH})_{0.5}$ – новая полярная разновидность хильгардита, содержащая Na в полостях каркаса. OD – семейство пентаборатов 5: (2Δ+3Т): хильгардиты, гейдорнит, пробертит и улесит // Кристаллография. – 2000б. – Т.45, №5. – С. 814–823.
- Бергман А. Г., Домбровская Н. С.* Об обменном разложении в отсутствие растворителя // Журн. русск. физ.-хим. общ. – 1929. – Т. 61. Вып.8. – С.1451–1478.
- Бергман А.Г., Нагорный Б.И.* О растворимости и взаимодействии кислотных ангидридов в системах с галогенными солями // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1943. – № 5. – С. 328–337.
- Бергман А.Г., Бухалова Г.А.* Термодинамические взаимоотношения в тройных взаимных системах с комплексообразованием // Изв. сектора физ.-хим. анализа. – 1952. – Т.21. – С. 228–249.
- Бергман А.Г., Бухалова Г.А.* Топология четверных взаимных систем с комплексообразованием // Изв. сектора физ.-хим. анализа. – 1956. – Т.21. – С. 228–249.
- Бережной А.С.* Многокомпонентные системы окислов. Киев: Наукова думка. 1970. 490 с.
- Беруль С.И., Никонова И.Н.* Взаимодействие борного ангидрида с фторидами бария и лития // Ж. неорган. химии. – 1966. – Т.11, №4. – С. 910–919.
- Беспрозванных В.Г., Первадчук В.П.* Нелинейная оптика: учеб. пособие – Пермь: Изд-во Перм. гос. техн. ун-та, 2011. 200 с.
- Богомолов А.А., Гречишкин Р.М., Сергеева О.Н., Щербаков В.В.* Пироэлектрический эффект в кристаллах KTiOPO_4 // Кристаллография. – 1997. – Т. 42, №3. – С. 478–480.
- Бокий Г.Б., Порай-Кошиц М.А.* Рентгеноструктурный анализ. Т.1. Издательство Московского университета, 1964. 469с.
- Бокий Г.Б., Кравченко В.Б.* Кристаллохимическая классификация боратов // Журн. структ. химии. – 1966. – Т.7, №6. – С. 920–937.
- Борисов С. В., Подберезская Н.В., Клевцова Р.Ф., Стопорева Н.А.* Кристаллохимия катионных матриц в структурах с тяжелыми катионами. Кристаллография и кристаллохимия. – Сб. научн. тр. – М.: Наука, 1986. – С. 158–170.

- Борисов С. В.* Сравнительная характеристика фторидов тяжелых металлов и сложных ниобатов и танталатов с позиций новой концепции кристаллического состояния // Журн. структ. химии. – 1996. – Т.37, №5. – С. 907–915.
- Бредихин В.И.* Кристаллы типа KDP для мощных лазерных систем: проблемы скоростного роста и оптические свойства: дис. ... докт. физ.-мат. наук / В.И. Бредихин; Институт прикладной физики. – Нижний Новгород, 2011. – 274 с.
- Бубнова Р.С., Филатов С.К.* Высокотемпературная кристаллохимия боратов и оросиликатов. – СПб.: Наука, 2008. – 760 с.
- Бухалова Г.А., Бережная В.Т., Бергман А.Г.* Тройные системы из фторидов кальция, бария и щелочных металлов. // Журн. неорган. химии. – 1961. – Т. VI. – Вып. 10. – С. 2359–2363.
- Быков А.Б., Дозмаров В.В., Мельников О.К.* Выращивание монокристаллов β -BaB₂O₄ из фторсодержащих раствор-расплавов // Кристаллография. – 1994. – Т.39, №4. – С. 720–724.
- Васильев А.Д., Зайцев А.И., Черепашин А.В., Лапташ Н.М.* Полиморфные модификации кристаллов SrB₄O₇ и KNaNbOF₅ // Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы. – 2010. – №11. – С. 1–3.
- Вердиев Н.Н., Дибиров Я.А., Арбуханова П.А., Вайнштейн С.И.* Трехкомпонентная взаимная система Li, Ca // SO₄, MoO₄. – Вест. Моск. Ун-та. Сер.2. Химия. – 2009. – Т.50, №2. – С. 138 – 143.
- Виноградов А.П.* Закономерности распределения химических элементов в земной коре. Геохимия. – 1956. – №1. – С. 6–52.
- Воронько Ю.К., Горбачев А.В., Кудрявцев А.Б., Осико В.В., Соболев А.А.* Исследование структуры расплава и процессов кристаллизации метаборатов цезия и бария методом комбинационного рассеяния света // Неорганические материалы. – 1992. – Т.28, №8. – С. 1713–1719.
- Воронько Ю.К., Горбачев А.В., Соболев А.А., Цымбал Л.И.* Спектры комбинационного рассеяния света и строения бор-кислородных группировок в кристаллах и расплаве метабората бария // Неорганические материалы. – 1994. – Т.30, №5. – С. 646–652.
- Годовиков А.А.* Минералогия. М.: Недра. 1983. 647 с.
- Гурзадян Г.Г., Дмитриев В.Г., Никогосян Д.Н.* Нелинейно-оптические кристаллы. Свойства и применение в квантовой электронике: Справочник. – М.: Радио и связь, 1991. – 160 с.

- Густавсон В.Н.* Опыт исследования реакций взаимного обмена в отсутствии воды // Журн. Рус. физ.-хим. о-ва. – 1903. – Т.5. – С. 357–382.
- Диаграммы плавкости солевых систем. Тройные взаимные системы /* Под ред. В.И. Посьпайко и Е.А. Алексеевой. – М.: Химия, 1976. – 392 с.
- Диогенов Г.Г.* О характере взаимодействия солей в тройных взаимных системах // Журн. неорган. химии. – 1994. – Т. 39, №6. – С. 1023–1031.
- Дмитриев В.Г., Тарасов Л.В.* Прикладная нелинейная оптика. – М.: Физматлит, 2004. – 512 с.
- О’Донохью М.* Путеводитель по минералам для начинающих: Пер. с англ. – Л.: Недра, 1985. – 207 с.
- Иванов Н.А.* Генерация второй оптической гармоники. Методические рекомендации. – Иркутск: ИГУ, 2005. – 10 с.
- Ивлева Л.И., Гордадзе И.Г., Кузьминов Ю.С., Воронов В.В., Ивановская В.М.* Синтез и кристаллизация метабората бария // Неорганические материалы. – 1989. – №5. – С. 804–807.
- Исаенко Л.И., Елисеев А.П.* Новые нелинейные монокристаллы для широкого спектрального диапазона // Химия в интересах устойчивого развития. – 2000. – №8. – С. 103–107.
- Каблуков И. А.* О реакциях обменного разложения между галогенидными солями калия и азотнокислым серебром в отсутствие растворителя. // Журн. рус. физ.-хим. о-ва. – 1905. – Т.37. – С. 577.
- Казанская Е.В., Чемодина Т.Н., Егоров-Тисменко Ю.К., Симонов М.А., Белов Н.В.* Уточненная кристаллическая структура пентагидроборита $\text{Ca}[\text{B}_2\text{O}(\text{OH})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // Кристаллография. – 1977. – Т.22, №1. – С. 66–68.
- Канищева А.С., Егорышева А.В., Горбунова Ю.С., Каргин Ю.Ф., Михайлов Ю.Н., Скориков В.М.* Кристаллическая структура метастабильной полиморфной модификации $\gamma\text{-Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ // ЖНХ. – 2004. – Т. 49, №6. – Р.1006–1011.
- 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. – Р.1723–1725.
- Каплун А.Б., Галашов Е.Н., Вшивкова Г.Д., Мешалкин А.Б.* Кристаллообразование $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ в системе $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{–Na}_2\text{O}\text{-BaB}_2\text{O}_4$ // Кристаллография. – 1994. – Т.30, №4. – С.521–524.

- Каплун А.Б., Мешалкин А.Б.* Исследование фазовых равновесий в системе оксид лития оксид бора // Неорганические материалы. – 1999. – Т. 35, №11. – Р.1349–1354.
- Каплун А.Б., Мешалкин А.Б.* Фазовые равновесия в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ в области 48–84 мол. % B_2O_3 // ЖНХ. – 2003. – Т.48, №10. – С. 1704–1711.
- Карапетьяну М.Х., Дракин С.И.* Общая и неорганическая химия. М.: Химия, 1981. – 630 с.
- Кац М. Л.* Люминесценция и электронно-дырочные процессы в фотохимически окрашенных кристаллах щелочно-галогидных соединений, Саратов: Изд-во Саратовского университета, 1960. – 48 с.
- Квантовая электроника. Маленькая энциклопедия* / Под ред. Жаботинского М.Е. – М.: Советская энциклопедия, 1969. – 431с.
- Кидяров Б.И.* Механизм, кинетика образования и выращивание нелинейных кристаллов для оптоэлектроники: дисс. ... докт. физ.-мат. наук / Б.И. Кидяров; Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова. – Новосибирск, 2011. – 178 с.
- Кононов О.В., Миловский А.В.* // Минералогия. – Изд. МГУ, 1982. – 312 с.
- Кононова Н.Г., Кох А.Е., Беккер Т.Б., Фурманова Н.Г., Максимов Б.А., Молчанов В.Н., Федоров П.П.* Выращивание кристаллов и структура ортобората натрия-бария NaBaVO_3 // Кристаллография. – 2003. – Т. 48, №6. – Р.1114–1116.
- 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.
- Костов И.* Минералогия. М.: Мир, 1971. – 584 с.
- Косяков В. И., Шестаков В. А., Грачев Е. В., Комаров В. Ю.* Топология субсолидусных изотермических сечений фазовых диаграмм трехкомпонентных взаимных систем без непрерывных твердых растворов // Журн. неорг. химии. – 2014. –Т. 59, № 12. – С. 1747–1753.
- 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., Кох В.Е., Кононова Н.Г.* Устройство для подпитки растущего кристалла // Приборы и техника эксперимента. – 1999. – №2. – С. 145–147.

Кох А.Е., Кононова Н.Г., Беккер Т.Б., Фурманова Н.Г., Максимов Б.А., Болотина Н.Б., Сульянов С.Н., Федоров П.П., Ткаченко Е.А., Кузнецов С.В., Соболев А.А., Каргин Ю.Ф. Новый ортоборат натрия-бария $\text{NaBa}_4(\text{VO}_3)_3$ // ЖНХ. – 2004. – Т.49, №7. – С.1078–1082.

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 $\text{BaO-BaV}_2\text{O}_4$ // ЖНХ. – 2005а. – Т.50, №11. – С.1868–1872.

Кох А.Е., Кононова Н.Г., Беккер Т.Б., Влезко В.А., Мокрушников П.В., Попов В.Н. Изменение симметрии и вращение теплового поля как новый метод управления процессами тепломассопереноса при выращивании кристаллов (на примере $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$) // Кристаллография. – 2005б. – Т. 50, № 1. – С. 169–176.

Кох А.Е., Кононова Н.Г., Беккер Т.Б., Федоров П.П., Нигматулина Е.А., Иванова А.Г. Исследование роста кристаллов $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$ в системе $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{-NaF}$ и новый фторборат $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{V}_3\text{O}_6]_2\text{F}$ // Кристаллография. – 2009. – Т. 54, №1. – С.125–131.

Кох А.Е., Кононова Н.Г., Беккер Т.Б., Федоров П.П., Кузнецов С.В. Фазовые равновесия в системе $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{-NaF}$ // Неорганические материалы. – 2010. – Т.46, №1. – С.77–80.

Кузнецов С.В., Осико В.В., Ткаченко Е.А., Федоров П.П. Неорганические нанофториды и нанокompозиты на их основе // Успехи химии. – 2006. – Т.75, №12. – С. 1193–1211.

Кузьминов Ю.С. Электрооптический и нелинейнооптический кристалл ниобата лития. М.: Наука, 1987. 264 с.

Кулешов Ю.В., Краковский В.А., Серебренников Л.Я., Тик А.А., Пуговкин А.В., Леонов А.П., Воронкова В.И., Стефанович С.Ю., Яновский В.К. Свидетельства сегнетоэлектрического фазового перехода в кристаллах KTiOPO_4 // Письма в ЖЭТФ. – 1985. – Т.11, №2. – С. 85–89.

Курнаков Н.С. Введение в физико-химический анализ. В: Избранные труды. Т.1. М.: Издательство АН СССР, 1960. – 565 с.

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

Леонюк Н.И. Выращивание новых оптических кристаллов из боросодержащих растворов // Кристаллография. – 2008. – Т.53, №3. – С. 546–554.

Малинко С.В., Халтурина И.И., Озол А.А., Бочаков В.М. Минералы бора, справочник. М.: Недра, 1991. – 232 с.

- Методические материалы по курсу «Нелинейная оптика». – МГТУ им. Н.Э. Баумана. 2006.
- Марфунин А.С.* Спектроскопия, люминесценция и радиационные центры в минералах. – М.: Недра, 1975. – 327 с.
- Мешалкин А.Б.* Исследование фазовых равновесий и оценка термодинамических свойств расплавов в бинарных боратных системах // Теплофизика и аэромеханика. – 2005. – Т.12, №4. – С. 669–684.
- Некрасов Б.В.* Основы общей химии. В 2т. М.: Химия, 1973. – Т.2. – 688 с.
- Немилов С.В.* Оптическое материаловедение: оптические стекла. – Санкт-Петербург: СПбГУ ИТМО. – 2011. – 175 с.
- Никольский А.Б., Суворов А.В.* Химия: учебник для вузов. – СПб.: Химиздат, 2001. – 512 с.
- Никонова И.Н.* О взаимодействии борного ангидрида с фторидами бария, натрия и калия // Ж. неорганической химии. – 1967. – Т. XII, №6. – С. 1662–1672.
- Палкин А.П.* Об эволюции диаграмм состояния тройных взаимных систем в отсутствие воды // Изв. Сектора физ.-хим. анализа. – 1949. – Т.17. – С. 228–253.
- Полевой А.С.* Разделение и использование стабильных изотопов бора // Итоги науки и техники. Серия: Радиохимия. Ядерная технология. – М.: ВИНТИ, 1990. – С. 192.
- Попов П.А., Моисеев Н.В., Кох А.Е., Кох К.А.* Теплопроводность и теплоемкость монокристаллов α - и β -BaB₂O₄ // Неорганические материалы. – 2011. – Т. 47, № 2. – С. 205 – 209.
- Радищев В.П.* Многокомпонентные системы. ИОНХ АН СССР. Изд-во ВИНТИ, 1973. – 502 с.
- Раков Э.Г., Тесленко В.В.* // Пирогидролиз неорганических фторидов. М.: Энергоатомиздат, 1987. – 152 с.
- Расцветаева Р.К., Пушаровский 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.
- Рашкович Л.Н.* Как растут кристаллы в растворе // Соросовский образовательный журнал. – 1996. – №3. – С. 95–103.
- Селевич А.Ф., Вербель Е.Е.* О фазовых переходах метабората бария // Актуальные вопросы современной химии / Тезисы докл. 2 республиканской конференции молодых ученых и специалистов. – Минск, 1991. – С. 33–34.

- Сиротин Ю.И., Шаскольская М.П. Основы кристаллофизики. М.: Наука, 1975. – 680 с.*
- Словарь-справочник по физико-химическому анализу / Сост. И.К. Гаркушин, М.А. Истомова. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2012. – 237 с.*
- Солодовников С. Ф. Основы кристаллохимии: Учебн. пособие / Новосиб. гос. ун-т. Новосибирск, 2012. – 223 с.*
- Сорокина Н.И. Закономерные связи состав-структура-свойства в кристаллах семейства титанил-фосфата калия, установленные методами прецизионного рентгеноструктурного анализа: автореф. дис. ...д-ра хим.наук. / Н.И. Сорокина; Институт кристаллографии РАН. – Москва, 2006. – 46 с.*
- Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей / Под ред. Воскресенской Н.К. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1961. Т.2.*
- Сухоруков А.П. Нелинейные волновые взаимодействия в оптике и радиофизике. – М.: Наука, 1988. – 232 с.*
- Тимофеева В.А. Физико-химические и методические основы поиска новых технических кристаллов. М.: ИК АН, 1990. – 498 с.*
- Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Лапин В.В., Курцева Н.Н. Диаграммы состояния силикатных систем. Т.1. Л.: Наука, 1969. – 824 с.*
- Трунин А.С., Петров Д.Г. Визуально-политермичный метод. – Деп. Рукопись №5584-78. Куйбышевский авиационный институт, 1977.*
- Тюриков В.И., Цветков Е.Г., Храненко Г.Г. К вопросу о фазовых соотношениях в системе ВаО–В₂О₃-Na₂О при выращивании кристаллов метабората бария // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2002. – №6. – С. 25–30.*
- Урусов В.С. Теория изоморфной смесимости. Наука, 1977. – 251 с.*
- Урусов В.С., Еремин Н.Н. Кристаллохимия: учебник. М.: Издательство Московского университета, 2010. – 256 с.*
- Угай Я.А. Общая химия. – М.: Высшая школа, 1989. – 464 с.*
- Химическая энциклопедия: В 5 т./ Гл. ред. Кнунянц И. Л. – М.: Советская энциклопедия, 1988. – Т.1. – 623 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.* Морфологическая устойчивость фронта кристаллизации бинарных твердых растворов вблизи точек минимумов и максимумов на кривых ликвидуса. // Неорг. матер. – 2001. – Т.37, № 1. – С. 95–103.
- 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. – 2002а. – 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. – 2002б. – Т.47, №7. – С. 1150–1158.
- Федоров П.П., Кох А.Е., Кононова Н.Г., Беккер Т.Б.* Методика изучения фазовых равновесий в солевых системах на примере системы Na₂O–BaO–B₂O₃. Тезисы докладов IX Международного Курнаковского совещания по физико-химическому анализу. Пермь, 2010. – С. 252.
- Фурманова Н.Г., Максимов Б.А., Молчанов В.Н., Кох А.Е., Кононова Н.Г., Федоров П.П.* Кристаллическая структура нового бората бария Ba₅(BO₃)₂(B₂O₅) // Кристаллография. – 2006. – Т.51, №2. – С. 248–253.
- Цернике Ф., Мидвинтер Дж.* Прикладная нелинейная оптика: Пер. с англ. – М.: Мир, 1976. – 261 с.
- Чабак А.Ф., Полевой А.С.* Изотопы в реакторостроении. В сборнике «Изотопы» под ред. В.Ю. Баранова. Т. II. М.: Физматлит, 2005. С. 192–232.
- Черепяхин А.В.* Получение, оптические и нелинейно-оптические свойства α , β -SrB₄O₇ и δ -BiB₃O₆: дисс. ... канд. физ.-мат. наук / А.В. Черепяхин; Институт физики им. Л.В. Киренского. – Красноярск, 2011. – 141 с.
- Чернявская Э.Г., Ананьева Г.В.* О структуре смешанных кристаллов на основе CaF₂, SrF₂, BaF₂ // ФТТ. – 1966. – Т.8, № 1. – С. 216–219.
- Шварцман Г.И.* Выращивание и монодоменизация кристаллов КТР // Доклады ТУСУРа. – №2(24). – С. 112–115.
- Шен И.Р.* Принципы нелинейной оптики: Пер. с англ. – М.: Наука, 1989. – 560 с.
- Шаскольская М.П.* Кристаллография. Учебник для вузов / М. П. Шаскольская. – М.: Высшая школа, 1976. – 391 с.

Шубников А.В. Основы оптической кристаллографии. М., Изд. АН СССР, 1958. – 205 с.
Якубович О.В., Ямнова Н.А., Щедрин Б.М., Симонов М.А., Белов Н.В. Кристаллическая структура Mg-курчатовита $\text{CaMg}[\text{B}_2\text{O}_5]$ // ДАН СССР. – 1976. – Т. 228, №4. – С. 842–845.

Abraham A. and Pryce M. H. L. Theory of the nuclear hyperfine structure of paramagnetic resonance spectra in crystals // Proc. R. Soc. London, Ser. A – 1951. – V. 205. – P. 135–153.

Abrahams S.C., Marsh P. Defect structure dependence on composition in lithium niobate // Acta Cryst. B. – 1986. – V.42, №1. – P. 61–68.

Alekel T., Keszler D.A. The pyroborate fluoride $\text{Ba}_5(\text{B}_2\text{O}_5)_2\text{F}_2$ // J. Solid State Chem. – 1993. – V.106. – P. 310–316.

Alkorta I., Elguero J. // Fluorine-fluorine interactions: NMR and AIM analysis. // Struct. Chem. – 2004. – V.15. – P. 117–120.

Amsterdam Density Functional (ADF) program, release 2012.02. – Netherlands: Vrije Universteit, 2012.

Antic-Fidancev E., Corbel G., Mercier N., Leblanc M. // Evidence of anionic disorder in fluoride borate $\text{Eu}_3(\text{BO}_3)_2\text{F}_3$ from Eu^{3+} luminescence: Comparison with fluoride carbonate $\text{Ba}_2\text{Eu}(\text{CO}_3)_2\text{F}_3$ // J. Solid State Chem. – 2000. – V. 153. – P. 270–274.

Antsygin V.D., Dashevsky O.Y., Solntsev V.P., Mashkovtsev R.I., Tsvetkov E.G. Origin of defects in nonlinear BBO crystals. Proc. SPIE 4751. – 2002. – P. 247–251.

Antsygin V.D., Mamrashev A.A., Nikolaev N.A., Potaturkin O.I., Bekker T.B., Solntsev V.P. Optical properties of borate crystals in terahertz region // Opt. Commun. – 2013. – V.309. – P. 333–337.

Ashmore J.P., Petch H.E. Hydrogen positions in potassium pentaborate tetrahydrate as determined by neutron diffraction // Canadian Journal of Chemistry. – 1970. – V.48. – P. 1091–1097.

Basting D., Marowski G. (Editors), *Excimer Laser Technology*, Springer, Berlin (2004).

Bader R.F.W. Atoms in Molecules: a Quantum Theory. – UK, Oxford: Clarendon Press, 1990.

Becke A.D. // Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior // Phys. Rev. A. – 1988. – V. 38, № 6. – P. 3098–3100.

Becker P., Coppens P. Extinction within the limit of validity of the Darwin transfer equations. I. General formalism for primary and secondary extinction and their application to the spherical crystals. // Acta Crystallogr. – 1974. – V. A30. – P. 129–147.

- 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.
- Bekker* T.B., Kokh A.E., Fedorov P.P. Phase equilibria and beta-BaB₂O₄ crystal growth in the BaB₂O₄-BaF₂ system // *CrystEngComm.* – 2011. – V.13. – pp. 3822–3826.
- Bekker* T.B., P.P.Fedorov, Kokh A.E. The ternary reciprocal system Na, Ba // BO₂, F // *Cryst. Growth Des.* – 2012a. – V. 12, №1. – P. 129–134.
- Bekker* T. B., Rashchenko S. V., Bakakin V. V., Seryotkin Yu. V., Fedorov P.P., Kokh A. E., Stonoga S. Yu. Phase formation in the BaB₂O₄ – BaF₂ – BaO system and new non-centrosymmetric solid-solution series Ba₇(BO₃)_{4-x}F_{2+3x} // *CrystEngComm.* – 2012b. – V.14. – P. 6910–6915.
- Belokoneva* E.L. Borate crystal chemistry in terms of the extended OD theory: topology and symmetry analysis // *Crystallogr. Rev.* 2005. – V.11, №3. – P. 151–198.
- Bergman* J.G., Ashkin A., Ballman A.A., Dziedzic J.M., Levinstein H.J., Smith R.G. Curie temperature, birefringence, and phase-matching temperature variations in LiNbO₃ as a function of melt stoichiometry // *Appl.Phys.Lett.* – 1968. – V.12, №3. – P. 92–94.
- Bierlein* J.D., Vanherzeele H., Ballman A.A. Linear and nonlinear optical properties of flux-grown KTiOAsO₄ // *Appl. Phys. Lett.* – 1989. – V.54. – P.783–785.
- Blatov* V.A. Crystal structures of inorganic oxoacid salts perceived as cation arrays: a periodic-graph approach // *Struct. Bond.* – 2011. – V.138. – P. 31–66.
- Blasse* G., Dirksen G.J., Meijerink A. The luminescence of ytterbium (II) in strontium tetraborate // *Chem. Phys. Letters.* – 1990. – V.167. – P. 41–44.
- Block* S., Perloff A. The crystal structure of barium tetraborate, BaO·B₂O₃ // *Acta Crystallogr.* – 1965. – V.19, №3. – P. 297–300.
- Borisov* S.V. Comparative crystal chemistry of heavy metal fluorides and complex niobates and tantalates in terms of a new crystalline state concept // *J. Struct. Chem.* – 1996. – V.37. – P. 773–779.
- BORON: Mineralogy, petrology and geochemistry. Mineralogical society of America. 1996. V.33. 892 p.

- Boyd G.D., Miller R.C., Nassau K., Bond W.L. and Savage A. LiNbO₃: an efficient phase matchable nonlinear optical material // *Appl. Phys. Lett.* – V. 5. – №11. – P. 234–236.
- O'Brien M. C. M. The structure of the colour centres in smoky quartz // *Proc. Roy. Soc. London. Ser. A.* – 1955. – V. 231. – P. 404–414.
- Brovkin A.A., Nikishova L.V. // The crystal structure of α -Mg₂BO₃F and the isomorphic substitution (3F)³⁻ \leftrightarrow (BO₃)³⁻ // *Sov. Phys. Crystallogr.* – 1975. – 20. – P. 452–455.
- Brown I.D. The bond valence method: an empirical approach to chemical and bonding / Eds. O'Keeffe M., Navrotsky A. // *Structure and Bonding in Crystals II.* New York: Academic Press. 1981.
- Bums P.C, Grice J.D., Hawthorne F.C. Borate Minerals. I, Polyhedral clusters and fundamental building blocks // *Canad. Miner.* – 1995. – V.33. – P. 1131–1151.
- Calvo C., Faggiani R., Krishnamachari N. The crystal structure of Sr_{9.402}Na_{0.209}(PO₄)₅B_{0.996}O₂ – a deviant apatite // *Acta Crystallogr.* – 1975. – V. B31. – P. 603–605.
- Carrillo Romo F., Goutaudier C., Guyot Y., Cohen-Adad M. Th., Boulon G., Lebbou K., Yoshikawa A., Fukuda T. // *Optical Materials.* – 2001. – V.16. – P. 199–206.
- Chen C.T., Wu B.C., Jiang A.D., You G.M. A new ultra-violet SHG crystal: β -BaB₂O₄ // *Sci. Sin. B.* – 1985. – V.28. – P.235–243.
- Chen C.T., Wu Y.C., Jiang A.D., Wu B.C., You G., Li R.K., Lin S.J. New nonlinear optical crystal LiB₃O₅ // *J. Opt.Soc. Am. B.* – 1989a. – V.6, №4. – P.616–621.
- Chen C.T., Wu Y., Li R. The anionic group theory of the non-linear optical effect and its applications in the development of new high-quality NLO crystals in the borate series // *Int. Rev. Phys. Chem.* – 1989b. – V. 8, №1. – P. 65–91.
- Chen C.T., Wang Y.B., Xia Y.N., Wu B.C., Tang D.Y., Wu K.C., Zeng W.R., Yu L.H. New development of nonlinear optical crystals for the ultraviolet region with molecular engineering approach // *J. App. Phys.* – 1995a. – V.77, № 6. – P. 2268–2272.
- 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 Sr₂Be₂B₂O₇ // *Nature.* – 1995b. – V.373. – P. 322–324.
- Chen C., Wu B., Mei L., Huang X., Wu Q., Wang Y. Crystal structure of KBe₂BO₃F₂ // *Zeitschrift fur Kristallographie – New Crystal Structures.* – 1995c. – V. 210. – P. 93–95.
- Chen C.T., Ye N., Wu B.C., Zeng W.L., Chen Q., Zang Y.D. Proceedings of International Symposium on Laser and Nonlinear Optical Materials, November 3-5., 1997, Singapore.

- Chen C.T., Bai L., Wang Z.Z., Li R.K. Development of new NLO crystals for UV and IR applications // *J. Cryst. Growth.* – 2006. – V.292. – P. 169–178.
- Chen G.J., Wu Y.C., Fu P.Z. Crystal growth of CsB₃O₅ from NaF flux // *Chin. J. Struct. Chem.* – 2007. – V.26, № 9. – P. 1047–1052.
- Chen C.T., Luo S.Y., Wang X.Y., Wen X.H., Wu H.X., Zhang X., Xu Z.Y. Deep UV nonlinear optical crystal: RbBe₂(BO₃)F₂ // *J. Opt. Soc. Am. B.* –2009. – V.26, №8. – P. 1519–1525.
- 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. – 387p.
- Chen T.B., Guo X.B., Zhen Y., Lin J.J. Flux growth of large size β -BaB₂O₄ crystals using KF as solvent // *J. Synth. Cryst.* – 1997. – V. 26, №1. – P. 44–46.
- Chen Wei, Jiang A., Wang G. Growth of high-quality and large-sized β -BaB₂O₄ crystal // *J. Cryst. Growth.* – 2003. – V. 256. – P. 383–386.
- 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.
- 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.
- Cook W.R., Jaffe H. The crystallographic, elastic, and piezoelectric properties of ammonium pentaborate and potassium pentaborate (KB₅) // *Acta Crystallogr.* – 1957. –V.10, №11. – P. 705–707.
- Corbel G., Retoux R., Leblanc M. // *Ab initio* structure determination of new rare earth fluoride borates Ln₃(BO₃)₂F₃ (Ln = Sm, Eu, and Gd) // *J. Solid State Chem.* – 1998. – 139. – P. 52–56.
- Crepisson C., Blanchard M., Bureau H., Sanloup C., Withers A. C. et al. Clumped Fluoride-hydroxyl defects in forsterite: Implications for the upper-mantle // *Earth. Planet. Sci. Lett.* – 2014. – V. 390. – P. 287–295.
- Dewey C.F., Cook W.R., Hodson R.T., Wynne J.J. Frequency doubling in KB₃O₅·4H₂O and NH₄B₃O₅·4H₂O // *Appl. Phys. Lett.* – 1975. – V.26. – P. 714–716.

- Dornberger-Schiff K.* Geometrical properties of MDO polytypes and procedures for their derivation. I. General concept and applications to polytype families consisting of OD layers all of the same kind // *Acta Crystallogr.* – 1982. – A 38. – P. 483–491.
- Drews T., Supel J., Hagenbach A., Seppelt K.* // Solid state molecular structures of transition metal hexafluorides // *Inorg. Chem.* – 2006. – V.45. – P. 3782–3788.
- Eckardt R., Masuda H., Fan X.Y., Byer R.L.* Absolute and relative nonlinear optical coefficients of KDP, KD*P, BaB₂O₄, LiIO₃, MgO:LiNbO₃, and KTP measured by phase-matched second harmonic generation // *IEEE. J.Quantum Electron.* – 1990. – V.26. – P.992.
- Effenberger H., Lengauer C.L., Parthe E.* Trigonal B₂O₃ with higher space-group symmetry: results and reevaluation // *Monatsh. Chem.* – 2001. – V.132. – P.1515–1517.
- Eimerl D.* Electro-optic, linear, and nonlinear optical properties of KDP and its isomorphs // *Ferroelectric.* – 1987. – V. 72. – P. 95–139.
- Eimerl D., Davis L., Velsko S., Graham E.K., Zalkin A.* Optical, mechanical, and thermal properties of barium borate // *J. Appl. Phys.* – 1987. – V.62, №5 – P. 1968–1983.
- Estacio DE., Sailor's., Nakazato T., Furukawa Y., Sarukawa N., Cadatal M., Pham M., Ponceca C., Mizuseki H., Kawazoe Y.* Birefringence of β -BaB₂O₄ crystal in the terahertz region for parametric device design // *Appl. Phys. Letters.* – 2008. – V.92. – 091116.
- Fang J.H., Mewnham R.E.* The crystal structure of sinhalite // *Miner. Mag.* – 1965. – №3. – P. 196–199.
- Farrugia L. J.* WinGX suite for single crystal small molecule crystallography // *J. Appl. Cryst.* – 1999. – V.32. – P. 837–838.
- Fedorov P.P.* Heterovalent isomorphism and solid solutions with a variable number of ions in the unit cell // *Russ. J. Inorg. Chem.* – 2000. – V.45. Suppl. 3. – P. S268–S291.
- Fedorov P.P., Kokh A.E., Kononova N.G., Bekker T.B.* Investigation of phase equilibria and growth of BBO (β -BaB₂O₄) in BaO-B₂O₃-Na₂O ternary system // *J. Cryst. Growth.* – 2008. – V. 310, № 7-9. – P. 1943–1949.
- 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.
- Freyhardt C.C., Wiebcke M., Felsche J.* The monoclinic and cubic phases of metaboric acid (precise redeterminations) // *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* – 2000. – V. 56. – P. 276–278.
- Filatov S.K., Bubnova R.S.* Borate crystal chemistry // *Phys. Chem. Glasses.* – 2000. – V.41, №5. – P.216–224.

- Foulon G., Ferriol M., Brenier A., Cohen-Adad M.Th., Boulon G.* Laser-heated pedestal growth and optical properties of Yb³⁺-doped LiNbO₃ single crystal fibers // *Chem. Phys. Lett.* – 1995. – V. 245. – P.555–560.
- Fowler W.B.* Physics of Color Centers, Academic Press, New York, 1968, chapters 2 and 4.
- Fröhlich R.* Crystal structure of the low-temperature form of BaB₂O₄ // *Z. Kristallogr.* – 1984. – Bd. 168. – S.109–112.
- Furetta C.* Handbook of thermoluminescence. World Scientific. – 2003. – 461 p.
- Galuskina I.O., Kadiyski M., Armbruster T. Galuskin E.V., Pertsev N.N., Dzierzanowski P., Wrzalik R.* // A new natural phase in the system Mg₂SiO₄–Mg₂BO₃F–Mg₂BO₃(OH): composition, paragenesis and structure of OH-dominant pertsevite // *Eur. J. Mineral.* – 2008. – 20. – P. 951–958.
- Gao Y., Shi C.* Electron Transfer between Eu³⁺ and Tb³⁺ in BaB₄O₇ Matrix // *J. Solid State Chem.* – 1996. – V.122. – P. 436–438.
- Gajhede M., Larsen S., Rettrup S.* Electron density of orthoboric acid determined by X-ray diffraction at 105 K and *ab initio* calculations // *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* – 1986. – V. 42. – P. 545–552.
- Geusic J.E., Levinstein H.J., Rubin J.J., Singh S. and Van Uitert L.G.* The nonlinear optical properties of Ba₂NaNb₅O₁₅ // *Appl. Phys. Lett.* – 1967. – V.11, №9. – P. 269–271.
- Giordmaine J.A.* Mixing of light beams in crystals // *Phys. Rev. Lett.* – 1962. – V. 8. – P. 19–20.
- Gmelin Hadbuch der Anorgabischen Chemie*, 1975. P.59.
- Gravereau P., Es-Sakhi B., Fouassier C.* // La₃(SiO₄)₂Cl: a new structural type of rare-earth chloroorthosilicate // *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* – 1988. – V. 44. – P. 1884.
- Gryzlova E.S., Kozyreva N.A.* Interpretation of phase diagrams of ternary reciprocal systems by complete conversion points // *J. Phase Equilib.* – 2001. – V.22, №5. – P. 539–543.
- Gualtieri D.M. and Chai B.H.T.* Growth of β-barium borate from NaCl-Na₂O solutions // *J. Cryst. Growth.* – 1989. – V. 97. – P. 613–616.
- Guo G.-C., Cheng W.-D., Chen J.-T., Zhuang H. H., Huang J. S., Zhang Q. E.* Monoclinic Mg₂B₂O₅ // *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* – 1995. – V.51. – P. 2469–2471.

- Haberer A., Huppertz H.* // High-pressure synthesis, crystal structure, and structural relationship of the first ytterbium fluoride borate $\text{Yb}_5(\text{BO}_3)_2\text{F}_9$ // *J. Solid State Chem.* – 2009. – V. 182. – P. 888–895.
- Haberer A., Kaindl R., Huppertz H.* // The first praseodymium fluoride borate $\text{Pr}_4\text{B}_3\text{O}_{10}\text{F}$ – high-pressure synthesis and characterization // *Solid State Sci.* – 2010. – V. 12. – P. 515–521.
- Hawthorne F.C., Burnce P.C., Grice J.D.* The crystal chemistry of boron // *Rev. Miner.* – 1996. – V.33. – P.41–116.
- He L., Wang Y., Sun W.* Luminescence properties of $\text{BaB}_8\text{O}_{13}:\text{Eu}$ under UV and VUV excitation // *J. Rare Earth.* – 2009. – V.27, №3. – P.385–389.
- Henderson B., Imbusch G.F.* Optical spectroscopy of Inorganic Solids. Clarendon, 1989.
- Hong W., Halliburton L.E., Stevens K.T., Perlov D., Catella G.C., Route R.K., Feigelson R.S.* Electron paramagnetic resonance study of electron and hole traps in beta- BaB_2O_4 crystals // *J. Appl. Phys.* – 2003. – V.94, №4. – P. 2510–2515.
- Hong W., Perlov D., Halliburton L.E.* Electron paramagnetic resonance study of Ag^0 atoms and Ag^{2+} ions in $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ nonlinear optical crystals // *J.Phys. D: Appl. Phys.* – 2003. – V.36. – P.2605–2611.
- Hong W., Halliburton L.E., Perlov D., Stevens K.T., Route R.K., Feigelson R.S.* Observation of paramagnetic point defects in BBO ($\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$) crystals // *Opt. Mater.* – 2004. – V.26, №4. – P. 437–441
- Hu Z.G., Mori Y., Higashiyama T., Yap Y.K., Kagebayashi Y., Sasaki T.* A new nonlinear optical crystal // *Proc. SPIE.* – 1998. – 3556. – P. 156–161.
- Hu Z.G., Higashiyama T., Yoshimura M., Mori Y., Sasaki T.* Redetermination of the crystal structure of dipotassium dialuminum borate, $\text{K}_2\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$, a new non-linear optical material // *Zeitschrift fur Kristallographie-New Crystal Structures.* – 1999. – V.214. – P. 433–434.
- Hu Z.G., Yoshimura M., Mori Y., Sasaki T.* Design and growth of new NLO crystals for UV light generation // *J. Cryst. Growth.* – 2005. – V.275. – P. 232–239.
- Hu Z.G., Yue Y.C., Zhao Y.* Large LBO crystal growth along near phase-matching angle direction. Abstract of the 16th International Conference on crystal Growth (ICCG 16), 2010, Beijing, China.
- Hu Z.G., Yue Y.C., Chen X.A., Yao J.Y., Wang J.N., Lin Z.S.* Growth and structure redetermination of a nonlinear BaAlBO_3F crystal // *Solid State Sci.* – 2011. – V.13. – P. 232–239.
- Huang Q.-Z. and Liang J.K.* // *Acta Phys. Sin.* – 1981. – V.30. – P.559 (in Chinese).

- Huang Q.-Z.* and *Liang J.K.* Studies of flux systems for the single crystal growth of β -BaB₂O₄ // *J. Cryst. Growth.* – 1989. –V.97. – P. 720–724.
- Huang H.*, *Chen C.T.*, *Chen C.*, *Wang X.*, *Zhu Y.*, *Wang G.*, *Zhang X.*, *Wang L.*, and *Yao J.* Ultraviolet nonlinear optical crystal: CsBe₂BO₃F₂ // *J. Opt. Soc. Am. B.* – 2011. – V.28 – P. 2186–2196.
- Huang X.*, *Zhao Y.*, *Lu K.*, *Tang D.* Density, surface tension and viscosity of BaB₂O₄ melt // *J. Cryst. Growth.* – 1996. –V.165. – P.413–417.
- Hübner K.H.* Über die borate 2BaO·5B₂O₃, Tief- BaO·B₂O₃, 2BaO·B₂O₃ und 4BaO·B₂O₃ // *Neues Jahrbuch für Mineralogie Monatsh.* 1969. – S. 335–343.
- Hübner K.H.* // *Neues Jahrbuch für Mineralogie.* AB.112. № 2. S. 150.
- Hyman A.*, *Perloff A.*, *Mauer F.*, *Block S.* The crystal structure of sodium tetraborate // *Acta Crystallogr.* – 1967. –V.22, №6. – P. 815–821.
- Imoto S.*, *Kimura S.*, *Anzai Y.*, *Kuwano Y.* Physical properties of the BaB₂O₄ melt // *J. Cryst. Growth.* – 1994. – V.135. – P. 279–284.
- Ingrin J.*, *Kovács I.*, *Deloule E.*, *Balan E.*, *Blanchard M.*, *S. Kohn*, *Hermann J.* Identification of hydrogen defects linked to boron substitution in synthetic forsterite and natural olivine // *Am. Mineral.* – 2014. – V.99. – P. 2138–2141.
- Isaenko L.*, *Vasilyeva I.*, *Merkulov A.*, *Tomilenko A.*, *Bogdanova I.*, *Malakhov V.*, *Drebushak V.* CsLiB₆O₁₀ crystals with Cs deficit: structure and properties // *J. Cryst. Growth.* – 2005. – V. 282. – P. 407–413.
- Ito K.*, *Marumo F.*, *Ohgaki M.*, *Tanaka K.* Structure refinement of beta-BaB₂O₄ // *Research Lab. on Eng. Materials: Tokyo Institute of Technology Report.* 1990 – V. 15. – P. 1–11.
- 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.
- Jänecke E.* // *Z. Phys. Chem.*, 1908. Bd. 64, 343. S.1.5.
- Jänecke E.* // *Z. Phys.Chem.* 1912. Bd. 80. S.1.
- Jänecke E.* // *Z. Phys.Chem.* 1913. Bd. 82. S.24.
- Ji Y.*, *Liang J.*, *Xie S.*, *Zhu N.*, *Li Y.* Structure of 2CaO·B₂O₃ // *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* – 1993. – V.49. – P. 78–79.
- 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.
- Kagebayashi Y.*, *Mori Y.*, *Sasaki T.* Crystal growth of cesium triborate, CsB₃O₅ by Kyropoulos technique // *Bull. Mater. Sci.* – V.22, №6. – P. 971–973.

- Kaplun A.B., Meshalkin A.B.* Phase equilibria in the binary systems $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ and $\text{Cs}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ // *J. Cryst. Growth.* – 2000. – V.209. – P. 890–894.
- Kato K.* Second-harmonic generation to 2048 Å in $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ // *IEEE J. Quantum Electron.* – 1986. – V. 22, №7. – P. 1013–1014.
- Kazmierczak K., Höpfe H.A.* Synthesis, crystal structure and optical spectra of europium borate fluoride $\text{Eu}_5(\text{BO}_3)_3\text{F}$ // *European J. Inorganic Chem.* – 2010. – V.18. – P. 2678-2681.
- Kent A. J. & Rossman G. R.* Hydrogen, lithium and boron in mantle-derived olivine: The role of coupled substitutions // *Am. Mineral.* – 2002. – V.87. – P. 1432–1436.
- Keszler D. A., Akella A., Schaffers K.I., Alekel T. A.* New borate structures for NLO applications. *Materials Research Society Symposia Proceedings*, 1994, 15–22.
- Khamaganova T.N., Trunov V.K., Dzhurinskii B.F.* The crystal structure of calcium samarium oxide borate $\text{Ca}_8\text{Sm}_2\text{O}_2(\text{BO}_3)_6$ // *Russ. J. Inorg. Chem.* – 1991. – V.36. – P. 484–485.
- Kimura H., Feigelson R.S.* Phase formation of BaB_2O_4 from melts in graphite crucible // *J. Alloys Compd.* – 1996. – V. 234, №2. – P. 187–192.
- Kleinman D.A.* Nonlinear dielectric polarization in optical media // *Phys. Rev.* – 1962. – V. 126, №6. – P.1977–1979.
- 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.E., Popov V.N., Bekker T.B., Kononova N.G., Kokh K.A., Mokrushnikov P.V.* Melt-solution BBO crystal growth under change of the heat field symmetry and its rotation // *J. Cryst. Growth.* – 2005. – V. 275, № 1–2. – P. e669–e674.
- Kokh A.E., Kononova N.G., Mennerat G., Villeval Ph., Durst S., Lupinski D., Vlezko V.A., Kokh K.A.* Growth of high quality large size LBO crystals for high energy second harmonic generation // *J. Cryst. Growth.* – 2010. – V.312. – P.1774–1778.
- Kokh A.E., Bekker T.B., Vlezko V.A., Kokh K.A.* Development of the $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ crystal growth technique in the heat field of three-fold axis symmetry // *J. Cryst. Growth.* – 2011. – V. 318, № 1. – P. 602–605.

- Kokh A., Vlezko V., Kokh K., Kononova N., Villeval Ph., Lupinski D.* Dynamic control over the heat field during LBO crystal growth by high temperature solution method // *J. Cryst. Growth.* – 2012. – V.360. – P.158–161.
- Kokh K., Kokh A.* Czochralski growth of α -BBO crystals under azimuthally anisotropic heating // *J. Cryst. Growth.* – 2011. – V.317. – P.1–3.
- König H., Hoppe R.* Zur Kenntnis von Na_3BO_3 // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1977. – Bd 434, №4. – S. 225–232.
- König H., Hoppe R.* On borates of the alkaline metals. II. On the knowledge of LiB_3O_5 // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1979. – Bd 449, №2. – S. 91–101.
- König H., Hoppe R., Jansen M.* Über borate der alkalimetelle. III Zur Kenntnis von $\text{Na}_4\text{B}_2\text{O}_5$ // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1977. – Bd 434, №4. – P. 225–232.
- Kovacs L., Lengyel K., Peter A., Polgar K., Beran A.* IR absorption spectroscopy of water in $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ crystals // *Opt. Mater.* – V.24. – P. 457–463.
- Kouta H., Kuwano Y., Ito K., Marumo F.* β - BaB_2O_4 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.
- Krogh-Moe J.* The crystal structure of the high-temperature modification of potassium diborate, $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ // *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* – 1972. – V. 28. – P.3089–3093.
- Krogh-Moe J.* Refinement of the crystal structure of cesium triborate, $\text{Cs}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ // *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* – 1974a. – V. 30. – P. 1178–1180.
- Krogh-Moe J.* The crystal structure of sodium diborate $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ // *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* – 1974b. – V. 30. – P. 578–582.
- Krogh-Moe J.* The crystal structure of a sodium triborate, α - $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ // *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* – 1974c. – V. B30. – P. 747–752.
- Krogh-Moe J., Ihara M.* On the crystal structure of barium tetraborate, $\text{BaO} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ // *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* – 1969. – V.B25 – P. 2153–2154.
- Kurtz, S.K. and Perry J.T.* A powder technique for the evaluation of nonlinear optical materials // *J. Appl. Phys. Lett.* – 1968. – V.5, №11. – P. 234–236.
- Lager G.A., Armbruster T., Rotella F.J., Rossman G.R.* OH substitution in garnets: X-ray and neutron diffraction, infrared, and geometric-modeling studies // *Am. Mineral.* – 1989. – V.74. – P. 840–851.

- Le Henaff C., Hansen N. K., Protas J., Marnier, G.* Electron Density Distribution in LiB_3O_5 at 293 K // *Acta Crystallographica Section B.* – 1997. – V.6. – P. 870–879.
- 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.
- Van Lenthe E., Baerends E.J.* // Optimized Slater-type basis sets for the elements 1-118 // *J. Comput. Chem.* – 2003. – V. 24, №9. – P. 1142–1156.
- Lejaeghere K., Van Speybroeck V., Van Oost G., Cottenier S.* Error Estimates for Solid-State Density-Functional Theory Predictions: An Overview by Means of the Ground-State Elemental Crystals // *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* – 2014. – V. 39. – P. 1–24.
- 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 $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ and $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ doped with Sc^{3+} and Ga^{3+} // *J. Cryst. Growth.* – 2005. – V.281, №2–4. – P. 587–591.
- Levin E.M., McMurdie H.F.* The system $\text{BaO-B}_2\text{O}_3$ // *J. Res. Nat. Bur. Stand.* – 1949. – V.42, №2. – P. 131–138.
- Levin E.M., Ugrinic G.M.* The system barium oxide-boric oxide-silica // *J. Res. Nat. Bur. Stand.* – 1953. – V.51, №2. – P. 37–56.
- Levin E.M., McMurdie H.F., Robbins C.R.* Phase Diagrams for Ceramists. NBS, Washington, 1964.
- Li R.K., Chen P.* Cation coordination control of anionic group alignment to maximize SHG effects in the BaMBO_3F ($\text{M}=\text{Zn}, \text{Mg}$) series // *Inorg. Chem.* – 2010. – V.49. – P. 1561–1565.
- Li X.Z., Chen X.L., Jian J.K., Wu L., Xu Y.P. and Cao Y.G.* Phase relations in the $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-BaO-B}_2\text{O}_3$ system // *J. Alloys Compd.* – 2004. – V.365. – P. 277–280.
- Li Z.H., Wu Y.C., Fu P.Z., Wang Z.Z. and Chen C.T.* Crystal growth, optical properties measurement, and theoretical calculation of BPO_4 // *Chem. Mater.* – 2004. – V.16, №15. – P. 2906–2908.
- Liebertz J., Stahr S.* Zur tieftemperaturephase von BaB_2O_4 // *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 $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ crystals // *Phys. Rev. B* – 1999. – V.60, №19. – P.13380–13389.

- Lin Z.X., Xu L.F., Li R.K., Wang Z.Z., Chen C.T., Lee M.-H., Wang E. G., Wang D.S. Ab initio study of the hygroscopic properties of borate crystals // Phys. Rev. B – 2004. – V.70. – P. 233104-1–233104-4.*
- Liu X., He X., Xu J., Zhou G., Zhou S., Li S. The study on properties of Sr²⁺-doped α -BBO crystal // J. Cryst. Growth. – 2004. – V.260. – P. 486–489.*
- Liu J. and Zhang X.C. Birefringence and absorption coefficients of alpha barium borate in terahertz range // J. Appl. Phys. – 2009. – V.106. – 023107.*
- 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 betaborate single crystals // J. Cryst. Growth. – 1996. – V.162. – P. 89–94.*
- Lu S., Ho M., Huang J. Crystal structure of the low temperature form of barium borate Ba₃(B₃O₆)₂ // Acta. Phys. Sin. –1982. – V.31. – P. 948–955.*
- Maker P. D., Terhune R.W., Nisenoff M., Savage CM. Effects of dispersion and focusing on the production of optical harmonics // Phys. Rev. Lett. – 1962. –V. 8, №1. – P. 21–22.*
- Marezio M., Plettinger H.A., Zachariasen W.H. The bond length in the sodium metaborate structure // Acta Crystallogr. – 1963. – V. B16, № 7. – P. 594–595.*
- Martinez-Ripoll M., Martinez-Carrera S., Garcia-Blanco S. Crystal structure of copper metaborate, CuB₂O₄ // Acta Crystallogr. – 1971. – V. B27. – P. 677–681.*
- Massey G.A., Jones M.D., Johnson J. Generation of pulse burst at 218.8 nm by intracavity modulation of an Nd: YAG laser // IEEE J. Quant. Electron. – 1978. – V.14, №3. – P. 527–532.*
- Mei L.F., He C.Z., Chen C.T. Flux growth of KBe₂BO₃F₂ // J. Cryst. Growth. – V. 132(3-4). – P. 609–610.*
- Mei L.F., Huang X., Wang Y.B., Wu Q., Wu B.C., Chen C.T. Crystal structure of KBe₂BO₃F₂ // Z. Kristallogr. – 1995. – V. 210. – P. 93–95.*
- McMillen C. D., Stritzinger J.T., Kolis J.W. Two Novel Acentric Borate Fluorides: M₃B₆O₁₁F₂ (M = Sr, Ba) // Inorg. Chem. – 2012. – V.51, №7. – P. 3953–3955.*
- Mellor J.W. A Comprehensive Treatise Inorganic and Theoretical Chemistry. Longman, London. – 1927. – 894 p.*
- Meshalkin A.B., Kaplun A.B. Study of phase equilibria in system BaO–B₂O₃ from 32 to 67 mol. % B₂O₃ // J. Cryst. Growth. – 2005. – V. 275, №1-2. – P. e301–e305.*
- Meyerhoffer V. Sitzungsber. Wein. Akad. d. Wiss. 1895. Bd. 104, Abt.11, S. 840.*

- 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.
- Milman* T., *Bouaziz* R. Contribution a l'etude des borates de sodium // *Ann. Chim.* – 1968. – T.3, №4. – P. 311–321.
- Morey* G.W., *Mervin* H.E. Phase equilibrium relationships in binary system, sodium oxide–boric oxide, with some measurements of the optical properties of the glasses // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1936. – V.58, №11. – P. 2248–2254.
- 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.
- Moss* T.S. *Optical Properties of Semiconductors.* Butterworth, London, 1961. – 388 p.
- Muckenheim* W., *Lockai* P., *Burghardt* B., *Basting* D. Attaining the wavelength range 189–1997 nm by frequency mixing in BaB_2O_4 // *Appl. Phys. B.* – V.45. – P. 259–263.
- Muller-Bunz* H., *Schleid* T. // Two fluoride borates of gadolinium: $\text{Gd}_2\text{F}_3[\text{BO}_3]$ and $\text{Gd}_3\text{F}_3[\text{BO}_3]_2$ // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2002. – V. 628. – P. 2750–2756.
- Nelmes* R.J., *Meyer* G.M., *Tibbals* J.E. The crystal structure of tetragonal KH_2PO_4 and KD_2PO_4 as a function of temperature // *J. Phys. C: Sol. St. Phys.* – 1982. – V.15. – P. 59–75.
- Ney* P., *Fontana* M.D., *Maillard* A., *Polgar* K. Assignment of the Raman lines in single crystal barium metaborate (Beta- BaB_2O_4) // *Journal of Physics: Condensed Matter.* – 1998. – V.10. – P. 673–681.
- Nikishova* L.V., *Brovkin* A.A., *Kuz'min* E.A., *Pyatkin* S.L. // Crystal structure of $\beta\text{-Mg}_2\text{BO}_3\text{F}$ // *J. Struct. Chem.* – 1971. – V. 12. – P. 164–165.
- Nikogosyan* D.N. *Nonlinear optical crystals: a complete survey.* New York: Springer, 2005. 419 p.
- Nikolov* I., *Perlov* D., *Livneh* S., *Sanchez* E., *Czechowicz* P., *Kondilenko* V., *Loiacono* D. Growth and morphology of large LiB_3O_5 single crystals // *J. Cryst. Growth.* – 2011. – P. 1–3.
- 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 $\text{BaO-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ 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.

- Nishioka M., Kawamura F., Yoshimura M., Mori Y., Sasaki T.* Growth of high-quality CsLiB₆O₁₀ crystals from materials mixed in aqueous solution // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 2004. – V.43. – P.1073–1075.
- Nishioka M., Kanoh A., Yoshimura M., Mori Y., Sasaki T.* Growth of CsLiB₆O₁₀ crystals with high laser-damage threshold // *J. Cryst. Growth.* – 2005. – V.279. – P.76–81.
- Norrestam R., Nygren M., Bovin J.-O.* Structural investigations of new calcium-rare earth (R) oxyborates with the composition Ca₄RO(BO₃)₃ // *Chem. Mater.* – 1992. – V. 4. – P. 737–743.
- Ogawa H., Waseda Y.* Molecular dynamics study on the liquid structures of BaB₂O₄ just after melting // *J. Cryst. Growth.* – 1993. – V. 128. – P. 945–949.
- Oseledchik Y.S., Osadchuk V.V., Prosvirnin A.L., Selevich A.F.* Growth of high-quality barium metaborate crystals from Na₂O-NaF solution // *J. Cryst. Growth.* – 1993. – V. 131. – P. 199–203.
- Ovanesyan K.L., Petrosyan A.G., Shirinyan G.O.* Solidification behavior of BaB₂O₄ melts // *Cryst. Res. Technol.* – 1989. – V. 24, №9 – P. 859–863.
- Pack M.V., Armstrong D.J., Smith A.V.* Measurement of the $\chi^{(2)}$ tensors of KTiOPO₄, KTiOAsO₄, RbTiOPO₄, and RbTiOAsO₄ crystals // *Appl. Opt.* – 2004. – V. 43, №16. – P. 319–323.
- Paisner J.A., Spaeth M.L., Gerstenberger D.C.* Generation of tunable radiation below 2000 Å by phase-matched sum-frequency mixing in KB5 // *Appl. Phys. Lett.* – 1978. – V.32. – P. 476–478.
- Palik E.D.* Handbook of Optical Constants of Solids, Academic Press, 1985, 190.
- Pei Z., Su Q., Zhang J.* The valence change from RE³⁺ to RE²⁺ (RE = Eu, Sm, Yb) in SrB₄O₇: RE prepared in air and the spectral properties of RE²⁺ // *J. Alloys Compd.* – 1993. – V. 198. – P. 51–53.
- Penin N., Seguin L., Touboul M., Nowogrocki G.* Synthesis and crystal structure of three MM'B₉O₁₅ borates (*M* = Ba, Sr and *M'* = Li; *M* = Ba and *M'* = Na) // *Intern. J. Inorg. Mater.* – 2001. – V.3 – P. 1015–1023.
- Penin N., Touboul M., Nowogrocki G.* Crystal structure of a new form of sodium octaborate β -Na₂B₈O₁₃ // *J. Solid State Chem.* – 2002. – V.168 – P. 316–321.
- Penin N., Touboul M., Nowogrocki G.* New form of the Cs₂O–B₂O₃ phase diagram // *J. Cryst. Growth.* – 2005. – V.178. – P. 671–679.
- Penin N., Touboul M., Nowogrocki G.* Na₆B₁₃O_{22.5}, a new noncentrosymmetric sodium borate // *J. Solid State Chem.* – 2003. – V.256. – P. 334–340.

- Perdew J.P.* // Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas // *Phys. Rev. Sect. B.* – 1986. – V. 33. – P. 8822–8824.
- 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.
- Peters C.R., Milberg M.E.* The refine structure of orthorhombic metaboric acid // *Acta Cryst.* – 1964. – V.17. – P. 229–234.
- Petit M.G., Jaeger M.* Determination des chaleurs de fusion de quelques borates alcalins // *C. R. Acad. Sci.* – 1957. – V. 244, №13. – P.1734.
- Petricek V., Dusek M.* Jana 2000. Structure Determination Software Programs. Institute of Physics. Praha. Czech Republic. 2000.
- Piper T.S., Brown J.P., McClure D.S.* f^d and f^{13d} Configurations in a Crystal Field, and the Spectrum of Yb⁺⁺ in Cubic Crystals // *J. Chem. Phys.* – 1967. – V. 46. – P. 1353–1358.
- Polykova I.G.* Alkali borosilicate systems: phase diagrams and properties of glasses // *Phys. Chem. Glasses.* – 1957. – V. 41, №5. – P. 247–258.
- Rossmann G. R., Aines R. D.* The Hydrous Components in Garnets - Grossular-Hydrogrossular. – 1991. – *Am. Mineral.* – V.76, №7-8. – P. 1153-1164.
- Prewitt C.T., Shannon R.D.* Crystal structure of high-pressure form of B₂O₃ // *Acta Crystallogr.* – *Acta Crystallogr.* – 1968. – V.B24. – P. 869–974.
- Pylneva N.A., Pylneva L.L., Meshalkin A.B., Kosykov V.I., Kaplun A.B.* The growth of nonlinear optical crystals CsB₃O₅ from ternary oxide solutions. The 16th international conference on crystal growth (ICCG16), Beijing, China, August 8–13, 2010.
- Qi H., Chen C.T.* A new UV-nonlinear optical material Ba₂Be₂B₂O₇ // *Chem. Lett.* – 2001. – V.30, №1. – P. 354–356.
- Rao G.H., Liang J.K., Qiao Z.Y., Huang Q.Z.* Optimization of the BaB₂O₄-Na₂B₂O₄ and BaB₂O₄-K₂B₂O₄ binary phase diagrams // *CALPHAD, Compt. Coupling Phase Diagr. Thermochem.* – 1989. –V.13. – P.169–175.
- Riley J.P., Skirrow G.* (Eds.) *Chemical oceanography.* V.4. 2nd ed. 1975. – 363p.
- Robbins C.R., Levin E.M.* Phase transformation in barium tetraborate // *J. Res. NBS.* – 1969. – V.73A, №6. – P.615–620.
- Roth M., Perlov D.* Growth of barium borate crystals from sodium fluoride solutions // *J. Cryst. Growth.* – 1996. – V. 169. – P.734–740.
- Rossmann G. R., Aines R. D.* The Hydrous Components in Garnets - Grossular-Hydrogrossular // *Am. Mineral.* – 1991. –V.76, №7-8. – P. 1153–1164.

- Roussigne Y., Farhi R., Dugautier C., Godard J.* A Raman study of both phases of barium metaborate (BBO) // *Solid State Commun.* – 1992. – V. 82, № 4. – P. 287–293.
- Sabharwal S.C., Sangeeta.* Effect of sodium doping on thermoluminescence and optical properties of barium borate (BaB_2O_4) single-crystals // *J. Cryst. Growth.* – 1998. – V.187. –P. 253–258.
- Sakuma J., Asakawa Y., Imahoko T., Obara M.* Generation of all-solid-state, high-power continuous-wave 213 nm based on sum-frequency mixing in $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ // *Opt. Lett.* – 2004. – V.29. – P.1096–1098.
- Saji T., Hisaminato N., Nishioka M., Yoshimura M., Mori Y., Sasaki T.* Growth of nonlinear optical crystal CsB_3O_5 from self-flux solution // *J. Cryst. Growth.* – 2005. – V. 274. – P. 183–190.
- Sasaki T., Mori Y., Kuroda I., Nakajima S., Yamaguchi K., Watanabe S., Nakai S.* Cesium lithium borate: a new nonlinear optical crystal: cesium lithium borate // *Acta Crystallogr.* – 1995. – V.C51. – P. 2222–2224.
- Sasaki T., Mori Y., Yoshimura M.* Progress in the growth of a $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ crystal and its application to ultraviolet light generation // *Opt. Mater.* – 2003. – V. 23. – P. 343–351.
- Schmedt J., Mangstl M., Kraus F.* Occurrence of difluorine F_2 in nature – in situ proof and quantification by NMR spectroscopy // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2012. – V.51, №31. – P. 7847–7849.
- Schreyer W., Armbruster T., Bernhardt H.-J., Medenbach O.* // *Pertsevite, a new silicatian magnesioborate mineral with an end-member composition $\text{Mg}_2\text{BO}_3\text{F}$, in kotoite marble from east of Verkhojansk, Sakha-Yakutia, Russia* // *Eur. J. Mineral.* – 2003. – V. 15. – P. 1007–1018.
- Seryotkin Y.V., Fomina E.A., Isaenko L.I.* Humidity effect on hydration of $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ nonlinear optical crystal: X-ray diffraction study // *Opt. Mater.* – 2013. – V.35 – P. 1646–1651.
- Shannon R.D.* Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Crystallogr.* – 1976. – A32. – P. 751–767.
- Sheldrick G. M.* A short history of SHELX // *Acta Crystallogr.* – 2008. – A64. – P. 112–122.
- Shumov D. P., Nikolov V. S., Nenov A. T.* Growth of LiB_3O_5 single crystals in the $\text{Li}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$ system // *J. Cryst. Growth.* – 1994. – V. 144. – P. 218–222.

- Siminova E.A., Kononova N.G., Shevchenko V.S., Kokh A.E.* Investigation of Li, Ba // BO_2 , F ternary reciprocal system and growth of bulk $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ crystals // *J. Cryst. Growth.* – 2014. – V. 401. – P. 185–189.
- Sliker T.R., Burlage S.R.* Some dielectric and optical properties of KD_2PO_4 // *J. Appl. Phys.* – 1963. – V.34, №7. – P. 1837–1840.
- Schirmer O.F.* The structure of the paramagnetic lithium center in zinc oxide and beryllium oxide // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1968. – V.29. – P. 1407–1429.
- Schirmer O. F.* Trapped-hole centers containing lithium in MgO, CaO and SrO // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1971. – V.32. – P. 499–509.
- Schmid S., Senker J., Schnick W.* // High-temperature synthesis, single-crystal X-ray structure determination and solid-state NMR investigations of $\text{Ba}_7[\text{SiO}_4][\text{BO}_3]_3\text{CN}$ and $\text{Sr}_7[\text{SiO}_4][\text{BO}_3]_3\text{CN}$ // *J. Solid State Chem.* – 2003. – V. 174. – P. 221–228.
- Schreyer W., Armbruster T., Bernhardt H.-J., Medenbach O.* // Pertsevite, a new silicatian magnesioborate mineral with an end-member composition $\text{Mg}_2\text{BO}_3\text{F}$, in kotoite marble from east of Verkhoyansk, Sakha-Yakutia, Russia // *Eur. J. Mineral.* – 2003. – V. 15. – P. 1007–1018.
- Sokolova E.V., Egorov-Tismenko Yu.K., Kargal'tsev S.V. et al.* // Refinement of the crystal structure of synthetic fluorian jeremejevite $\text{Al}_6(\text{BO}_3)_5\text{F}_3$ // *Vestnik Moskovskogo Universiteta, Geologiya.* – 1987. – V. 42. – P. 82.
- Sole R., Nikolov V., Pujol M.C., Gavalda J., Ruis X., Massons J., Aguilo M., Diaz F.* Stabilization of $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ in the system $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-Na}_2\text{O-Nd}_2\text{O}_3$ // *J. Cryst. Growth.* – 1999. – V.207. – P. 104–111.
- Solntsev V.P., Tsvetkov E.G., Gets V.A., Antsygin V.D.* Growth of $\alpha\text{-BaB}_2\text{O}_4$ single crystals from melts at various compositions: comparison of optical properties // *J. Cryst. Growth.* – 2002. – V.236. – P. 290–296.
- Solntsev V.P., Mashkovtsev R.I., Davydov A.V., Tsvetkov E.G.* EPR study of coordination of Ag and Pb cations in BaB_2O_4 crystals and barium borate glasses // *Phys. Chem. Miner.* – 2008. – V.269. – P. 311–320.
- Solntsev V.P., Yelissev A.P., Bekker T.B., Kokh A.E., Stonoga S.Yu., Davydov A.V., Maillard A.* Growth and optical properties of Yb^{3+} and Tb^{3+} codoped BaB_2O_4 crystals // *Opt. Commun.* – 2012. – V.285. – P. 5205–5209.

- Solntsev V.P., Bekker T.B., Yelisseyev A.P., Davydov A.V., Surovtsev N.V., Adichtchev S.V.* Growth and optical properties of Nd³⁺-doped Ba₂Na₃[B₃O₆]₂F crystals // *J. Cryst. Growth.* – 2015. – V. 412. – P. 49–53.
- Strunz H.* Classification of borate minerals // *Eur. J. Miner.* – 1997. – V.9. – P. 225–232.
- Stone J.L., Keszler D.A., Aka G., Kahn-Harari A., Reynolds T.A.* Nonlinear optical borate crystal Ba₂B₁₀O₁₇: growth, fabrication, devices and applications of laser and nonlinear materials / Eds. J.W. Pierce, K.I. Schaffers // *Proceedings of SPIE.* – 2001. – V.4268. – P.175–179.
- Sturge M.D.*, in: Rashba E.I., Sturge M.D. (Eds.), *Modern Problems in Condensed Matter Science*, vol.2, Nord-Holland, Amsterdam, 1982, pp. 3–23.
- Takeda S., Kimura S., Sugiyama K.* // *High Temp. Mater. Process.* – 1992. – V.10. – P.209.
- Takeuchi Y.* The crystal structure of magnesium pyroborate // *Acta Crystallogr.* – 1952. – V.5. – P. 574–581.
- Tennyson C.* Eine systematic der borate auf kristallchemischer grundlage // *Fortschritte Mineralogie.* – 1963. – V.41. – P. 64–91.
- Thompson P. D., Huang J., Smith R.W., Keszler D. A.* The mixed orthoborate pyroborates Sr₂Sc₂B₄O₁₁ and Ba₂Sc₂B₄O₁₁; Pyroborate geometry // *J. Solid State Chem.* – 1991. – V.95. – P.126-135.
- Togashi T., Kanai T., Sekikawa T., Watanabe S., Chen C.T., Zhang C.Q., Xu Z.Y., Wang J.Y.* Generation of vacuum-ultraviolet light by an optically contacted, prism-coupled KBe₂BO₂F₂ crystal // *Opt. Lett.* – 2003. – V.28, №4. – P. 254–256.
- Tsvetkov E.G., Tyurikov V.I., Khramenko 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.
- Tu J.-M., Keszler D.A.* CsLiB₆O₁₀: noncentrosymmetric polyborate // *Mater. Res. Bull.* 1995a. – V.30, №2. – P. 209–215.
- Tu J.-M., Keszler D.A.* BaNaBO₃ // *Acta Cryst.* – 1995b. – V.C51. – P. 1962–1964.
- Uematsu Y. and Fukuda T.* Nonlinear optical properties of KNbO₃ single crystals // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1971. – №4. – P. 507.

- Valley J. W., Essene E. J. and Peacor D. R.* Fluorine-bearing garnets in Adirondack calc-silicates // *American Mineralogist*. – 1983. – V.68 – P. 444–448.
- Vegas A.* New description of the $\text{Ca}_3(\text{BO}_3)_2$ structure // *Acta Crystallogr.* – 1985. – C41. – P. 1689–1690.
- Voronko Yu.K., Gorbachev A.V., Osiko V.V., Sobol A.A., Feigelson R.S., Route R.K.* Study of the boron-oxygen units in crystalline and molten barium metaborate by high temperature Raman spectroscopy // *J. Phys. Chem. Solids*. – 1993. – V.54, №11. – P. 1579–1585.
- Voronko Yu.K., Dzhurinskii B.F., Kokh A.E., Sobol A.A., Shukhin V.E.* Raman Spectroscopy and Structure of InBO_3 // *Inorg. Mater.* – 2005. – V.41, №9. – P. 984–989.
- Vosko S.H., Wilk L., Nusair M.* // Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis // *Can. J. Phys.* – 1980. – V. 58. – P. 1200–1211.
- Wang B.-G., Lu Z.-P., Voigt A.* On the iso-diameter growth of $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ (BBO) crystals by flux pulling method // *Cryst. Res. Technol.* – 2000. – V.35. – P. 1141–1149.
- Wang G.F. and Huang Q.Z.* Studies of phase equilibrium relation in pseudo-binary systems $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-K}_2\text{O}$ and $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-K}_2\text{B}_2\text{O}_4$ // *Acta Phys.Sin.* – 1985. – V.34, №4. – P. 562–566.
- Wang J.Y., Zhang C.Q., Liu Y.G., Hu Z., Jiang M.H., Chen C.T., Wu Y.C., Xu J.* Growth and properties of $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ crystal // *J. Mater. Res.* – 2003. – V.18, №3. – P. 2478–2485.
- Wang X., Zhang G., Zhao Y., Fan F., Liu H., Fu P.* Optical properties of BaCaBO_3F crystal // *Opt. Mater.* – 2007. – V. 29. – P. 1658–1661.
- Wang X., Xia M., Li R.K.* A promising birefringent crystal $\text{Ba}_2\text{Na}_3(\text{B}_3\text{O}_6)_2\text{F}$ // *Opt. Mater.* – 2014. – V.38. – P. 6–9.
- Warf J.C., Cline W.D., Tevebaugh R.D.* Pyrohydrolysis in the determination of fluoride and other halides // *Anal. Chem.* – 1954. – V. 26, №2. – P. 342–347.
- Water in Nominally Anhydrous Minerals / Ed. Hans Keppler and Joseph R. Smyth* Reviews in Mineralogy and Geochemistry. 2006. – V.62. – 478 p.
- Wells A.F.* Structural Inorganic Chemistry; Oxford University Press 1975, Fig. 3.9.
- Wu S., Wu Y.C., Fu P.Z., Chen C.T.* All solid-state 193 nm source with 5mJ pulse energy. Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO), Baltimore, MD, United States. – P.1221–1223.
- Wu H., Yu H., Yang Z., Hou X., Su X., Pan K., Poeppelmeier K.R., Rondinelli J.M.* Designing a deep-ultraviolet nonlinear optical material with a large second harmonic generation response // *J. Am. Chem. Soc.* – 2013. – V.135. – P. 4215–4218.

- Wu Y.C., Sasaki T., Nakai N., Yokotani A., Tang H.G., Chen C.T. CsB₃O₅: A new nonlinear optical crystal // *Appl. Phys. Lett.* – 1993. – V.62, №21. – P. 2614–2615.
- Xu Ke, Loiseau P., Aka G., Lejay J. A new promising nonlinear optical crystal for ultraviolet light generation: Ca₅(BO₃)₃F // *Cryst. Growth Des.* – 2009. – V.9, №5. – P. 2235–2239.
- Yamaguchi O., Tominaga K., Shimizu K. // *Ceramurgia Int.* 1980. – Vol. 6. – P.103–105.
- Yap Y.K., Inagaki M., Nakajima S., Mori Y., Sasaki T. High-power forth- and fifth-harmonic generation of a Nd:YAG laser by means of a CsLiB₆O₁₀ // *Opt. Lett.* – 1996. – V.21, №7. – P. 1348–1350.
- Yap Y.K., Hamamura S., Taguchi A., Mori Y., Sasaki T. CsLiB₆O₁₀ crystal for frequency doubling the Nd:YAG laser // *Opt. Commun.* – 1998. – V.145. – P. 101–104.
- Yazici A. N., Dogan M., Kafadar V. E., Toktamis H. Thermoluminescence of undoped and Ce-doped BaB₄O₇ // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B.* – V.246, №2. – P. 402–408.
- Ye N., Zeng W.L., Wu B.C., Chen C.T. Two new nonlinear optical crystals: BaAl₂B₂O₇ and K₂Al₂B₂O₇. *Proc. SPIE*, 1998. 3556. P. 21–23.
- Ye N., Zeng W.L., Wu B.C., Chen C.T. New nonlinear optical crystal K₂Al₂B₂O₇ // *Opt. Soc. Am. B.* – V.17, №5. – P. 764–768.
- Ye N., Tang D.Y. Hydrothermal growth of KBe₂(BO₃)F₂ crystals // *J. Cryst. Growth.* – V.293. – P. 233–235.
- Yelisseyev A. P., Isaenko L.I., Starikova M. K. Optical study of defects in lithium iodate α-LiIO₃ // *J. Opt. Soc. Am. B: Opt. Phys.* – 2012. – V. 29, № 6. – P. 1430–1435.
- Yelisseyev A.P., Jiang X., Solntsev V.P., Bekker T.B., Lin Z. Optical and magnetic properties of Ba₅(BO₃)₃F single crystals // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2014. – V.16. – P. 24884–24891.
- Yin X.D., Huang Q.Z., Ye S.S., Lei S.R. and Chen C.T. Search for the borate nonlinear optical materials: synthesis of lithium cadmium borate α-LiCdBO₃ // *Acta Chim. Sin.* – 1985. – V.43, №9. – P. 822–826.
- Yoo H., Sivakumar V., Kim S.W., Jeon D.Y. Synthesis and photoluminescence properties of Yb²⁺ doped Ba₅(PO₄)₃Cl phosphor for white light-emitting diodes // *Opt. Mater.* – 2009. – V.31. – P. 1555–1558.
- Yoshimoto N., Kimura S. Thermal treatment of molten BaB₂O₄ on crystallization and transformation // *J. Cryst. Growth.* – 1994. – V.144. – P. 229–235.
- Yu H., Pan S., Wu H., Su X., Yang Z. Synthesis, structures, optical properties and electronic structures of two mixed metal borates MBaB₅O₉ (M = Na, K) // *J. Alloys Comp.* – 2014. – V.585. – P. 602–607.

- Yu H., Wu H., Pan S., Yang Z., Su X., Zhang F. A novel deep UV nonlinear optical crystal $\text{Ba}_3\text{B}_6\text{O}_{11}\text{F}_2$, with a new fundamental building block, B_6O_{14} group // *J. Mater. Chem.* – 2012. – V.22. – P. 9665–9670.
- Yu P., Su L., Wu F., Xu J. The spectroscopic properties of Yb^{3+} doped α -BBO crystal // *Opt. Commun.* – 2012. – V.285. – P.2665–2667.
- Yuan X., Shen G., Wang X., Shen D., Wang G. Xu Z.J. // *J. Cryst. Growth.* – 2006. – V.293. – P. 97–101.
- Yue Y.C., Hu Z.G., Zhou Y., Wang J.N., Zhang X., Chen C.T., Xu Z.Y. Growth and nonlinear optical properties of $\text{BaAlBO}_3\text{F}_2$ crystal // *J. Opt. Soc. Am. B.* – 2011. – V.28. – P.861–866.
- Zachariasen W.N. 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.
- Zachariasen W.N. The crystal structure of cubic metaboric acid // *Acta Crystallogr.* –1963a. – V.16. – P. 385–389.
- Zachariasen W.N., Plettinger H.A. Refinement of the structure of potassium pentaborate tetrahydrate // *Acta Crystallogr.* – 1963b. – V.16. – P. 376–379.
- Zou G., Ye N., Huang L., Lin X. Alkaline-alkaline earth fluoride carbonate crystals ABC_3F ($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$; $\text{B} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) as nonlinear optical materials // *J. Am. Chem. Soc.* –2011. – V.133, №49. – P. 200001–200007.
- Zeng Q., Zhang T., Pei Z., Su Q. Luminescence of Unusual Bismuth in Barium Borates ($\text{BaB}_8\text{O}_{13}:\text{Bi}$) // *J. Mater. Sci. Technol.* – 1999. – V.15, №3. – P. 281–282.
- Zhang D.X., Kang Y.F., Zhang J.Y. Optical parametric properties of 532-nm pumped beta-barium borate near the infrared absorption edge // *Opt. Commun.* – 1999. – V.184, №5–6. – P. 485–491.
- Zhang G., Yang Y., Zhang C. Low temperature absorption steps near ultraviolet intrinsic edge in beta barium metaborate // *Appl. Phys. Lett.* – 1988. – V.53, №11. – P. 1019–1021.
- Zhang G., Liu Z., Zhang J., Fan F., Liu Y., Fu P. Crystal growth, structure, and properties of a non-centrosymmetric fluoride borate, $\text{Ba}_3\text{Sr}_4(\text{BO}_3)_3\text{F}_5$ // *Cryst. Growth Des.* – 2009. – V. 9, №. 7. – P. 3137–3141.
- Zhang H., Zhang M., Pan S., Yang Z., Wang Z., Bian Q., Hou X., Yu H., Zhang F., Wu K., Yang F., Peng Q., Xu Z., Chang K.B., Poeppelmeier K.R. $\text{Na}_3\text{Ba}_2(\text{B}_3\text{O}_6)_2\text{F}$: Next generation of deep-ultraviolet birefringent materials // *Cryst. Growth Des.* – 2015. – V.15, №1. – P. 523–529.

- Zhao J., Xia M., Li R.K. Flux growth of a potential optical crystal BaMgBO₃F // J. Cryst. Growth. – 2011. – V.318. – P. 971–973.
- Zhao J., Li R.K. Two new barium borate fluorides AB₁₂(BO₃)₇F₄ (A = Li and Na) // Inorg. Chem. – 2014. – V.53, №5. – P. 2501–2505.
- Zhao W., Zhou W., Song M., Wang G., Du J., Yu H., Chen J. Polarized spectroscopic properties of a potential self-frequency doubling crystal, Nd³⁺:BaCaBO₃F // Opt. Mater. – 2011. – V.33, №4. – P. 647–654.
- 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 BaAlBO₃F₂ crystal // Opt. Exp. – 2009. – V.17. – P. 20033–20038.
- Zhuang W., Rao G., Liang J., Shi Y., Qiao Z., Shen J. Thermodynamic investigation on the BaB₂O₄–BaF₂–2NaF–Na₂B₂O₄ reciprocal system // J. Solid State Chem. – 1996. – V. 126. – P. 80–87.
- Zou G., Ye N., Huang L., Lin X. Alkaline-alkaline earth fluoride carbonate crystals ABCO₃F (A = K, Rb, Cs; B = Ca, Sr, Ba) as nonlinear optical materials // J. Am. Chem. Soc. – 2011. – V.133, №4. – P. 200001 – 200007.
- Zumsteg F.C., Bierlein J.D., Cier T.E. K_xRb_{1-x}TiOPO₄: a new nonlinear optical material // J. Appl. Phys. – 1976. –V.47, №11. – P.4980–4985.