

На правах рукописи



БЕККЕР Татьяна Борисовна

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

25.00.05 – минералогия, кристаллография

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора геолого-минералогических наук

Новосибирск – 2015

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

Официальные оппоненты:

Филатов Станислав Константинович

доктор геолого-минералогических наук, профессор кафедры кристаллографии геологического факультета Санкт-Петербургского государственного университета

Леонюк Николай Иванович

доктор химических наук, профессор кафедры кристаллографии и кристаллохимии геологического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова

Расцветаева Рамиза Кераровна

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

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт экспериментальной минералогии Российской академии наук

Защита состоится 24 июня 2015 г. в 10⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 003.067.02 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения РАН (в конференц-зале).

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

Факс: 8 (383) 333-21-30, 333-27-92

e-mail: gaskova@igm.nsc.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИГМ СО РАН.
Автореферат разослан 12 апреля 2015 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
д.г.-м.н.



О.Л. Гаськова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Актуальность исследования

Кристаллохимия оксидных соединений бора чрезвычайно разнообразна, что определяется возможностью двойкой гибридизации атомов бора, sp^2 - и sp^3 -, образованием $[BO_3]^{3-}$ -треугольников и $[BO_4]^{5-}$ -тетраэдров, соответственно. В соединениях $[BO_3]^{3-}$ - и $[BO_4]^{5-}$ -группы могут находиться как изолированно, так и полимеризоваться через мостиковые атомы кислорода, образуя островные, цепочечные, слоистые и каркасные структуры. 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 $[B_3O_6]^{3-}$. 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 $[B_3O_6]^{3-}$ 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 $[(\text{VO}_3)\text{F}]^{4-} \leftrightarrow [\text{F}_4]^{4-}$, 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 $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ – широкий диапазон прозрачности (от 185 до 2500 нм); высокое значение коэффициента нелинейной восприимчивости (d_{22} (1064 нм) = 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 $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ 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 $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ 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 $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$, а также новых оптических сред в четверной взаимной системе Na, Ba, B // O, F. Для достижения поставленной цели решались следующие **основные задачи:**

1. Методами физико-химического анализа определить фазовые равновесия в подсистемах: тройных BaO– B_2O_3 – Na_2O , BaO– BaF_2 – BaB_2O_4 , тройной взаимной Na, Ba // VO_2 , F.

2. Сопоставить результаты серии экспериментов по выращиванию объемных кристаллов $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ в различных подсистемах четверной взаимной системы Na, Ba, B // O, F.

3. На основании результатов комплексного физико-химического исследования системы и экспериментов по выращиванию объемных кристаллов $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ 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 - BaB_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, спектроскопии 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 , $\text{Ba} // \text{VO}_2$, 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 , $\text{Ba} // \text{VO}_2$, F представляет собой новый тип тройных взаимных систем, в которых образуется тройное соединение при отсутствии двойных.

2. При выращивании кристаллов β - BaB_2O_4 в системе BaB_2O_4 – BaF_2 в стандартной атмосфере вследствие пирогидроллиза BaF_2 происходит изменение состава исходного высокотемпературного раствора и переход к системе BaB_2O_4 – BaF_2 – BaO , что приводит к сокристаллизации соединений BaB_2O_4 и $\text{Ba}_5\text{B}_4\text{O}_{11}$. В системе BaB_2O_4 – 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 BaB_2O_4 – 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 β - BaV_2O_4 высокого оптического качества.

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

Научная новизна

1. В тройной системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3$ открыты новые соединения: $\text{NaBa}_4(\text{VO}_3)_3$ ($Ia3d$, $a = 15.783 \text{ \AA}$, $Z = 16$), (PDF 01-073-4248) и $\text{Ba}_5(\text{VO}_3)_2(\text{B}_2\text{O}_5)$ ($\text{BaO}:\text{B}_2\text{O}_3=2.5:1$) ($P2_12_12_1$, $a = 9.590 \text{ \AA}$, $b = 16.659 \text{ \AA}$, $c = 22.919 \text{ \AA}$, $Z = 12$), (PDF 01-075-5108). Построены фазовые диаграммы подсистем: $\text{Ba}_3\text{B}_2\text{O}_6-\text{NaBaVO}_3-\text{BaV}_2\text{O}_4$, $\text{BaV}_2\text{O}_4-\text{NaBaVO}_3-(\text{NaVO}_2)_2$.

2. Установлено, что система $\text{BaV}_2\text{O}_4-\text{NaF}$ не является квазибинарной, как это считалось ранее. В системе происходит химическое взаимодействие с образованием нового фторидометабората бария-натрия $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$ ($P6_3/m$, $a = 7.346(1) \text{ \AA}$, $c = 12.636(2) \text{ \AA}$, $Z = 2$), в полюс которого смещается центр триангуляции тройной взаимной системы Na , $\text{Ba} // \text{VO}_2$, F . Построена фазовая диаграмма системы Na , $\text{Ba} // \text{VO}_2$, F , которая относится к новому типу тройных взаимных систем.

3. Построены фазовые диаграммы подсистем $\text{BaV}_2\text{O}_4-\text{BaF}_2$, $\text{BaF}_2-\text{Ba}_3\text{B}_2\text{O}_6$. В системе $\text{BaF}_2-\text{Ba}_3\text{B}_2\text{O}_6$ открыты соединения $\text{Ba}_5(\text{VO}_3)_3\text{F}$ ($Pnma$, $a = 7.60788(12) \text{ \AA}$, $b = 14.8299(2) \text{ \AA}$, $c = 10.28650(16) \text{ \AA}$, $Z = 4$) и твердые растворы $\text{Ba}_7(\text{VO}_3)_{4-y}\text{F}_{2+3y}$ ($P6_3$).

4. Открытие нецентросимметричных твёрдых растворов $\text{Ba}_{4-x}\text{Sr}_{3+x}(\text{VO}_3)_{4-y}\text{F}_{2+3y}$ и $\text{Ba}_7(\text{VO}_3)_{4-y}\text{F}_{2+3y}$ в сочетании с детальным исследованием структуры ряда природных и синтетических фторидоортоборатов позволило прояснить кристаллохимию замещения $(\text{VO}_3)^{3-} \leftrightarrow 3\text{F}^-$. Установлено, что замещение $(\text{VO}_3)^{3-} \leftrightarrow 3\text{F}^-$ приурочено к тетраэдрическим анионным группам $[(\text{VO}_3)\text{F}]^{4-}$ и происходит с формированием необычных ассоциатов $[\text{F}_4]^{4-}$, структурно подобным четырехзарядным тетраэдрическим анионам $[\text{SiO}_4]^{4-}$.

5. Разработаны методики выращивания кристаллов $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$, $\text{Ba}_5(\text{VO}_3)_3\text{F}$, $\text{Ba}_7(\text{VO}_3)_{4-y}\text{F}_{2+3y}$, $\text{Ba}_{4-x}\text{Sr}_{3+x}(\text{VO}_3)_{4-y}\text{F}_{2+3y}$ оптического качества, изучены оптические и магнитные свойства. Установлено, что появление фиолетовой окраски в облученных кристаллах $\text{Ba}_7(\text{VO}_3)_{4-y}\text{F}_{2+3y}$ и $\text{Ba}_{4-x}\text{Sr}_{3+x}(\text{VO}_3)_{4-y}\text{F}_{2+3y}$ связано с переходами между p -подуровнями иона O_{x1}^- в позиции F_{x1}^- дефектного $[\text{F}_4]^{4-}$ -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: $\alpha-BaB_2O_4 \Delta n/n=0.22/2.73 = 0.08$, $Ba_2Na_3[B_3O_6]_2F \Delta n/n = 0.45/2.85 = 0.16$. 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 $\beta-BaB_2O_4$ 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 $\beta-BaB_2O_4$ 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 №5.3б «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 (BBO) 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 Людвиг-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. Бакакину, 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 аппаратурной 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.

СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

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

Глава 1. ОБОСНОВАНИЕ ВЫБОРА ОБЪЕКТА ИССЛЕДОВАНИЯ (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ)

В первой главе приведены краткие сведения о кристаллохимических особенностях природных соединений бора, существующих подходах к классификации боратов.

Изложены основные принципы нелинейно-оптического (*НО*) преобразования излучения в одноосных кристаллах и *теории анионных групп* [Chen et al., 1989b; Chen et al., 2006; Chen et al., 2012], направленной на понимание взаимосвязей между составом, структурой и свойствами *НО* соединений. Проведенный сравнительный анализ свойств, их взаимосвязей с особенностями структуры, а также анализ уровня технологий выращивания основных *НО* кристаллов УФ диапазона: KDP (KH_2PO_4), KB5 ($\text{KB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), ВВО ($\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$), LBO (LiB_3O_5), СВО (CsB_3O_5), CLBO ($\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$), KBBF ($\text{KB}_2\text{BO}_3\text{F}_2$), КАВО ($\text{K}_2\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$), BABF ($\text{BaAlBO}_3\text{F}_2$), – позволяет утверждать, что низкотемпературная модификация бората бария является, наряду с кристаллами LBO и KDP, одним из немногих, используемых на практике кристаллов.

Мы предлагаем объединить основные растворители для выращивания кристаллов низкотемпературной модификации бората бария – Na_2O , BaF_2 , NaF , NaBO_2 – в единую четверную взаимную систему Na, Ba, B // O, F. Комплексное исследование системы позволит оптимизировать состав растворителя, а также представляет значительный интерес для поиска новых оптических сред.

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. Они содержат, с точки зрения правила фаз, четыре независимых компонента, так как две остальные соли определяются количеством первых четырех солей [Бергман, Бухалова, 1956].

Одним из компонентов изучаемой системы является трифторид бора BF_3 . В стандартных условиях BF_3 представляет собой газ ($T_{\text{кип}} = -101 \text{ }^\circ\text{C}$). В настоящей работе мы рассматриваем равновесия в конденсированных средах,

поэтому равновесия с участием трифторида бора нами не исследованы. Область концентраций системы Na, Ba, B // O, F для наших исследований ограничена сечением $(\text{NaF})_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-BaF}_2$ (рис. 1).

Изучение фазовых равновесий проводили методами твердофазного синтеза, дифференциально-термического анализа (ДТА), спонтанной кристаллизацией на платиновую петлю, *модифицированным* методом визуально-политермического анализа (ВПА) [Кононова, Кох, Федоров, 2004] и рентгенофазового анализа. В качестве исходных веществ использовали BaCO_3 , H_3BO_3 , Na_2CO_3 , BaF_2 и NaF марки «ос.ч.».

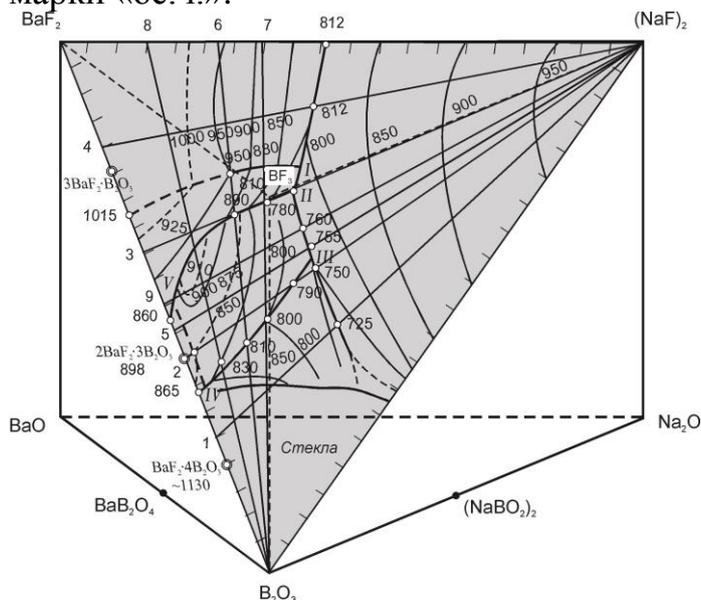


Рис. 1. Политоп четверной взаимной системы Na, Ba, B // O, F и сечение $(\text{NaF})_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-BaF}_2$ (фазовые равновесия в сечении – по Никоновой, 1967). Температуры указаны в градусах Цельсия.

Выращивание кристаллов $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ проводили модифицированным методом Чохральского (TSSG – top-seeded solution growth) на затравку, ориентированную вдоль оптической оси. Ранее [Кох, 2002] была показана эффективность выращивания кристаллов $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ в тепловом поле с симметрией третьего порядка L_3 . Разработана двухзонная нагревательная печь, состоящая из шести вертикальных нагревательных элементов (по три в каждой зоне). Помимо теплового узла основными элементами являются коммутатор включения нагревателей, контроллеры шагового двигателя для вращения и вытягивания кристалла. Длительность ростового эксперимента составляет около двух месяцев.

Тройная система $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$. Тройная система $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ лежит в основании тригональной призмы. К особенностям системы относятся высокая вязкость и сильное переохлаждение расплавов, склонность к стеклообразованию.

Учитывая накопленные, в основном, противоречивые сведения, в работе [Федоров и др., 2002] дана новая интерпретация фазовых равновесий в тройной системе $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$, основанная на существовании индивидуального соединения NaBaBO_3 . Показано, что соединения $\text{Na}_2\text{BaB}_2\text{O}_5$ ($\text{BaB}_2\text{O}_4\cdot\text{Na}_2\text{O}$), упоминаемого в ряде работ [Huang and Liang, 1981; Feigelson et al., 1989; Nikolov and Peshev, 1992; Каплун и др., 1994; Bedson et al., 1994 и др.], не существует [Кох, 2002].

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 **Ba₅B₄O₁₁** (PDF 01-075-5108) (рис. 2).

В основе структуры NaBa₄(BO₃)₃ (*Ia3d*, *a* = 15.783(4) Å, *Z* = 16) лежит примитивная кубическая подрешетка с периодом *a*/4, сложенная атомами Ba. В подрешетке можно выделить кубические полости двух типов: 1) полости, центрированные натрием; 2) полости, в которых находятся треугольники BO₃³⁻. Na⁺ имеет шестерную (октаэдрическую) координацию, кислороды, координирующие натрий, центрируют грани куба. Плоскости BO₃³⁻ треугольников перпендикулярны координатным направлениям ячейки. Соотношение полостей первого и второго типа – 1:3.

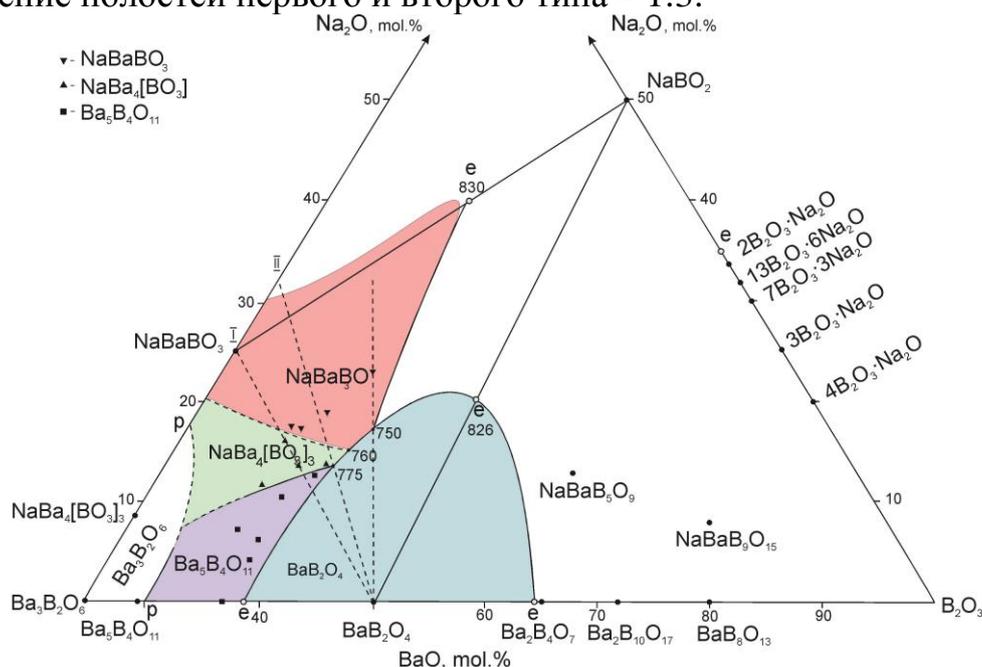


Рис. 2. Области первичной кристаллизации соединений в системе BaO–Na₂O–B₂O₃. Температуры указаны в градусах Цельсия.

Основу структуры Ba₅B₄O₁₁ (Ba₅(BO₃)₂(B₂O₅), *P2₁2₁2₁*, *a* = 9.590(2) Å, *b* = 16.659(3) Å, *c* = 22.919(6) Å, *Z* = 12) составляют гексагональные сетки, перпендикулярные оси *c* и отдалённые друг от друга на 1/6 трансляции (при этом атомы бария немного смещены относительно идеализированных узлов сетки – рис. 3а). Гексагональные кольца сеток располагаются друг под другом, образуя каналы (рис. 3б). В каждом сегменте канала располагаются три дополнительных атома бария, образующих две полости в виде тригональной призмы и одну более крупную полость (рис. 3в). В полостях первого типа располагаются BO₃-анионы, координация которых дополняется до трёхшапочной призмы атомами бария второго типа из соседних сегментов. В крупной полости располагается группа [B₂O₅]⁴⁻. Содержимое выше- и нижележащих сегментов развёрнуто на 1/6 относительно сегмента текущего.

Изолированная *пирогруппа* [B₂O₅]⁴⁻ присутствует во многих природных (*суанит*, *курчатовит*) и синтетических боратах, однако сочетание анионов [BO₃]³⁻ и [B₂O₅]⁴⁻ в одном соединении является редким, ранее обнаружено в соединениях Sr₂Sc₂B₄O₁₁ (Sr₂Sc₂(BO₃)₂B₂O₅) и Ba₂Sc₂B₄O₁₁ (Ba₂Sc₂(BO₃)₂B₂O₅) [Thompson at al., 1991].

Исследованы фазовые диаграммы систем $\text{Ba}_3\text{B}_2\text{O}_6\text{--NaBaVO}_3$, $\text{BaO--B}_2\text{O}_3$ (в области концентраций от 50 до 80 мол. % BaO). Соединение состава $2\text{BaO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ ($\text{Ba}_2\text{B}_2\text{O}_5$) [Hübner, 1969; Meshalkin, Kaplun, 2005; Мешалкин, 2005] в системе $\text{BaO--B}_2\text{O}_3$ не обнаружено. Большая часть линий на рентгенограмме, приписанной в [Hübner, 1969] соединению $\text{Ba}_2\text{B}_2\text{O}_5$, соответствует рентгенограмме соединения $2.5\text{BaO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ ($\text{Ba}_5\text{B}_4\text{O}_{11}$).

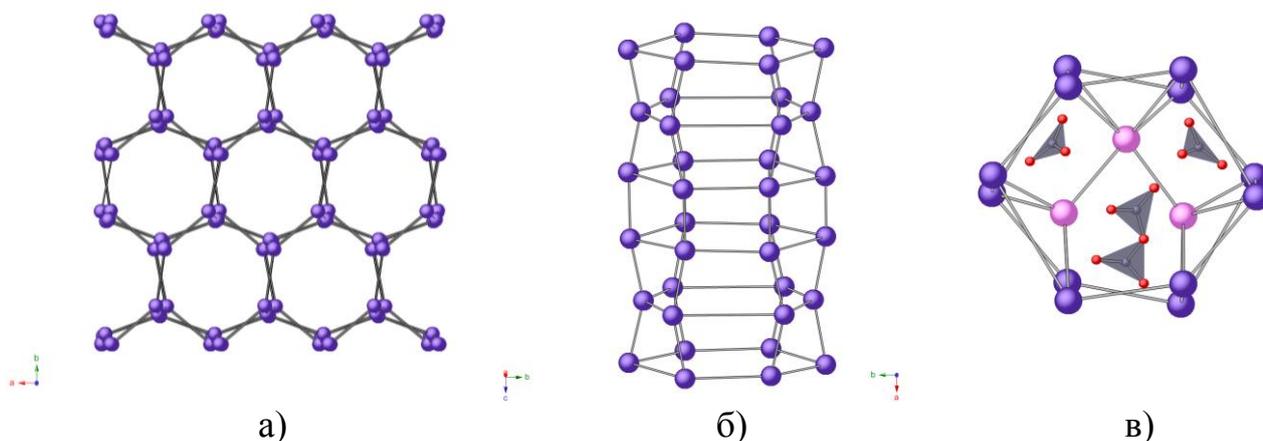


Рис. 3. Проекция структуры $\text{Ba}_5\text{B}_4\text{O}_{11}$ ($\text{Ba}_5(\text{BO}_3)_2(\text{B}_2\text{O}_5)$). Атомы Ba показаны фиолетовым и розовым цветом, O и BO_3 -треугольники – красным и черным цветом, соответственно.

Определены области первичной кристаллизации новых соединений: NaBaVO_3 , $\text{NaBa}_4(\text{BO}_3)_3$ и $\text{Ba}_5\text{B}_4\text{O}_{11}$ (рис. 2). Установлено, что разрез $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{--NaBaVO}_3$ в твердом состоянии является квазибинарным и пересекает области первичной кристаллизации соединений $\text{NaBa}_4(\text{BO}_3)_3$ и $\text{Ba}_5\text{B}_4\text{O}_{11}$, построена фазовая диаграмма. Разрез характеризуется протяженной областью первичной кристаллизации $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$.

Область концентраций с высоким содержанием B_2O_3 вследствие высокой вязкости расплавов и склонности к стеклованию не представляет интереса для выращивания кристаллов $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ и детально нами не исследована.

Таблица 1. Тройные соединения системы $\text{BaO--B}_2\text{O}_3\text{--Na}_2\text{O}$.

Химическая формула	Состав, мол. %	Сингония, пр.гр., Z	Ссылка
NaBaVO_3	$50\text{BaO--}25\text{B}_2\text{O}_3\text{--}25\text{Na}_2\text{O}$	мон.с., C2/m , 4	[Tu, Keszler, 1995; Кононова, Кох, Беккер и др., 2003]
$\text{NaBaB}_9\text{O}_{15}$	$16.7\text{BaO--}75\text{B}_2\text{O}_3\text{--}8.3\text{Na}_2\text{O}$	триг.с., R3c , 6	[Penin, Seguin, Touboul et al., 2001]
$\text{NaBa}_4(\text{BO}_3)_3$	$66.7\text{BaO--}25\text{B}_2\text{O}_3\text{--}8.3\text{Na}_2\text{O}$	куб.с., Ia3d , 16	[Кох, Кононова, Беккер и др., 2004]
NaBaB_5O_9	$25\text{BaO--}62.5\text{B}_2\text{O}_3\text{--}12.5\text{Na}_2\text{O}$	мон.с., $\text{P2}_1/\text{c}$, 4	[Yu, Pan, Wu et al., 2014]

К настоящему моменту достоверно известно о существовании в системе $\text{BaO--B}_2\text{O}_3\text{--Na}_2\text{O}$ **четырёх тройных соединений**: NaBaVO_3 , $\text{NaBaB}_9\text{O}_{15}$, $\text{NaBa}_4(\text{BO}_3)_3$, NaBaB_5O_9 . Все соединения охарактеризованы методами рентгеноструктурного анализа (таблица 1).

Система $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{--BaF}_2\text{--BaO}$. Расхождение литературных данных по температуре эвтектики системы превышает 130 °С [Jiang et al., 1986; Каплун и др., 1991], в работе [Zhuang et al., 1996] сообщается о соединении BaVO_2F ($\text{BaV}_2\text{O}_4\cdot\text{BaF}_2$).

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°С. Вследствие достаточно крутого наклона линии ликвидуса, теоретическое значение коэффициента выхода при выращивании кристаллов $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$ 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. При этом в третьем ростовом цикле получен поликристаллический сросток, представляющий собой смесь двух фаз: BaV_2O_4 и $\text{Ba}_5\text{V}_4\text{O}_{11}$.

Мы полагаем, что процессы, наблюдаемые при росте кристаллов в системе $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{--BaF}_2$, связаны с характерным для фторидов явлением пирогидролита – взаимодействием при нагревании с парами воды [Раков, Тесленко, 1987; Кузнецов и др., 2006]. В изучаемой системе вследствие пирогидролита происходит образование оксида бария согласно реакции (1). Следующей стадией, ведущей к образованию соединения $\text{Ba}_5\text{V}_4\text{O}_{11}$ и последующей сокристаллизации с BaV_2O_4 , является взаимодействие оксида бария с метаборатом бария согласно реакции (2).



Таким образом, с течением времени происходит постепенный переход от системы $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{--BaF}_2$ к системе $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{--BaF}_2\text{--BaO}$. Состав кристаллизующей фазы определяется исходным составом расплава системы $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{--BaF}_2$ и временем выдержки расплава на воздухе, определяющим, в свою очередь, степень протекания пирогидролита. Состав кристаллизующей фазы будет соответствовать полям первичной кристаллизации фаз системы $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{--BaF}_2\text{--BaO}$ (рис. 4).

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

При исследовании фазовых равновесий в системе $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{--BaF}_2\text{--BaO}$ открыты новые фазы: соединение $\text{Ba}_5(\text{VO}_3)_3\text{F}$ и твердый раствор $\text{Ba}_7(\text{VO}_3)_{4-y}\text{F}_{2+3y}$ (P_6).

Изучена фазовая диаграмма системы $\text{BaF}_2\text{--Ba}_3(\text{VO}_3)_2$ (рис. 5, 6), которой принадлежат составы новых фаз. При температурах 1085 и 1175 °С происходят перитектические реакции $\text{Ba}_7(\text{VO}_3)_{4-y}\text{F}_{2+3y} \leftrightarrow \text{Ba}_5(\text{VO}_3)_3\text{F} + P_1$ и $\text{Ba}_5(\text{VO}_3)_3\text{F} \leftrightarrow \text{Ba}_3(\text{VO}_3)_2 + P_2$, соответственно. Область гомогенности твердого раствора $\text{Ba}_7(\text{VO}_3)_{4-y}\text{F}_{2+3y}$ лежит между составами $\text{Ba}_7(\text{VO}_3)_{3.79}\text{F}_{2.63}$ и $\text{Ba}_7(\text{VO}_3)_{3.35}\text{F}_{3.95}$ ($0.21 < y < 0.65$). Оба крайних члена твердого раствора – ‘ $\text{Ba}_7(\text{VO}_3)_4\text{F}_2$ ’ (состав 5, рис. 5) и ‘ $\text{Ba}_7(\text{VO}_3)_3\text{F}_5$ ’ (состав 1, рис. 5) – не существуют в виде индивидуальных фаз, что не подтверждает данные [Alekel, Keszler, 1993; Keszler et al., 1994].

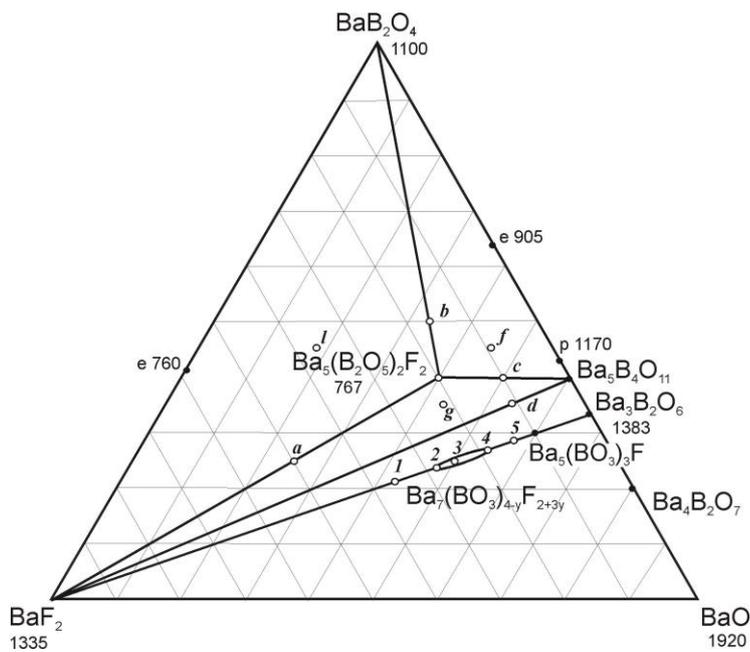


Рис.4. Концентрационный треугольник системы BaV_2O_4 – BaF_2 – BaO и схема твердофазной триангуляции подсистемы BaV_2O_4 – $Ba_5V_4O_{11}$ – BaF_2 . Обозначения “1” – “5” и “a” – “l” соответствуют образцам, исследованным методом твердофазного синтеза. Температуры указаны в градусах Цельсия.

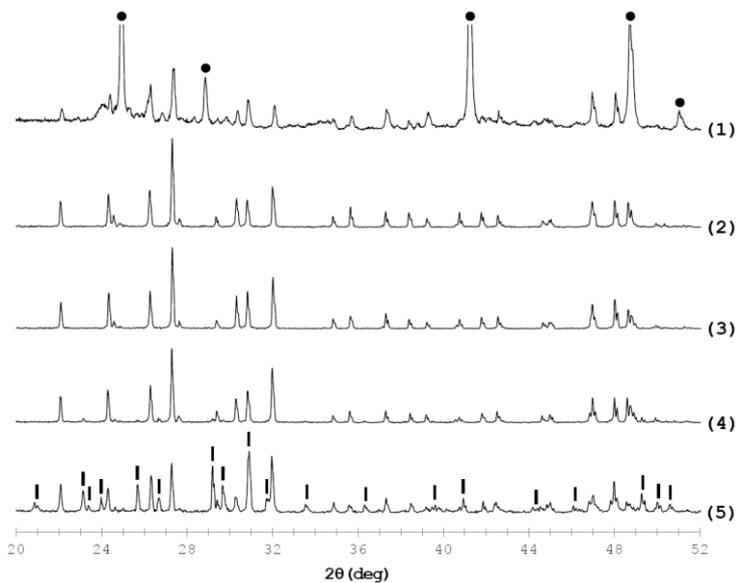


Рис.5. Рентгенограммы образцов, полученных твердофазным синтезом в системе BaF_2 – $Ba_3(BO_3)_2$: составы образцов 1–5 соответствуют рис. 5. Черными кругами и штрихами отмечены пики BaF_2 и $Ba_5(BO_3)_3F$, соответственно. Неотмеченные пики принадлежат твердому раствору $Ba_7(BO_3)_{4-y}F_{2+3y}$.

Детальному анализу особенностей структуры $Ba_5(BO_3)_3F$, $Ba_7(BO_3)_{4-y}F_{2+3y}$, анионного изоморфизма $(BO_3)^{3-} \leftrightarrow 3F^-$ во фторидоортоборатах, исследованию оптических свойств посвящена Глава 4.

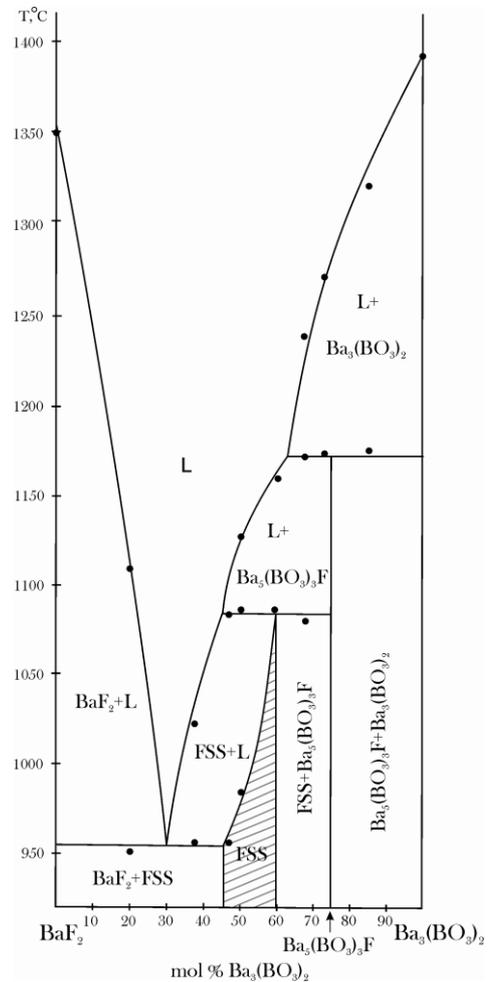
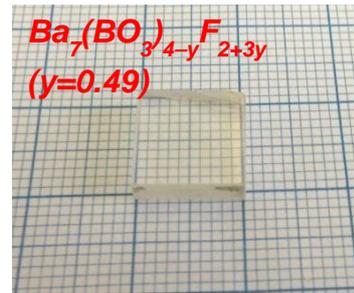


Рис.6. Фазовая диаграмма системы BaF_2 – $Ba_3(BO_3)_2$. Экспериментальные точки получены методом ДТА (Netzsch, 200 мг, 5 град/мин). FSS (fluoride solid-solution) – твердый раствор $Ba_7(BO_3)_{4-y}F_{2+3y}$.

Следует подчеркнуть, что система BaO–BaF₂–B₂O₃ является чрезвычайно сложной для выращивания кристаллов вследствие высокой вязкости расплавов и их склонностью к стеклованию, а также высокой корродирующей способности расплавов. В системе описано пять тройных соединений (таблица 2).

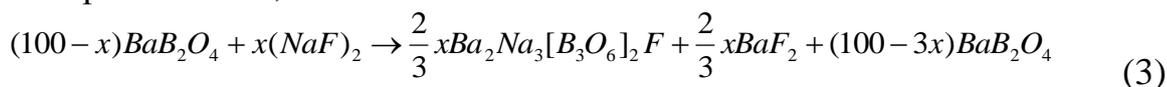
Таблица 2. Тройные соединения системы BaO–B₂O₃–BaF₂.

Химическая формула	Состав, мол. %	Сингония, пр.гр., Z	Ссылка
Ba ₅ (B ₂ O ₅) ₂ F ₂	57.1BaO–28.6B ₂ O ₃ –14.3BaF ₂	мон.с., C2/c, 4	[Alekel, Keszler, 1993]
Ba ₃ B ₆ O ₁₁ F ₂	33.3BaO–50B ₂ O ₃ –16.7BaF ₂	мон.с., P2 ₁ , 2	[Yu et al., 2012; McMillen, Stritzinger, Kolis, 2012]
Ba ₇ (BO ₃) _{4–y} F _{2+3y}	60BaO–20B ₂ O ₃ –20 BaF ₂ (y = 0.5)	гекс.с., P6 ₃ , 2	[Bekker et al., 2012b]
Ba ₅ (BO ₃) ₃ F	69.2BaO–23.1B ₂ O ₃ –7.7BaF ₂	ромб.с., Pnma, 4	[Rashchenko et al., 2013]
Ba ₄ B ₁₁ O ₂₀ F	36.8BaO–57.9B ₂ O ₃ –5.3BaF ₂	ромб.с., Cmc2 ₁ , 4	[Wu et al., 2013]

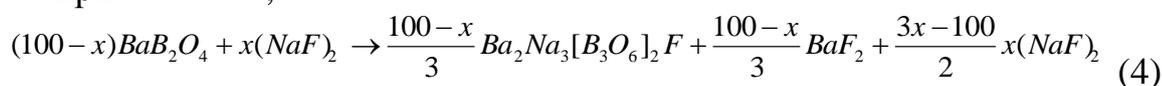
Разрез BaB₂O₄–NaF. Согласно литературным данным, разрез BaB₂O₄–NaF является квазибинарным, координаты эвтектики: 754°C, 39 мол. % BaB₂O₄ и 61 мол. % NaF [Roth, Perlov, 1996] и весьма перспективен для выращивания кристаллов низкотемпературной модификации бората бария [Roth, Perlov, 1996; Chen Wei et al., 2003; Perlov et al., 2011]. Однако в проведенных нами экспериментах по выращиванию кристаллов β-BaB₂O₄ на данном разрезе, происходило резкое падение коэффициента выхода (от 2.76 до 2.02 г/кг·°C). Согласно [Roth, Perlov, 1996] в субсолидусной области должна присутствовать смесь BaB₂O₄ и NaF. Нами получены совершенно иные результаты: на всем концентрационном интервале в образцах, приведенных в равновесие твердофазным синтезом при температуре 720 °C, присутствовали рефлекс BaF₂, а также набор рефлексов, которые не удалось отнести к известным фазам (рис. 7). Выращены кристаллы нового соединения – *метафторидобората бария-натрия* Ba₂Na₃[B₃O₆]₂F, – расшифрована структура (P6₃/m, a = 7.346(1) Å, c = 12.636(2) Å, Z = 2).

Химическое взаимодействие между BaB₂O₄ и NaF может быть описано следующими реакциями:

при $x \leq 33.(3)$,



при $x \geq 33.(3)$,



где x – мольный процент (NaF)₂.

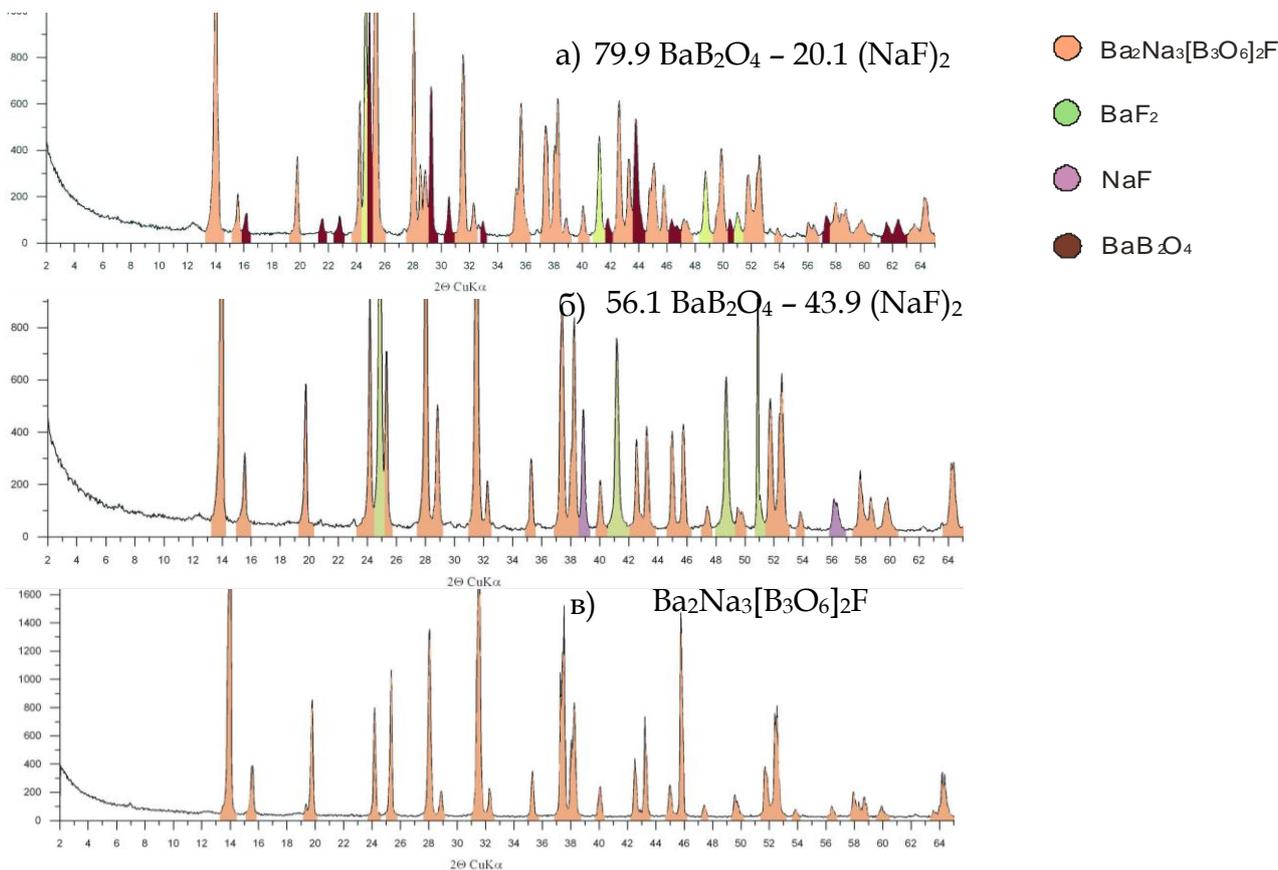


Рис. 7. Результаты твердофазного синтеза образцов состава 79.9 мол. % BaB_2O_4 , 20.1 мол. % $(\text{NaF})_2$ (а), 56.1 мол. % BaB_2O_4 , 43.9 мол. % $(\text{NaF})_2$ (б) и рентгенограмма $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$.

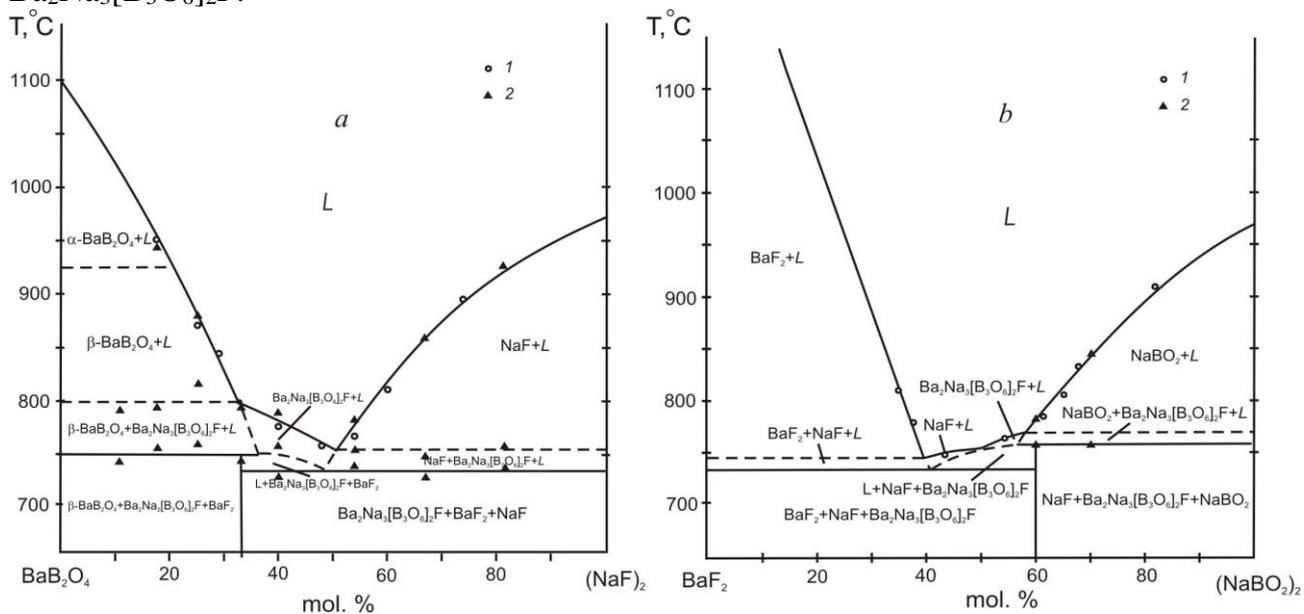


Рис. 8. Фазовые равновесия по разрезу BaB_2O_4 – $(\text{NaF})_2$ (а) и BaF_2 – $(\text{NaBO}_2)_2$ (б). 1, данные, полученные методом ВПА; 2, данные, полученные методом, ДТА.

Фазовые равновесия в системе представлены на рис. 8а. Термические эффекты при температуре 750 °С для концентраций меньших 33.(3) мол. % $(\text{NaF})_2$, соответствуют перитектическому равновесию: $\text{Ba}_2\text{Na}_3(\text{B}_3\text{O}_6)_2\text{F} + \text{BaF}_2 \leftrightarrow \text{BaB}_2\text{O}_4 + \text{P}_1$. Для концентраций, больших 33.(3) мол. % $(\text{NaF})_2$ температура

четырёхфазного 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°C .

Таким образом, разрез $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{--NaF}$ не является квазибинарным, как это считалось ранее. В субсолидусной области на всем концентрационном интервале присутствуют соединения BaF_2 и новый метафторидоборат бария-натрия $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$, которые образуются в результате химического взаимодействия между BaB_2O_4 и NaF . Последующий пиролиз BaF_2 приводит к изменению состава высокотемпературного раствора.

Изучение области первичной кристаллизации нового 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 $\text{Na}, \text{Ba} // \text{VO}_2, \text{F}$.

Тройная взаимная система $\text{Na}, \text{Ba} // \text{VO}_2, \text{F}$. Диаграмма составов для тройных взаимных систем имеет вид квадрата (так называемый квадрат Йенеке [Jänecke, 1908]). Теоретические основы тройных взаимных систем были заложены еще Мейергофером [Meyerhoffer, 1895] и Йенеке [Jänecke, 1908; 1912]. Условие взаимности связывают с возможностью протекания в системе реакции обмена.

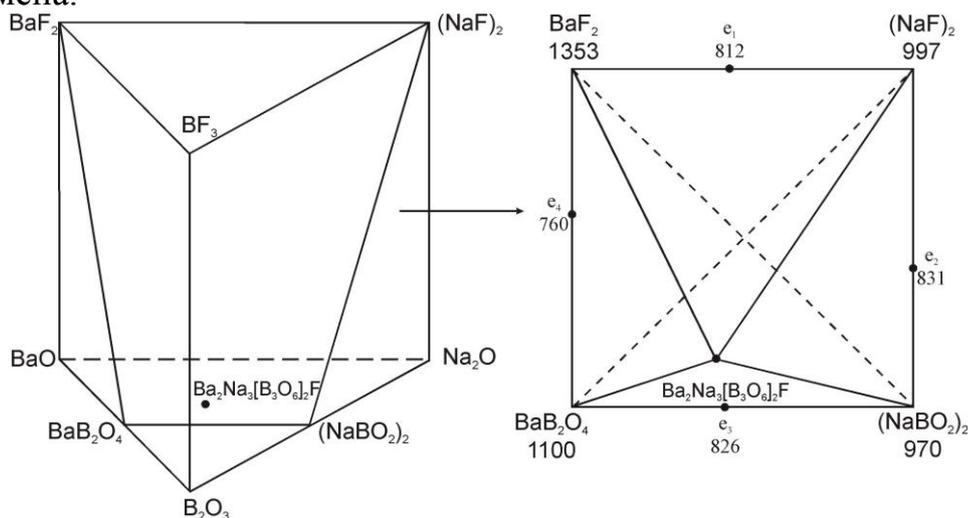
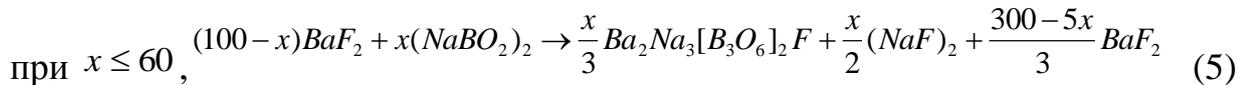


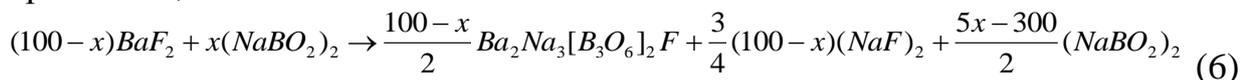
Рис. 9. Положение концентрационного четырехугольника тройной взаимной системы $\text{Na}, \text{Ba} // \text{VO}_2, \text{F}$ в координационной призме составов четверной взаимной системы $\text{Na}, \text{Ba}, \text{B} // \text{O}, \text{F}$. Температуры указаны в градусах Цельсия.

Двухкомпонентные ограничивающие системы. Соединения BaF_2 , NaF , NaBO_2 и BaB_2O_4 плавятся конгруэнтно при температурах 1353 , 997 , 970 и 1100°C , соответственно. Координаты эвтектики системы $\text{NaF}\text{--BaF}_2$ e_1 составляют 47 мол. % $(\text{NaF})_2$, 53 мол. % BaF_2 , 825°C [Бухалова и др., 1961]; $\text{NaBO}_2\text{--NaF}$ e_2 – 60 мол. % NaBO_2 , 40 мол. % NaF , 831°C [Petit, Jaeger, 1957]; $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{--}(\text{NaBO}_2)_2$ e_3 – 44 мол. % $(\text{NaBO}_2)_2$, 56 мол. % BaB_2O_4 , 826°C [Huang, Liang, 1981]; $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{--BaF}_2$ 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 (рис.9). По классификации Г.Г. Диогенова (1994) в подобных системах должны присутствовать стабильная диагональ и поля первичной кристаллизации четырех соединений.

В изучаемой системе обе диагонали являются нестабильными. Продуктами взаимодействия солей BaF_2 и $(NaBO_2)_2$ согласно результатам твердофазного синтеза, являются $Ba_2Na_3[B_3O_6]_2F$ и NaF . Взаимодействие между BaF_2 и $(NaBO_2)_2$ может быть описано следующими реакциями:



при $x \geq 60$,



где x – мольный процент $(NaBO_2)_2$.

Термические эффекты при концентрациях, больших 60 мол. % $(NaBO_2)_2$ при температуре 760 °С соответствуют второму перитектическому равновесию в системе: $Ba_2Na_3(B_3O_6)_2F + NaF \leftrightarrow NaBO_2 + P_2$ (рис. 8b). 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.

Разрезы $Ba_2Na_3[B_3O_6]_2F - BaF_2$, $Ba_2Na_3[B_3O_6]_2F - (NaF)_2$ являются квазибинарными лишь в субсолидусной области и пересекают области первичной кристаллизации соединений BaB_2O_4 и $NaBO_2$, соответственно (рис. 10а, б).

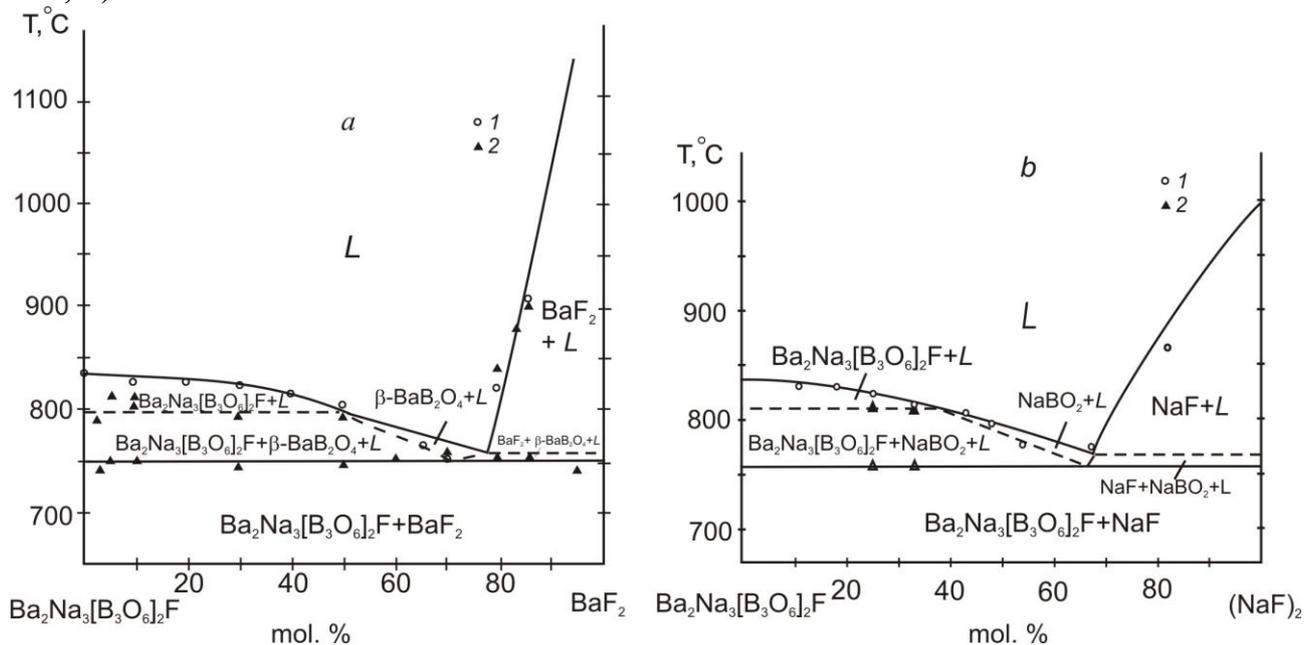


Рис. 10. Фазовые равновесия по разрезам $Ba_2Na_3[B_3O_6]_2F - BaF_2$ (а) и $Ba_2Na_3[B_3O_6]_2F - (NaF)_2$ (б). 1, данные, полученные методом ВПА; 2, данные, полученные методом ДТА.

Сечения $Ba_2Na_3[B_3O_6]_2F - BaB_2O_4$ и $Ba_2Na_3[B_3O_6]_2F - (NaBO_2)_2$ имеют характер бинарных систем с эвтектическими точками перевального характера с координатами e_5 810 °С, 85 мол. % $Ba_2Na_3[B_3O_6]_2F$, 15 мол. % BaB_2O_4 и e_6 800 °С, 62 мол. % $Ba_2Na_3[B_3O_6]_2F$, 38 мол. % $(NaBO_2)_2$, соответственно.

Установлено, что ликвидус системы Na, Ba // VO_2 , F состоит из полей первичной кристаллизации пяти соединений: NaF , NaBO_2 , BaB_2O_4 , BaF_2 и $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$ (рис. 11), разделенных кривыми совместной кристаллизации и четырьмя нонвариантными точками, координаты которых приведены в Табл. 3.

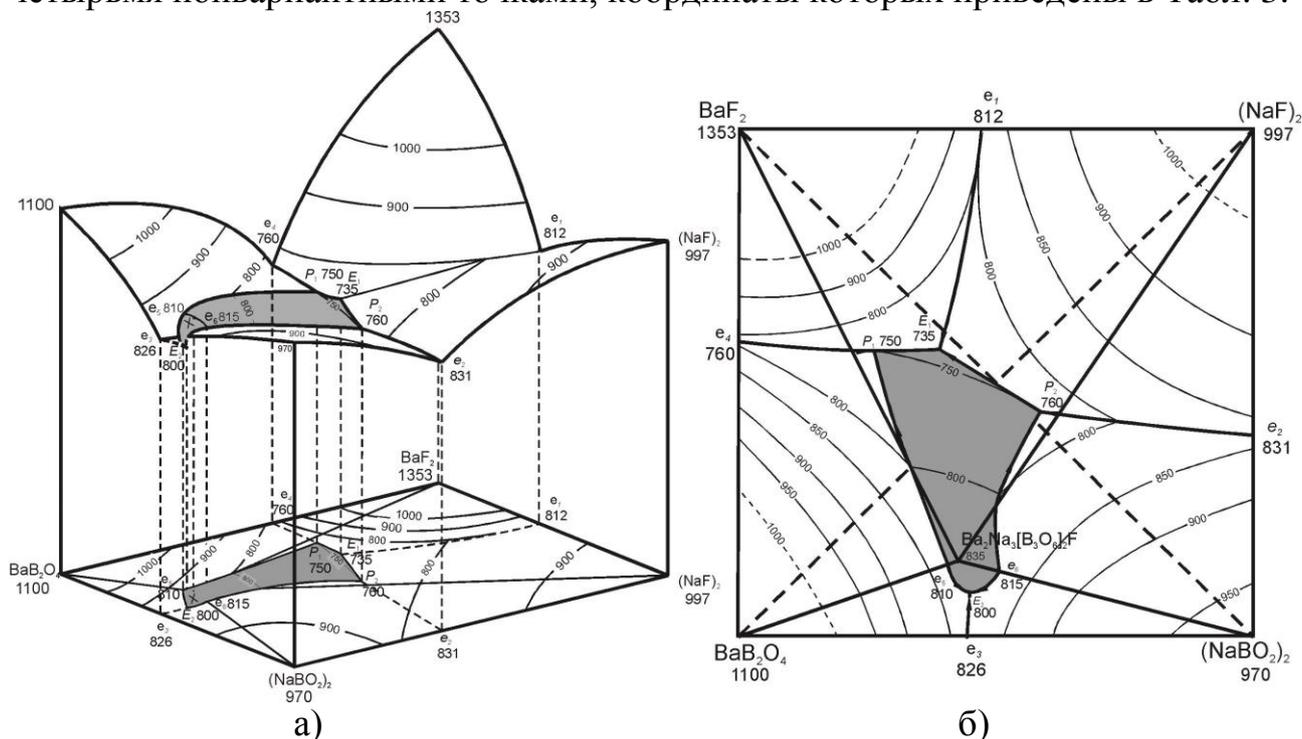


Рис. 11. Диаграмма состояния тройной взаимной систем Na, Ba // VO_2 , F (а), проекция поверхности ликвидуса на квадрат составов (б). Температуры указаны в градусах Цельсия.

Таблица 3. Координаты нонвариантных точек системы Na, Ba // VO_2 , F.

Обозначение	Характеристика	Состав (мол %)				Т, °С
		$(\text{NaBO}_2)_2$	BaB_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

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], однако аналога данной системы, в которой происходит образование тройного соединения при отсутствии двойных нам найти не удалось. Согласно данным Бережного вероятность образования тройного соединения при отсутствии соединений в образующих бинарных системах менее 0.01 [Бережной, 1970]. Проведенный анализ существующих классификаций тройных взаимных систем [Бергман, Домбровская, 1929; Бергман, Бухалова, 1952; Диогенов, 1994] 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.

Метафторидоборат натрия-бария $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$. Соединение $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$ кристаллизуется в centrosymmetric виде симметрии $P6_3/m$. Область прозрачности $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$ простирается от 0.197 до 3 мкм. Соединение плавится конгруэнтно при температуре 835 °C. На рис. 12 (а,б) показаны проекции ac структуры centrosymmetric высокотемпературной модификации бората бария $\alpha\text{-BaB}_2\text{O}_4$ ($R\bar{3}c$, $a = 7.235(1) \text{ \AA}$, $c = 39.192(4) \text{ \AA}$, $Z = 18$, [Mighell et al., 1966]) и $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$. Структуры обоих соединений имеют псевдослоистый характер. В структуре $\alpha\text{-BaB}_2\text{O}_4$ происходит чередование слоев, сложенных атомами бария в шестерной (полиэдр – тригональная призма) и девятерной координации, соответственно, со слоями из компланарно расположенных метагрупп $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$. Структуру $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$ можно рассматривать как структуру $\alpha\text{-BaB}_2\text{O}_4$, в которой атомы бария в шестерной координации замещены на треугольники $[\text{Na}_3\text{F}]^{2+}$, согласно схеме $\text{Ba}^{2+} \rightarrow [\text{Na}_3\text{F}]^{2+}$, с сохранением общей топологии структуры. Атомы бария в структуре $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$ находятся в десятерной координации (9 атомов кислорода и один атом фтора).

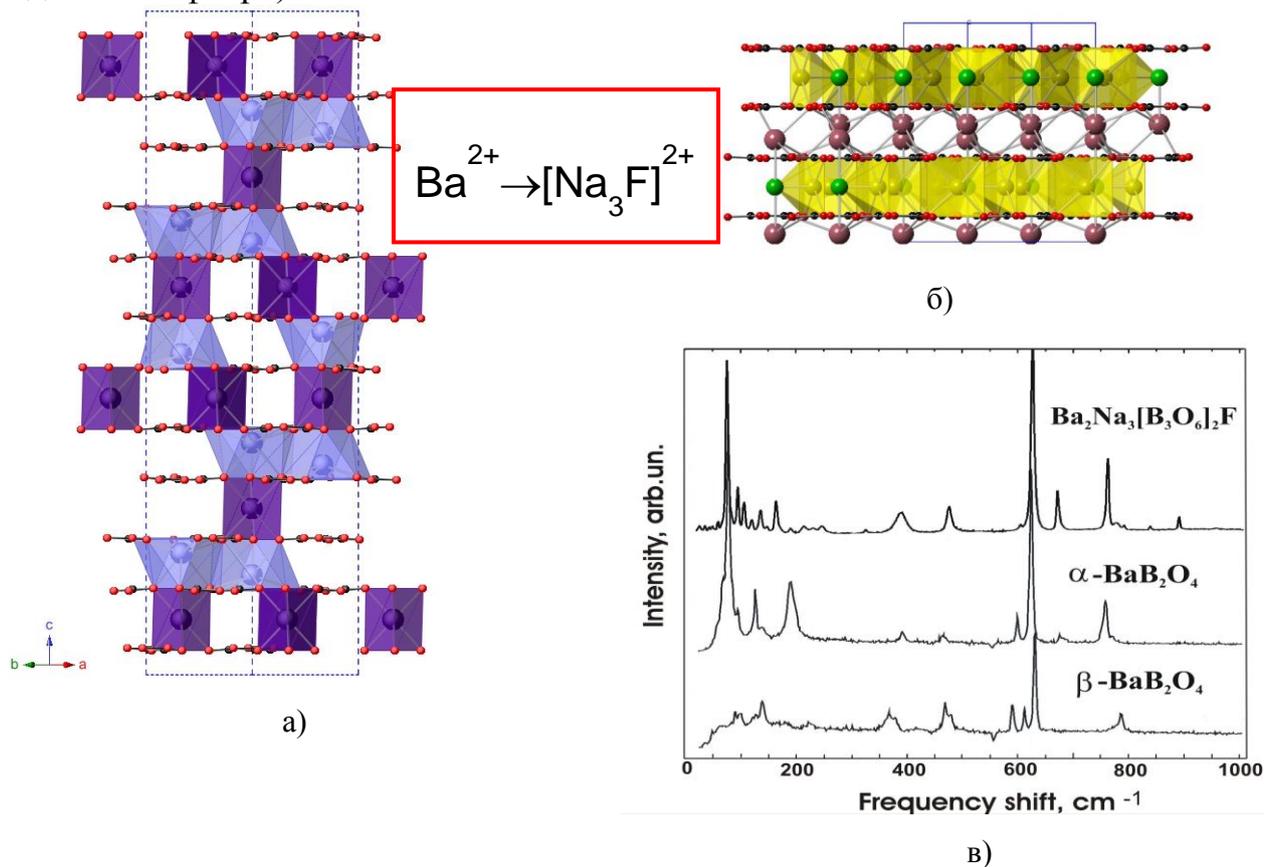


Рис. 12. Проекция ac структуры $\alpha\text{-BaB}_2\text{O}_4$ (проекция построена по данным [Mighell et al., 1966]) и $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$ (а, б); атомы бария, натрия, фтора, бора и кислорода показаны светло-фиолетовым, желтым, зеленым, черным и красным цветом, соответственно. Спектры комбинационного рассеяния образцов (спектрометр TriVista 777, длина волны возбуждения 514.5 нм) (в).

О близости структур соединений α -BaB₂O₄ и Ba₂Na₃[B₃O₆]₂F свидетельствует также близость спектров комбинационного рассеяния света (рис. 12в). В соединении Ba₂Na₃(B₃O₆)₂F наблюдаются дополнительные полосы в области внешних (слабые полосы в области 100–270 см⁻¹) и внутренних колебаний (полосы 840 и 892 см⁻¹). **Обращаясь к классической триаде «состав – структура – свойство» в кристаллах соединения Ba₂Na₃(B₃O₆)₂F, так же как и в α -BaB₂O₄, можно ожидать высокого двупреломления.**

Разработана методика выращивания кристаллов Ba₂Na₃[B₃O₆]₂F оптического качества (рис. 13).

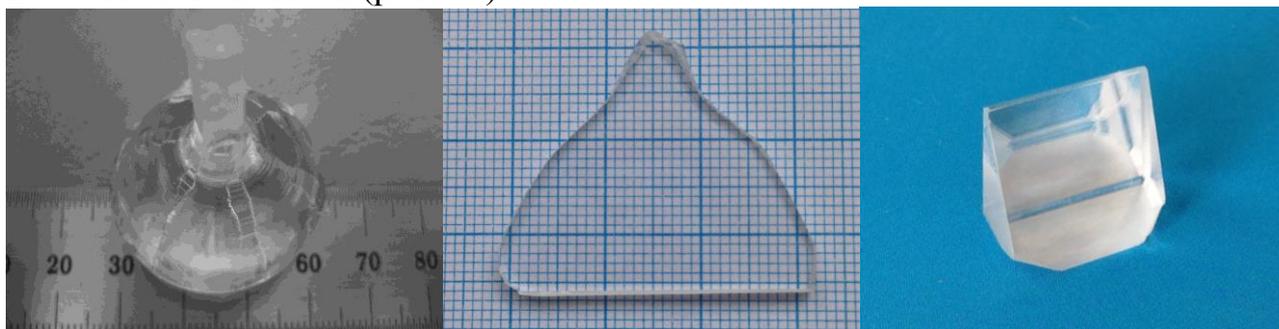


Рис. 13. Фотографии кристалла Ba₂Na₃[B₃O₆]₂F, выращенного на ориентированную вдоль оптической оси затравку, изготовленной из него пластины и призмы для исследования свойств.

В сотрудничестве с коллегами из Института автоматики и электрометрии СО РАН (ИАиЭ СО РАН) проведено сравнительное исследование свойств высокотемпературной модификации бора бария и нового соединения в *терагерцовых компонентах спектра*. Измерения проводили на импульсном терагерцовом спектрометре, разработанном в ИАиЭ 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. 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. Погрешность определения показателей преломления не превышала 0.003.

Результаты исследования Ba₂Na₃(B₃O₆)₂F показали, что в исследуемом диапазоне кристалл Ba₂Na₃(B₃O₆)₂F характеризуется лучшим сочетанием свойств для поляризационных применений, чем α -BaB₂O₄: на частотах от 0.3ТГц до 1ТГц двупреломление изменяется от $\Delta n = 0.45$ до $\Delta n = 0.47$, при близких значениях коэффициентов поглощения (рис. 14). **Для α -BaB₂O₄ величина $\Delta n/n = 0.23/2.73 = 0.08$, тогда как у Ba₂Na₃[B₃O₆]₂F двупреломление и отношение $\Delta n/n$ в два раза выше: $\Delta n/n = 0.45/2.85 = 0.16$.** Другими преимуществами являются существенно более низкая температура выращивания кристалла (температуры плавления Ba₂Na₃[B₃O₆]₂F и α -BaB₂O₄, 835°C и 1100 °C, соответственно) и устойчивость к влаге.

Заявка на изобретение на способ получения монокристаллов метафторидобората бария-натрия Ba₂Na₃(B₃O₆)₂F для поляризационных применений [Беккер, Солнцев, Давыдов, 2014] находится на рассмотрении.

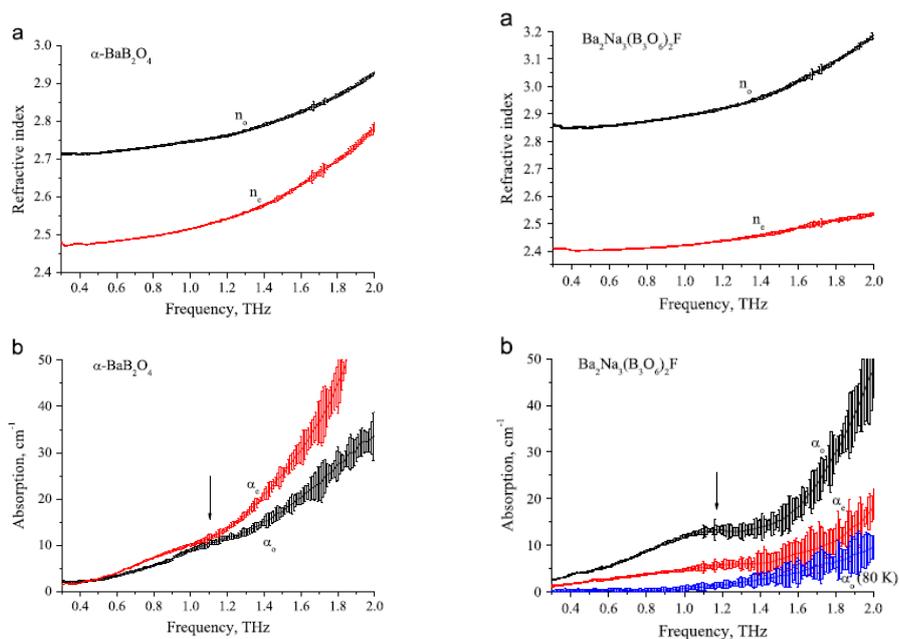


Рис.14. Зависимость показателей преломления и коэффициентов поглощения α - BaB_2O_4 и $\text{Ba}_2\text{Na}_3(\text{B}_3\text{O}_6)_2\text{F}$ от частоты.

Соединение $\text{Ba}_2\text{Na}_3(\text{B}_3\text{O}_6)_2\text{F}$ привлекло внимание зарубежных исследователей. В 2013 году опубликованы исследования свойств $\text{Ba}_2\text{Na}_3(\text{B}_3\text{O}_6)_2\text{F}$, проведенные нами [Antsygin et al., 2013]. 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.

Глава 3. ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ β - BaB_2O_4 В СИСТЕМЕ Na, Ba, B // O, F

Модифицированным методом Чохральского выращены кристаллы из различных растворителей системы Na, Ba, B // O, F, проанализированы характеристики растворителей и качество полученных кристаллов β - BaB_2O_4 .

Кристаллы выращивали из растворителей: I – BaF_2 ; II – «NaF» (BaF_2 и $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$); III – $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$; IV – NaBO_2 ; V – NaBaVO_3 ; VI – (NaBaVO_3 и $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$) (обозначения соответствуют таблице 4). Основными параметрами сравнения являлись температурный интервал кристаллизации β - BaB_2O_4 , значения теоретического и экспериментального коэффициентов выхода, а также содержание натрия в исходном высокотемпературном растворе. Ранее было показано, что именно натрий является основной примесью в кристалле при выращивании из натрийсодержащих растворов [Carillo Romo et al., 2001; Antsygin et al., 2002; Hong, Perlov et al., 2003; Hong et al., 2004].

Необходимыми условиями для использования кристаллов β - BaB_2O_4 является отсутствие трещин, включений, разориентированных блоков, которые

Таблица 4. Составы в системе Na, Ba, B // 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 60 BaB ₂ O ₄ – 20 Ba ₂ Na ₃ [B ₃ O ₆] ₂ F – 20 BaF 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 – 40 Ba ₂ Na ₃ [B ₃ O ₆] ₂ F	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

удается визуализировать при исследовании плоскопараллельных пластин в поляризованном свете, а также оптическая однородность кристаллов. Косвенным подтверждением оптической однородности является отсутствие рассеяния лазерного луча при прохождении через кристалл, иными словами, лазерный луч в кристалле не должен быть виден. Эта характеристика является решающей для практических применений.

I. В системе $BaB_2O_4-BaF_2$ стремительный пирогидролитиз BaF_2 на воздухе приводит к непрерывному изменению состава высокотемпературного раствора и, как следствие, образованию напряженных некачественных кристаллов, растрескивающихся при хранении. Рассеяние лазерного луча в кристаллах не наблюдалось.

II. В системе BaB_2O_4-NaF на стадии твердофазного синтеза происходит химическая реакция с образованием $Ba_2Na_3[B_3O_6]_2F$ и BaF_2 . Последующий пирогидролитиз BaF_2 приводит к изменению состава высокотемпературного раствора. Во всех кристаллах, при визуальном высоком качестве, наблюдалось рассеяние лазерного луча.

III. Ростовой состав системы $BaB_2O_4-Ba_2Na_3[B_3O_6]_2F$ характеризуется относительно высоким экспериментальным коэффициентом выхода 2.85 г/(кг·°C). Во всех кристаллах, при визуальном высоком качестве наблюдалось рассеяние лазерного луча.

IV. Система $BaB_2O_4-(NaBO_2)_2$ характеризуется наиболее высоким экспериментальным значением коэффициента выхода 3.22 г/(кг·°C), при этом получаемые кристаллы имеют низкое качество: в объеме кристаллов присутствовали многочисленные твердофазные включения.

V. В системе $BaB_2O_4-NaBaVO_3$ экспериментальные значения коэффициента выхода составляют $1.89 \div 1.60$ г/(кг·°C). Во всех кристаллах присутствовал узкий подзатравочный столб твердофазных включений, в остальном объеме видимые включения отсутствовали и не наблюдалось рассеяния лазерного излучения (рис. 15 а, б).

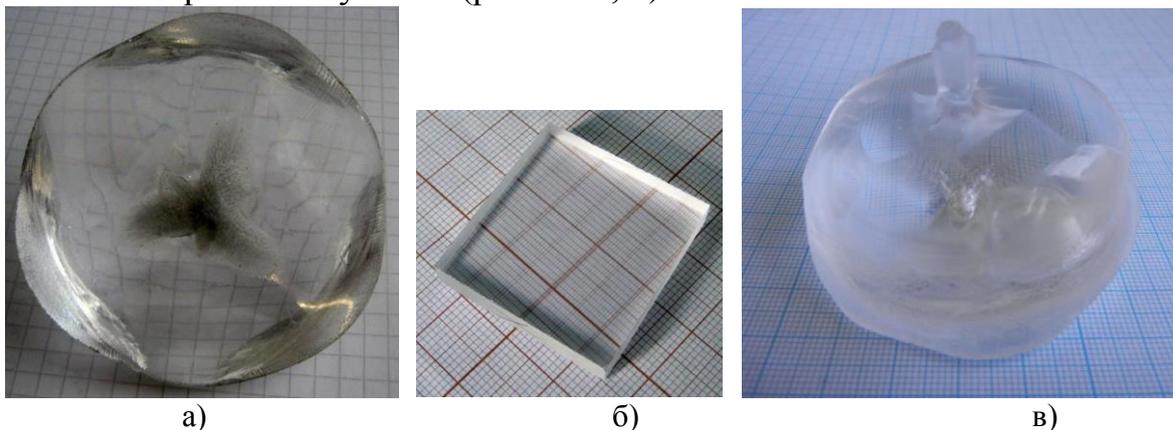


Рис. 15. Фотографии кристаллов, выращенного в системе $BaB_2O_4-NaBaVO_3$ и изготовленного оптического элемента (а, б); кристалл, выращенный в системе $BaB_2O_4-NaBaVO_3-Ba_2Na_3[B_3O_6]_2F$ (в).

VI. Нами выращены кристаллы из составов тройной системы $BaB_2O_4-NaBaVO_3-Ba_2Na_3[B_3O_6]_2F$ (рис. 15в). Один из исследованных составов указан в таблице 4. Кристаллы не содержали видимых включений. Экспериментальное

значение коэффициента выхода 2.20 г/(кг·°С), что выше, чем в системе V. Кристаллы характеризовались высоким оптическим качеством.

Потеря массы за один ростовой цикл в системах I–VI не превышала 1.2 %. Согласно принятой классификации, расплавы с потерями до 5 мас. % относятся к слаболетучим и пригодны для использования в открытых системах (Тимофеева, 1990).

Полагаем, что возникновение рассеивающих центров в кристаллах β - BaB_2O_4 связано с концентрацией натрия в исходном высокотемпературном расплаве, и как следствие, концентрацией натрия в кристалле β - BaB_2O_4 . Данные по содержанию примесей в кристаллах, полученные методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой, приведены в таблице 5. Согласно результатам анализов, концентрация натрия в кристалле как минимум на три порядка ниже концентрации натрия в высокотемпературном расплаве. В работе [Antsygin et al., 2002] для кристаллов β - BaB_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.

Таблица 5. Содержание Li, Na и K в кристаллах β - BaB_2O_4 , выращенных из составов I–VI (обозначения соответствуют таблице 4).

Система г/т	I BaF_2	II «NaF»	III $\text{Ba}_2\text{Na}_3(\text{B}_3\text{O}_6)_2\text{F}$	IV NaBO_2	V NaBaBO_3	VI BaB_2O_4 – NaBaBO_3 – $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$
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 составе, мас. %	—	4.75	7.22	7.05	3.11	4.09

На основании физико-химического анализа фазовых равновесий системы Na, Ba, B // O, F и результатов экспериментов по выращиванию кристаллов β - BaB_2O_4 *определена область составов в системе BaB_2O_4 – NaBaBO_3 – $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$, позволяющая воспроизводимо получать кристаллы β - BaB_2O_4 высокого оптического качества.*

Глава 4. ФТОРИДООРТОБОРАТЫ С НОВЫМ ТИПОМ АНИОННОГО ИЗОМОРФИЗМА

При исследовании фазовых равновесий системы BaB_2O_4 – BaF_2 – BaO нами открыты *фторидоортобораты*: соединение $\text{Ba}_5(\text{BO}_3)_3\text{F}$ (*Pnma*, $a = 7.60788(12)$ Å, $b = 14.8299(2)$ Å, $c = 10.28650(16)$ Å, $Z = 4$) и твердые растворы $\text{Ba}_7(\text{BO}_3)_{4-y}\text{F}_{2+3y}$ (*P63*), проявляющие анионный изоморфизм.

Класс *фторидортоборатов* – соединений с анионами F^- и $(BO_3)^{3-}$ – включает более сорока представителей с различной катионно-анионной стехиометрией при соотношении $F:(BO_3)$ в диапазоне 0.3 – 15.0. Многолетний интерес к ним связан с многочисленными практическими применениями в оптических системах [Wang et al., 2007; Li et al., 2010; Hu et al., 2011 и др.].

Структуры фторидортоборатов $Ba_5(BO_3)_3F$ и $Ba_7(BO_3)_{4-y}F_{2+3y}$. Структурный тип $Ba_5(BO_3)_3F$ и $Ba_7(BO_3)_{4-y}F_{2+3y}$ с крупными катионами бария удобнее всего описывается в аспекте катионной подрешетки с анионами в полостях [Vegas, 1985; Борисов, 1996; Blatov, 2011].

Вдоль оси z в структуре $Ba_5(BO_3)_3F$ можно выделить пентагон-треугольные сетки, сложенные катионами бария. В соединении различаются два типа анионов: (1) изолированный ион F^- в односторонней тригонально-пирамидальной координации в гранно-сопряженных октаэдрах, образующих цепочки вдоль оси a и (2) изолированные $(BO_3)^{3-}$ группы в трехшапочных тригональных призмах или искаженных тетрагональных антипризмах. Так как в соединении $Ba_5(BO_3)_3F$ не наблюдается анионного замещения, $(BO_3)^{3-}$ группы в указанном координационном окружении, по-видимому, не способны к изоморфному замещению.

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. 16). По классификации Wells (1975) данные сетки соответствуют полурегулярному типу.

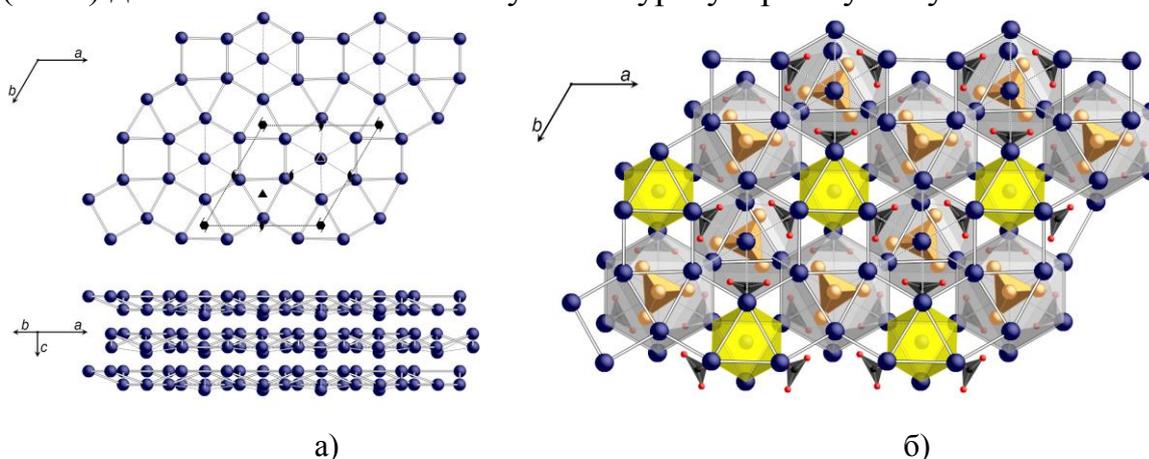


Рис. 16. Катионная подрешетка $Ba_7(BO_3)_{4-y}F_{2+3y}$: единичная сетка и последовательность сеток (а); структура $Ba_7(BO_3)_{4-y}F_{2+3y}$ в аспекте катионной подрешетки (б). Синим цветом показаны атомы Ba^{2+} . Атомы $F1$ находятся внутри желтых октаэдров. $[X_4]^{4-}$ группы показаны оранжевым цветом внутри серых полиэдров, $(BO_3)^{3-}$ группы показаны черными треугольниками.

В структуре $Ba_7(BO_3)_{4-y}F_{2+3y}$ различаются три типа анионов (рис. 17, 18).

Анионы $F1$ расположены в октаэдрических пустотах. Группы $(BO_3)^{3-}$ находятся внутри трехшапочной тригональной призмы. Катионное окружение изолированных $F1$ и $(BO_3)^{3-}$ анионов аналогично наблюдаемому в $Ba_5(BO_3)_3F$. Третий тип анионов – *пирамидальные группы $[X_4]^{4-}$* – являются отличительной особенностью структуры. Группы расположены в крупных одиннадцативершинных полостях на оси третьего порядка. Вершины пирамиды

$[X_4]^{4-}$ могут быть заняты или четырьмя атомами фтора $4F^-$, или атомом фтора и появившимся вместо одной из треугольных граней (кроме базальной) группой $(BO_3)^{3-}$. Это приводит к статистическому распределению пирамид $[(BO_3)F]^{4-}$ и $[4F]^{4-}$ в структуре соединения. В пирамиде $[(BO_3)F]^{4-}$ позиция бора (B2) статистически разбита на три позиции; $X1O-X2O = 2.459 \text{ \AA} (\times 2)$, $X2O-X2O = 2.449 \text{ \AA}$, $X2F-X2O = 2.882 \text{ \AA}$, $B2-X2F = 2.610 \text{ \AA}$. В основании пирамиды $[4F]^{4-}$ находятся три позиции X2F, в вершине – X1F: $X2F-X2F = 3.194 \text{ \AA}$, $X1F-X2F = 3.387 \text{ \AA}$ (рис. 18). Аналогичные плоские сетки с тремя типами анионов присутствуют в твердом растворе $Ba_{4-x}Sr_{3+x}(BO_3)_{4-y}F_{2+3y}$ ($P6_3mc$), в котором в дополнение к анионному изоморфизму, происходит катионное изоморфное замещение.

Оба твердых раствора могут быть отнесены к структурному типу $M_7(BO_3)_3[X_4]Z$ ($M^{2+} = Ba^{2+}, Sr^{2+}$; $[X_4]^{4-} = [F_4]^{4-}, [(BO_3)F]^{4-}, [SiO_4]^{4-}$; $Z^- = F^-, CN^-$). Его характерная особенность – обязательное наличие, наряду с треугольными анионами $(BO_3)^{3-}$ и одноатомными анионами Z^- , тетраэдрических анионных групп $[X_4]^{4-}$. Мы предполагаем, что возможное взаимодействие между атомами фтора делает группу $[F_4]^{4-}$ структурно подобной четырехзарядным 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].

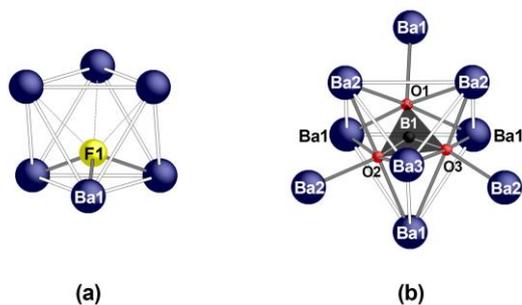


Рис. 17. Координационные полиэдры изолированных анионов фтора $F1$ (a) и $(BO_3)^{3-}$ -треугольников (b).

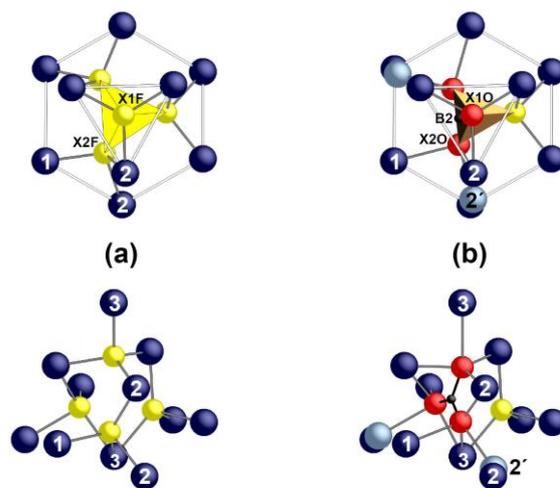


Рис. 18. Координация пирамидальной группы $[X_4]^{4-}$ в реализации $[4F]^{4-}$ (a) и $[(BO_3)F]^{4-}$ (b). Атомы F, B и O показаны желтыми, черными и красными сферами, соответственно. Атомы Ba показаны синим и голубым цветом.

Следует обратить внимание на специфическую особенность данной структуры – формирование в крупной катионной полости ассоциата $[F_4]^{4-}$ из одноимённо заряженных ионов, что достаточно необычно с точки зрения кристаллохимии. Однако, подобные примеры в литературе известны: в работе [Zou et al., 2011] описан Ba,Cs-фторидокарбонат $Cs_3Ba_4(CO_3)_3F_5$ ($P6_3mc$), относящийся к тому же структурному типу $M_7(BO_3)_3[X_4]Z$ и являющийся

максимально фтористым карбонатным аналогом Ва,Sr-фторидоортобората. 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 Å (×3) и 3.67 (×3) Å).

Механизм замещения $(VO_3)^{3-} \leftrightarrow 3F^-$ в структурах фторидоортоборатов. Изоморфизм $(VO_3)^{3-} \leftrightarrow 3F^-$ до недавнего времени был описан лишь в одном соединении – $\alpha-Mg_2(VO_3)_{1+x}F_{1-3x}$ ($x \leq 0.14$) [Бровкин и Никишова, 1975]. Значительно позднее на основании данных спектроскопии было сделано предположение об аналогичном изоморфизме в соединении $Eu_3(VO_3)_{2-x}F_{3+3x}$ [Antic-Fidancev *et al.*, 2000], однако кристаллохимического обоснования замещения $(VO_3)^{3-} \leftrightarrow 3F^-$ в указанных соединениях, равно как и его отсутствия во множестве других ортоборатов, предложено не было.

Проведенный анализ структур ряда природных и синтетических фторидоортоборатов, позволяет заключить, что возможность замещения зависит от наличия в структуре специфических тетраэдрических анионных групп $[(VO_3)F]^{4-}$. Так, например, несмотря на наличие в структуре фторидоортобората алюминия $Al_6(VO_3)_5F_3$ (минерал *еремеевит*) [Sokolova *et al.*, 1987] суперпозиции $(VO_3)^{3-}$ -треугольников и треугольных групп $(F_3)^{3-}$ (F–F = 2.93 Å), не наблюдается даже следов их взаимозамещения. Предложенный подход объясняет тот факт, что замещение $(VO_3)^{3-} \leftrightarrow 3F^-$ проявляется лишь во фторидоортоборатах, а также позволяет прогнозировать возможность изоморфизма $[(VO_3)F]^{4-} \leftrightarrow [F_4]^{4-}$ в соединениях с $[(VO_3)F]$ -группами в структуре. К таким соединениям, в частности, относятся $Gd_2(VO_3)F_3$ [Muller-Bunz, Schleid, 2002] и $Yb_5(VO_3)_2F_9$ [Haberer, Huppertz, 2009].

Природный аналог соединения $\alpha-Mg_2(VO_3)_{1+x}F_{1-3x}$ – минерал *перцевит*, исследованные образцы которого соответствуют формуле $Mg_2(VO_3)_{1-x}[SiO_4]_x(F,OH)_{1-x}$ ($x \leq 0.25$) (*Pna2_1*) [Schreyer *et al.*, 2003; Galuskina *et al.*, 2008] также демонстрирует способность к сложному анионному изоморфизму. При этом в *перцевите* проявляется дополнительное изоморфное замещение $((VO_3)^{3-} + F^-) \leftrightarrow [SiO_4]^{4-}$. Очевидно, что наиболее благоприятной для такого замещения позицией в структуре является тетраэдрическая группа $[(VO_3)F]^{4-}$, что подтверждается структурными данными, обнаружившими статистически заселённый $[SiO_4]$ -тетраэдр, изоморфно замещающий группу $[(VO_3)F]^{4-}$ [Schreyer *et al.*, 2003; Galuskina *et al.*, 2008]. Таким образом, структурное сходство анионных групп $[(VO_3)F]^{4-}$, $[F_4]^{4-}$ и четырёхзарядного тетраэдрического аниона, проявляется не только в существовании силикатных аналогов фторидоортоборатов, но и непосредственно в изоморфизме по схеме $[(VO_3)F]^{4-} \leftrightarrow [F_4]^{4-} \leftrightarrow [SiO_4]^{4-}$, и может быть использовано для дизайна фторидоборатных материалов на основе различных ортосиликатных структур, а также для создания смешанных галогенидо-ортоборато-ортосиликатных композиций.

Представляет особый интерес взаимозаменяемость кристаллохимически близких фторид- и гидроксид-анионов. Ранее цепочка замещений $[(F,OH)_4]^{4-} \leftrightarrow [(VO_3)(F,OH)]^{4-} \leftrightarrow [SiO_4]^{4-}$ рассматривалась в виде частных случаев, первым среди которых было замещение $[SiO_4]^{4-} \leftrightarrow [(OH)_4]^{4-}$ в гидрогроссуляре [см., например, Rossman & Aines, 1991], а также его более общий случай $[SiO_4]^{4-} \leftrightarrow$

$[(F,OH)_4]^{4-}$ [Valley et al., 1983]. Убедительные доказательства совместного вхождения ортоборат-анионов и однозарядного гидроксид-аниона, замещающих кремнекислородный тетраэдр в оливине были опубликованы совсем недавно [Ingrin et al., 2014]. Обобщение обнаруженного нами во фторидоборатах изоморфизма в виде цепочки $[(F,OH)_4]^{4-} \leftrightarrow [(BO_3)(F,OH)]^{4-} \leftrightarrow [SiO_4]^{4-}$ позволяет объединить разрозненные наблюдения, опубликованные ранее, и привлечь внимание к сопряжённому вхождению ортоборат-, фторид- и гидроксид-анионов в структуры силикатов.

Оптические и магнитные свойства $Ba_5(BO_3)_3F$ и $Ba_7(BO_3)_{4-y}F_{2+3y}$. 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.

Кристаллы $Ba_5(BO_3)_3F$ прозрачны в широком спектральном диапазоне от 234 нм до 6.6 мкм в среднем ИК-диапазоне. Ширина запрещенной зоны E_g – 5.31 и 5.40 эВ при 300 и 80 К, соответственно. В коротковолновой области присутствуют две полосы поглощения вблизи 265 и 365 нм. Изучены спектры рентгено-, фото- и термолюминесценции. 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). Два центра дырочного типа O_1^- и O_5^- интерпретируются как локализованный на ионе кислорода дефицит электрона. Сигналы ЭПР для этих центров при $H \parallel c$ состоят из двух полос. Расщепление одиночной линии связано с взаимодействием с ядром атома ^{19}F . Выбор O_1 и O_5 обусловлен энергетически более выгодным захватом «дырки» атомом кислорода на ближайшем расстоянии от F^- . 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 [O'Brien, 1955]. Энергии переходов между p -подуровнями центров O_1^- и O_5^- соответствуют УФ- и ИК-областям спектра.

Получены кристаллы $Ba_7(BO_3)_{3.51}F_{3.47}$ ($P6_3$, $a = 11.18241(11)$ Å, $c = 7.23720(8)$ Å, $Z = 2$, $y = 0.49$) 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. Кристалл $Ba_7(BO_3)_{4-y}F_{2+3y}$ 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.

Рентгеновское облучение приводит к появлению интенсивных дополнительных полос в спектре поглощения, при этом образец приобретает фиолетовый (до черного) цвет, что является редким или даже единственным описанным в литературе для кристаллов боратов примером (рис. 19, 20). На рис. 19б 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. Установлено, что рентгеновское излучение проникает в

достаточно тонкий слой, около 50 мкм, что связано с высокой плотностью соединения (5.228 г/см^3).

Наведенная окраска исчезает при воздействии излучением с длинами волн от 300 до 450 нм или при нагревании до 300-450 К. Данное свойство позволяет легко управлять пространственным распределением центров окраски. Пример полученного изображения приведен на рис. 20б.

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 $g \geq g_e$ центров. Линии ЭПР с $g_c = 2.0038$ ($\text{H} \parallel [001]$) и $g = 2.0147$ ($\text{H} \parallel [010]$), обозначенные на рис. 21 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.

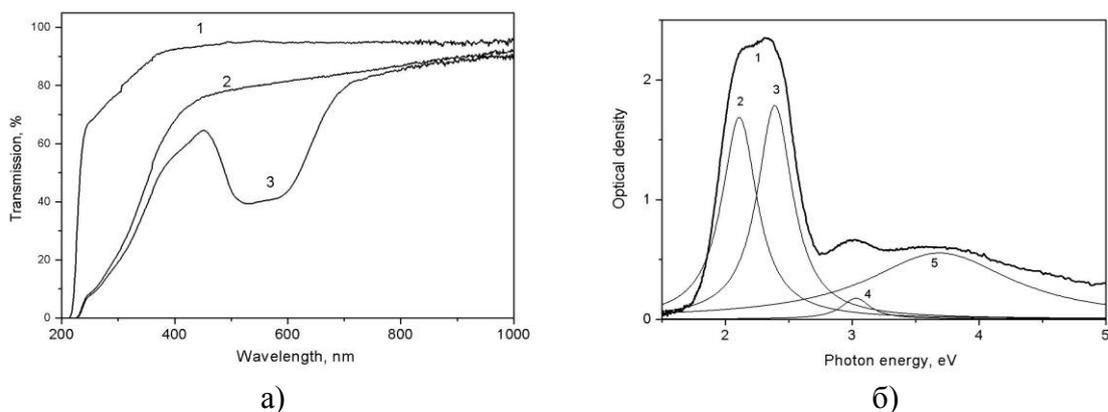


Рис. 19. Спектры пропускания $\text{Ba}_7(\text{VO}_3)_{3.51}\text{F}_{3.47}$ в УФ области (справа) при $T = 300 \text{ К}$; $d = 0.5 \text{ мм}$ (1) и $d = 3 \text{ мм}$ (2, 3) до (1, 2) и после облучения рентгеновскими лучами в течение 30 мин (3) (а); дифференциальный спектр, характеризующий наведенное рентгеновскими лучами поглощение $\text{Ba}_7(\text{VO}_3)_{4-y}\text{F}_{2+3y}$ ($y = 0.49$) (1). Спектры (2–5) – результат разложения на четыре гауссовы компоненты (б).

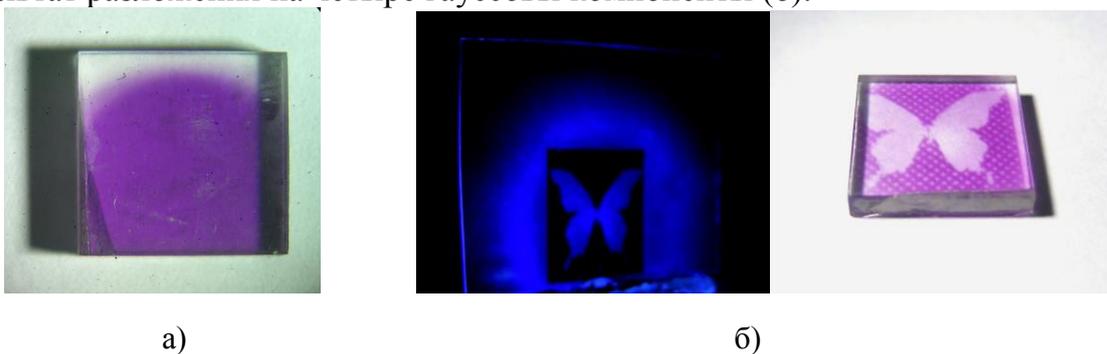


Рис. 20. Изменение окраски образца $\text{Ba}_7(\text{VO}_3)_{3.51}\text{F}_{3.47}$ после рентгеновского облучения (~30 мин, настольная рентгеновская установка, вольфрамовый анод) (а), оптическое обесцвечивание диодным лазером (405 нм, 100 Вт) предварительно облученного образца через трафарет с изображением бабочки (б).

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^- $g_{\text{max}} = 1.959$, $g_{\text{min}} =$

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.

При $H \parallel [001]$ центр O_{x1}^- представлен четырьмя полосами с соотношением интенсивностей 1:3:3:1. Такой спектр 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^- представлен широкими линиями с неразрешенной структурой. Такой спектр можно ожидать при захвате «дырки» атомом кислорода: $O_1^{2-} + X\text{-облучение} \rightarrow e^- + O_1^-$.

Оценка расщепления p -уровней (расстояние между вышележащими p_x , p_y и состоянием p_z) для иона O_{x1}^- : $E_x = 19840\text{--}17090 \text{ см}^{-1}$ (2.459–2.118 эВ или 504–585 нм), $E_y = 36857\text{--}32250 \text{ см}^{-1}$ (4.57–4.13 эВ или 271–310 нм). Аналогичная оценка расщепления p -уровней иона O_1^- из Δg_{\parallel} дает $E_{\parallel} = 2\lambda\varepsilon^2/(\Delta g_{\perp})^2 = 47114 \text{ см}^{-1}$ (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.

Таким образом, 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 $[(VO_3)F]^{4-}$. Полагаем, что именно по этой причине подобное явление не наблюдалось ранее в кристаллах боратов.

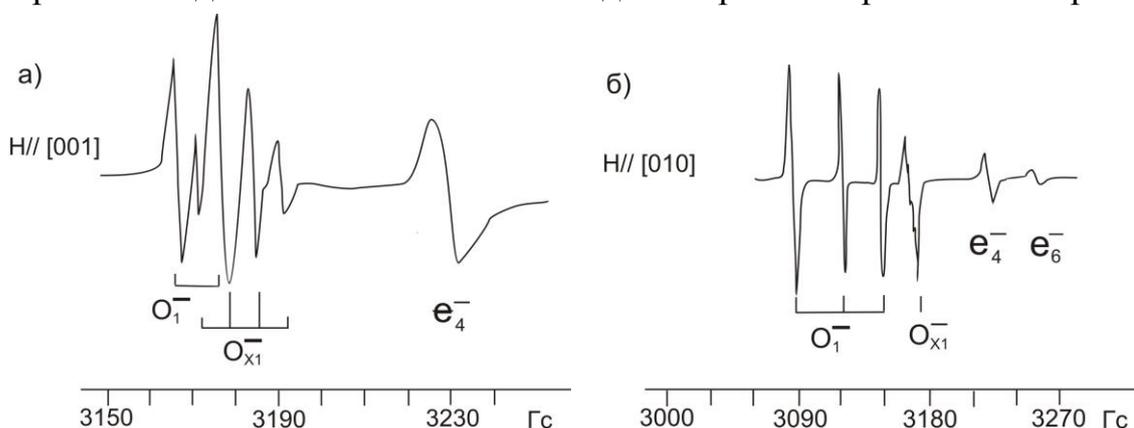


Рис. 21. ЭПР спектры облученного кристалла $Ba_7(VO_3)_{3.51}F_{3.47}$, записанные при 80 К при $H \parallel [001]$ (а) и $H \parallel [010]$ (б).

Наличие вакансионных узлов в структуре $Ba_7(VO_3)_{4-y}F_{2+3y}$ и $Ba_{4-x}Sr_{3+x}(VO_3)_{4-y}F_{2+3y}$, 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.

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 - BaB_2O_4 , в сочетании с исследованием кристаллохимических особенностей и свойств новых соединений.

1. В тройной системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3$ подтверждено существование соединения NaBaVO_3 ($C2/m$); открыты новые соединения: ортоборат натрия-бария $\text{NaBa}_4(\text{VO}_3)_3$ ($Ia3d$) и борат бария $\text{Ba}_5(\text{VO}_3)_2(\text{B}_2\text{O}_5)$ ($P2_12_12_1$), в структуре которого присутствуют две независимые ортогруппы и пирогруппа. Уточнена фазовая диаграмма системы $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3$. Установлено, что соединение $\text{Ba}_5(\text{VO}_3)_2(\text{B}_2\text{O}_5)$ ($2.5\text{BaO}:\text{B}_2\text{O}_3$) ошибочно принимали за соединение со стехиометрией $\text{Ba}_2\text{B}_2\text{O}_5$ ($2\text{BaO}:\text{B}_2\text{O}_3$), которого в действительности не существует.

Определены области первичной кристаллизации новых соединений. Установлено, что разрез $\text{BaB}_2\text{O}_4-\text{NaBaVO}_3$ в твердом состоянии является квазибинарным, пересекает области первичной кристаллизации соединений $\text{NaBa}_4(\text{VO}_3)_3$ и $\text{Ba}_5(\text{VO}_3)_2(\text{B}_2\text{O}_5)$ и характеризуется протяженной областью кристаллизации β - BaB_2O_4 .

2. Установлено, что в системе $\text{BaB}_2\text{O}_4-\text{BaF}_2$ вследствие пирогидролиза высокотемпературного раствора происходит постепенный переход 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 β - BaB_2O_4 и сокристаллизации соединений β - BaB_2O_4 и $\text{Ba}_5\text{B}_4\text{O}_{11}$.

3. Построена диаграмма состояния *тройной взаимной системы Na, Ba // BO_2 , F*, в которой происходит образование тройного соединения $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$ ($P6_3/m$) в отсутствие двойных соединений. Проведенный анализ существующих классификаций тройных взаимных систем позволяет отнести изученную систему к новому еще не описанному в литературе типу тройных взаимных систем.

4. Определена область составов в системе $\text{BaB}_2\text{O}_4-\text{NaBaVO}_3-\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$, позволяющая воспроизводимо получать кристаллы β - BaB_2O_4 высокого оптического качества.

5. Разработана методика выращивания кристаллов оптического качества нового фторидометабората бария-натрия $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$ из высокотемпературных растворов. 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 модификация бората бария: для α - BaB_2O_4 величина $\Delta n/n = 0.23/2.73 = 0.08$, тогда как у $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$ 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 $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$ для поляризационных применений находится на рассмотрении.

6. В системе $\text{BaO}-\text{BaF}_2-\text{B}_2\text{O}_3$ открыты *фторидобораты* $\text{Ba}_7(\text{VO}_3)_{4-y}\text{F}_{2+3y}$

($P6_3$) с новым типом анионного изоморфизма и соединении $Ba_5(VO_3)_3F$ ($Pnma$).

Установлено, что фторидобораты, проявляющие изоморфизм со стехиометрией $(VO_3)^{3-} \leftrightarrow 3F^-$, примерами которых являются новые соединения $Ba_{4-x}Sr_{3+x}(VO_3)_{4-y}F_{2+3y}$ ($P6_3mc$) и $Ba_7(VO_3)_{4-y}F_{2+3y}$ ($P6_3$), имеют характерную общую структурную особенность – тетраэдрические анионные группы $[(VO_3)F]^{4-}$, структурно подобные группам $[F_4]^{4-}$. Возможность вариации анионной составляющей в рамках одной структуры видится весьма перспективным инструментом для управления свойствами фторидоортоборатных материалов.

Структурное сходство анионных групп $[(VO_3)F]^{4-}$, $[F_4]^{4-}$ и четырёхзарядных тетраэдрических анионов 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 $Ba_5(VO_3)_3F$ и $Ba_7(VO_3)_{4-y}F_{2+3y}$ оптического качества, изучены оптические и магнитные свойства.

Облучение кристаллов $Ba_7(VO_3)_{4-y}F_{2+3y}$, $Ba_{4-x}Sr_{3+x}(VO_3)_{4-y}F_{2+3y}$ рентгеновскими лучами приводит к появлению темно-фиолетовой окраски, – явлению, не описанному ранее для кристаллов боратов. 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 данной структуры и изоморфно замещается группой $[(VO_3)F]^{4-}$. 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.

Основные публикации по теме диссертации

1. 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. С. 1114–1116.
2. 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 $NaBa_4(VO_3)_3$ // ЖНХ. 2004. Т. 49. № 7. С. 1078–1082.
3. 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 β - BaB_2O_4) // Кристаллография. 2005. Т. 50. № 1. С. 169–176.
4. 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. Crystal Growth. 2005. V. 275. № 1-2. P. e669–e674.
5. Кох А.Е., Кононова Н.Г., Федоров П.П., Беккер Т.Б., Кузнецов С.В. Выращивание объемных кристаллов β - BaB_2O_4 высокого оптического качества в системе BaB_2O_4 - $NaBaVO_3$ // Неорганические материалы. 2005. Т. 41, № 1. С. 64–69.
6. 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 BaO-BaB₂O₄ // ЖНХ. 2005. Т. 50. № 11. С. 1868–1872.
7. 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. Crystal Growth. 2008. V. 310. № 7-9. P. 1943–1949.
8. Кох А.Е., Кононова Н.Г., **Беккер Т.Б.**, Федоров П.П., Нигматулина Е.А., Иванова А.Г. Исследование роста кристаллов β -BaB₂O₄ в системе BaB₂O₄-NaF и новый фторборат Ba₂Na₃[B₃O₆]₂F // Кристаллография. 2009. Т. 54. №1. С.125–131.
9. **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 // Crystal Growth & Design. 2009. V. 9. № 6. P. 4060–4063.
10. Кох А.Е., Кононова Н.Г., **Беккер Т.Б.**, Федоров П.П., Кузнецов С.В. Фазовые равновесия в системе BaB₂O₄-NaF // Неорганические материалы. 2010. Т.46. №1. С.77–80.
11. **Беккер Т.Б.**, Кононова Н.Г., Кох А.Е., Кузнецов С.В., Федоров П.П. Фазовые равновесия по разрезу Ba₂Na₃[B₃O₆]₂F-BaF₂ // Кристаллография. 2010. Т. 55. №5. С. 930–934.
12. Kokh A.E., **Bekker T.B.**, Vlezko V.A., Kokh K.A. Development of the β -BaB₂O₄ crystal growth technique in the heat field of three-fold axis symmetry // J. Crystal Growth. 2011. V. 318. № 1. P. 602–605.
13. **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. P. 3822–3826.
14. **Bekker T.B.**, P.P.Fedorov, Kokh A.E. The ternary reciprocal system Na, Ba // BO₂, F // Crystal Growth & Design. 2012. V. 12 (1). P. 129–134.
15. **Беккер Т.Б.**, Кох А.Е., Федоров П.П., Стонога С.Ю. Исследование фазовых равновесий и выращивание кристаллов beta – BaB₂O₄ в системе BaB₂O₄-Ba₂Na₃[B₃O₆]₂F // Кристаллография. 2012. Т. 57. №2. С. 356–360.
16. Rashchenko S.V., **Bekker T.B.**, Bakakin V.V., Seryotkin Yu.V., Shevchenko V.S., Kokh A.E., Stonoga S.Yu. New Fluoride Borate Solid-solution Series Ba_{4-x}Sr_{3+x}(BO₃)_{4-y}F_{2+3y} // Crystal Growth & Design. 2012. V. 12 (6). P. 2955–2960.
17. **Беккер Т.Б.**, Федоров П.П., Кох А.Е. Фазообразование в системе BaB₂O₄-BaF₂ // Кристаллография. 2012. Т. 57. №4. С. 643–647.
18. Уракаев Ф. Х., **Беккер Т. Б.**, Стонога С. Ю., Шевченко В. С., Кох А. Е. Влияние механической активации на свойства шихты для выращивания кристаллов BaB₂O₄ и Ba₂Na₃[B₃O₆]₂F // Известия РАН. Серия физическая. 2012. Т. 76. № 7. С. 923–927.
19. **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. 2012. V.14. P. 6910–6915.
20. Solntsev V.P., Yelissejev A.P., **Bekker T.B.**, Kokh A.E., Stonoga S.Yu., Davydov A.V., Maillard A. Growth and optical properties of Yb³⁺ and Tb³⁺ codoped BaB₂O₄ crystals // Optics Communications. 2012. V.285. P. 5205–5209.
21. Rashchenko S.V., Likhacheva A. Yu., **Bekker T.B.** Preparation of a macrocrystalline pressure calibrant SrB₄O₇: Sm²⁺ suitable for the HP-HT powder diffraction // High Pressure Research. 2013. V.33, №4. P. 720–724.
22. Rashchenko S.V., **Bekker T.B.**, Bakakin V.V., Seryotkin Yu.V., Kokh A.E., Gille P., Popov A.I., Fedorov P.P. A new mechanism of anionic substitution in fluoride borates // J. Applied Crystallography. 2013. V.46. P. 1081–1084.

23. 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 // Optics Communications. 2013. V.309. pp. 333–337.
24. Yelisseyev A.P., Jiang X., Solntsev V.P., **Bekker T.B.**, Lin Z. Optical and magnetic properties of $Ba_5(BO_3)_3F$ single crystals // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. V.16. P. 24884–24891.
25. **Беккер Т.Б.**, Федоров П.П. Новый тип тройных взаимных систем: система Na, Ba || BO_2 , F // ЖНХ. 2014. Т.59, №12. 1754–1758.
26. Ращенко С.В., Бакакин В.В., Козлова С.Г., **Беккер Т.Б.**, Федоров П.П. Особенности анионного изоморфизма во фторидоборатах // ЖСХ. 2015. Т. 26, №1. С. 91–98.
27. Solntsev V.P., **Bekker T.B.**, Yelisseyev A.P., Davydov A.V., Surovtsev N.V., Adichtchev S.V. Growth and optical properties of Nd^{3+} -doped $Ba_2Na_3[B_3O_6]_2F$ crystals // J. Cryst. Growth. 2015. V. 412. P. 49–53.

Подписано к печати 16.03.2015
Формат 60×84/32. Печать офсетная
Печ. л. 2,0. Тираж 120. Зак. №45

Издательство СО РАН
630090 Новосибирск, Морской пр., 2
Отпечатано в Издательстве СО РАН

