

Борат бария β - BaB_2O_4 — материал для нелинейной оптики

П.П.Федоров, А.Е.Кох, Н.Г.Кононова

Институт кристаллографии им. А.В.Шубникова Российской академии наук

119991 Москва, Ленинский просп., 59, факс (095) 135–1011

Институт минералогии и петрографии Сибирского отделения Российской академии наук

630090 Новосибирск, просп. акад. Коптюга, 3, факс (383) 233–2792

Проанализированы данные о структуре, полиморфизме, фазовых равновесиях, способах выращивания, свойствах и применении монокристаллов низкотемпературной модификации бората бария.

Библиография — 201 ссылка.

Оглавление

| | |
|--|-----|
| I. Введение | 741 |
| II. Бораты бария. Система $\text{BaO} - \text{B}_2\text{O}_3$ | 742 |
| III. Стеклообразование в системе $\text{BaO} - \text{B}_2\text{O}_3$ | 745 |
| IV. Методы получения BaB_2O_4 | 746 |
| V. Полиморфизм и кристаллическая структура | 747 |
| VI. Особенности кристаллизации расплава BaB_2O_4 | 750 |
| VII. Выращивание монокристаллов β - BaB_2O_4 | 751 |
| VIII. Дефекты и примеси в кристаллах | 757 |
| IX. Концентрационное переохлаждение | 757 |
| X. Свойства и применение кристаллов β - BaB_2O_4 | 759 |
| XI. Заключение | 760 |

I. Введение

Бораты бария обладают многими интересными и практически важными свойствами, поэтому помимо чисто научных аспектов, интерес исследователей к боратам бария связан с возможностью их использования в современных технологиях. В настоящее время бораты бария применяют при изготовлении керамических глазурей, люминофоров, оксидных катодов, а также в качестве добавок к пигментам при производстве водоэмulsionионных красок.^{1–8} Система $\text{BaO} - \text{B}_2\text{O}_3$ (составная часть системы $\text{BaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$) является основной для синтеза специальных оптических стекол.^{9–14}

Историю изучения бората бария BaB_2O_4 можно разбить на два этапа. Первое сообщение о синтезе монокристаллов

BaB_2O_4 относится еще к XIX в.^{1,2} В 1950-х годах методом рентгеноструктурного анализа было установлено строение анионов в кристаллических боратах.^{3,4,15} Расшифровки структур ряда боратов бария, в том числе и высокотемпературной модификации BaB_2O_4 , проведены (правда, с невысокой степенью достоверности) в 1960-е годы.^{16–18}

Две кристаллические модификации[†] BaB_2O_4 , высоко- (α) и низкотемпературная (β), были описаны и рентгенографически охарактеризованы в работе¹².

В анионах атомы бора могут иметь различную координацию атомами кислорода — треугольную и тетраэдрическую. При этом тетраэдрическая координация соответствует sp^3 -гибридизации электронных орбиталей атома бора, а треугольная — sp^2 -гибридизации.¹⁹ Как правило, в боратионах атомы бора находятся в обеих координациях. Как треугольники BO_3 , так и тетраэдры BO_4 обладают способностью конденсироваться, объединяясь через вершины (мостиковые атомы кислорода) с образованием полианионов. Наличием полимерных анионов в расплавах боратов объясняется гистерезис свойств (в частности вязкости) и способность к стеклообразованию.⁸

Начало второго этапа исследований BaB_2O_4 относят к 1980-м годам, когда были открыты нелинейные оптические свойства монокристаллов низкотемпературной модифика-

П.П.Федоров. Доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник ИК РАН. Телефон: (095) 330–7874, e-mail: ppf@newmail.ru

А.Е.Кох. Кандидат технических наук, заведующий лабораторией роста кристаллов ИМП СО РАН. Телефон: (383) 233–3947, e-mail: kokh@mail.ru

Н.Г.Кононова. Ведущий технолог ИМП СО РАН. Телефон: (383) 233–3947.

Область научных интересов авторов: материаловедение, стеклообразование, фазовые превращения, физикохимия неорганических соединений.

Дата поступления 14 марта 2002 г.

[†] В литературе высоко- и низкотемпературную модификации бората бария обозначают, как правило, α - и β - BaB_2O_4 соответственно (и мы придерживаемся именно такой системы обозначений), хотя в некоторых работах можно встретить и противоположные обозначения.

ции бората бария — $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ (BBO)[‡] (см.^{20–25}). Его кристаллы не имеют центра симметрии; этим обусловлено наличие целого ряда особых свойств у данного соединения.^{26, 27} Оно обладает совокупностью превосходных нелинейно-оптических характеристик (большой эффективный коэффициент генерации второй гармоники (ГВГ), который в ~6 раз выше коэффициента ГВГ кристаллов дигидрофосфата калия; большое двулучепреломление; широкий диапазон спектральной прозрачности (190–3500 нм); высокий порог лазерного разрушения), а также имеет хорошие механические свойства и практически не гигроскопично. Сравнение свойств BBO со свойствами других оптических нелинейных кристаллов показывает, что борат бария — наилучший материал для генерации ультрафиолетового излучения на длине волны 200 нм. Монокристаллы BBO применяют в оптоэлектронике для преобразования частоты лазерного излучения (в частности, видимого в ультрафиолетовом) по механизмам генерации второй и высших (до пятой) гармоник. В последнее время исследуется преобразование частоты излучения кристаллами BBO по механизму вынужденного комбинационного рассеяния (ВКР).^{28–30}

В последние 10 лет были синтезированы^{31–39} новые кристаллы с нелинейно-оптическими свойствами, в том числе из семейства боратов, такие как LiB_3O_5 (LBO)[§] (см.³¹), $\text{KBe}_2\text{B}_3\text{O}_2$ (KBBF),³² $\text{Sr}_2\text{Be}_2\text{B}_2\text{O}_7$ (SBBO),³³ $\text{LiCsB}_6\text{O}_{10}$ (CLBO),³⁴ $\text{Ba}_2\text{Be}_2\text{B}_2\text{O}_7$ (TBO) и $\text{K}_2\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$ (KABO),³⁵ BiB_3O_3 (BIBO),³⁶ однако BBO не теряет своего значения.

Нелинейно-оптические свойства монокристаллов боратов обусловлены явлением электронной делокализации,^{37, 38, 40–43} в комплексных бор-кислородных анионах. Простейшими из них являются треугольники $[\text{BO}_3]^{3-}$ и кольцевые тримеры $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$ (три треугольника BO_3 , связанные вершинами) и $[\text{B}_3\text{O}_7]^{5-}$ (два треугольника BO_3 , связанные тетраэдром BO_4) (рис. 1). Высокая поляризуемость кристаллов боратов (сравнимая с поляризуемостью органических ароматических веществ) обусловлена особенностями их электронного строения. Механические свойства и стойкость к лазерному излучению (порог разрушения) у этих кристаллов достаточно высоки, что типично для неорганических кристаллов.⁴⁴

Для использования в оптоэлектронике (фотонике) необходимы высококачественные кристаллы: без включений, двойников, неоднородностей, термических напряжений и вариаций показателя преломления, строго определенной кристаллографической ориентации, как правило, достаточно больших (сантиметровых) размеров. Монокристаллы BBO выращивают или из растворов в расплавах (флюсов) с использованием модифицированных методов Киропулоса и Чохральского,^{45, 46} или прямой кристаллизацией переохлажденного расплава. Высокая вязкость расплавов и их склонность к стеклообразованию осложняют процесс выращивания кристаллов. Полимерным строением расплавов боратов можно в какой-то степени управлять, смешав кислотно-основные равновесия.^{47, 48} Низкий выход пригодного для практического применения материала, нежелательные вариации свойств кристаллов и высокая стоимость готовых оптических элементов обусловлены методическими проблемами, возникающими при выращивании кристаллов.

‡ Отметим, что имеется определенная путаница в терминологии. Соединение, состав которого можно записать как $\text{BaO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$, обычно называют метаборатом бария (как соль $\text{Ba}(\text{BO}_2)_2$ метаборной кислоты HBO_2),² но иногда его называют диборатом бария (см., например,⁴). Диборат бария — это $2\text{BaO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$.² В соответствии с кристаллической структурой формулу BBO правильнее писать как $\text{Ba}_3(\text{B}_3\text{O}_6)_2$.

§ В скобках приведены используемые обозначения, широко распространенные в литературе.

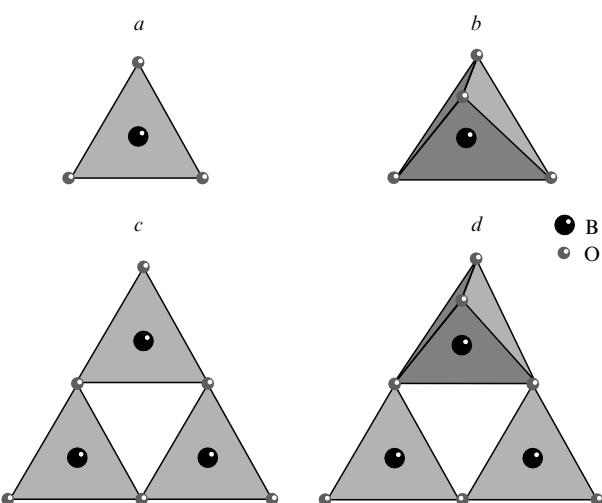


Рис. 1. Структурные единицы, присутствующие в кристаллах боратов.

a — BO_3 ; *b* — BO_4 ; *c* — B_3O_6 ; *d* — B_3O_7 .

В последние годы возник интерес к монокристаллам высокотемпературной α -модификации BaB_2O_4 ,⁴⁹ которые обладают центром симметрии. Они характеризуются высоким двулучепреломлением, широким диапазоном оптической прозрачности (190–3500 нм) и могут составить конкуренцию кристаллам кальцита, широко используемым в линейной оптике.

Кристаллам BBO посвящено большое число работ. Несмотря на это, некоторые из актуальных проблем, касающихся как фундаментальных (неэтихометрия, полиморфизм, фазовые равновесия, термодинамика), так и прикладных (выявление причин характерных оптических и структурных неоднородностей кристаллов BBO, оптимизация условий выращивания кристаллов) аспектов изучения и выращивания этих кристаллов, до конца не решены.

II. Бораты бария. Система $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3$

При изучении фазовых равновесий в системе $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ при 30°C (рис. 2) найдены тетрагидрат метабората бария $\text{BaO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot4\text{H}_2\text{O}$ и гептагидрат трибората бария $\text{BaO}\cdot3\text{B}_2\text{O}_3\cdot7\text{H}_2\text{O}$.^{2, 50} В ранних работах сообщалось о существовании еще некоторых гидратированных боратов бария.² Позднее был синтезирован $\text{BaO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot5\text{H}_2\text{O}$,⁴ который образуется в разбавленных растворах и, по-видимому, является метастабильным,⁵ а также $\text{BaB}_2\text{O}_4\cdot1.67\text{H}_2\text{O}$.⁵¹ Расшифровка кристаллических структур $\text{BaO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot4\text{H}_2\text{O}$ (см.⁵²) и $\text{BaO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot5\text{H}_2\text{O}$ (см.^{53, 54}) показала, что в этих кристаллах находятся изолированные тетраэдрические группы $\text{B}(\text{OH})_4$, и формулы этих соединений можно записать как $\text{Ba}[\text{B}(\text{OH})_4]_2$ и $\text{Ba}[\text{B}(\text{OH})_4]_2\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Методом гидротермального синтеза в системах $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{M}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) при 280°C и 70 атм получены следующие кристаллические соединения: $\text{Ba}_2[\text{B}_5\text{O}_8\cdot(\text{OH})_2]\text{OH}$, $\text{Ba}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})]\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}_5[\text{B}_2\text{O}_3\cdot(\text{OH})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$.^{55–58}

В работах^{59, 60} методом термического анализа изучена диаграмма плавкости системы $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3$. С помощью кристаллоструктурного анализа выявлено образование шести конгруэнтно-плавящихся соединений: $3\text{BaO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$, $2\text{BaO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{BaO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{BaO}\cdot2\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{BaO}\cdot3\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{BaO}\cdot4\text{B}_2\text{O}_3$ (сводную диаграмму состояния системы $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3$ см. в работе²). По-видимому, в этих работах имело место переохлаждение расплавов.

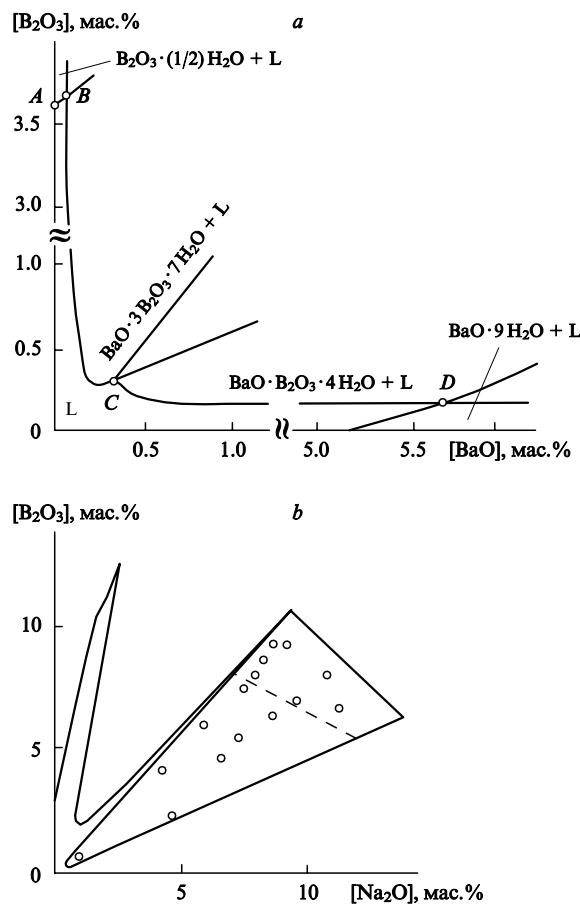


Рис. 2. Фазовые равновесия в системе $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ при 30°C (a)^{2, 50} и поле кристаллизации $\text{BaB}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (точки) в растворах боратов натрия при 25°C (b).⁵
a — точки B, C, D — эвтоники; b — штрих — граница между тетра- и пентагидратами.

Фазовые равновесия в системе $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3$ подробно изучены в работе¹² методами отжига и закалки, рентгенофазового и термического анализа. Авторы обнаружили только четыре конгруэнтно-плавящихся соединения, а именно $3\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, $\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, $\text{BaO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{BaO} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$. Вблизи оксида бора выявлена область расслаивания расплава.

Метаборат бария $\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ плавится конгруэнтно при 1095°C, температуры эвтектик с его участием равны 905 и 889°C.¹² Кроме высокотемпературной α -модификации $\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ выявлена и рентгенографически охарактеризована его низкотемпературная β -модификация. Температура перехода авторами статьи¹² не определена; сделано предположение, что она находится в интервале от 100 до 400°C. В дальнейшем при изучении тройной системы $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (см.¹³) были скорректированы (повыщены на $\sim 10^\circ\text{C}$) температуры некоторых фазовых превращений в системе $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3$; температура плавления $\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ указана равной 1105°C.

Обобщенная фазовая диаграмма системы $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3$ (рис. 3), предложенная Левиным и приведенная в справочнике¹⁰, считается общепринятой у специалистов по выращиванию кристаллов (см., например,^{11, 27, 46}). На рис. 3 нами (вслед за авторами работы⁴⁶) добавлена горизонтальная линия (штрих-пунктир), соответствующая полиморфному превращению $\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ при 925°C (см. ниже). Заметим, что границы области расслаивания, приведенные пунктиром, не соответствуют данным работы¹². В результате тщательного

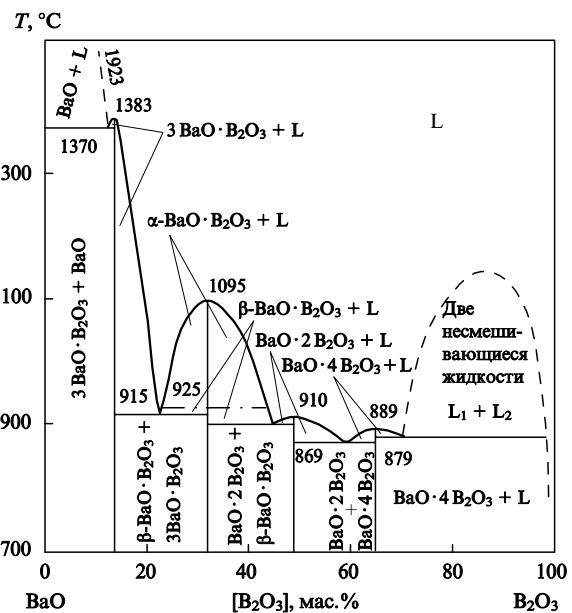


Рис. 3. Фазовая диаграмма системы $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3$.¹⁰

исследования⁶¹ определены координаты верхней критической точки купола расслаивания в этой системе: 1931°C, 6.6 мол. % BaO.

Среднюю часть фазовой диаграммы $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3$ повторно исследовал Хюбнер.⁶² Он показал, что в системе наряду с перечисленными выше соединениями образуются также $2\text{BaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$, $2\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ и $4\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$. Все они охарактеризованы рентгенографически. Температура конгруэнтного плавления $2\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ ($920 \pm 5^\circ\text{C}$) близка к температуре эвтектики между $\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ и $3\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$.^{12, 13} Температура полиморфного превращения $\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ составляет $925 \pm 5^\circ\text{C}$. Хюбнер предположил наличие областей гомогенности для обеих модификаций $\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, особенно широкую область для высокотемпературной модификации (рис. 4). Согласно этому варианту фазовой диаграммы, низкотемпературная модификация $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ не находится в равновесии с расплавом, обогащенным B_2O_3 , что противоречит данным работ^{63, 64}.

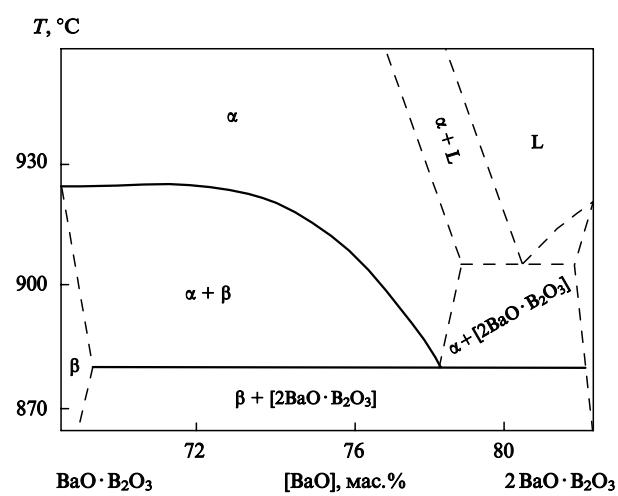


Рис. 4. Средняя часть фазовой диаграммы системы $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3$.⁶²

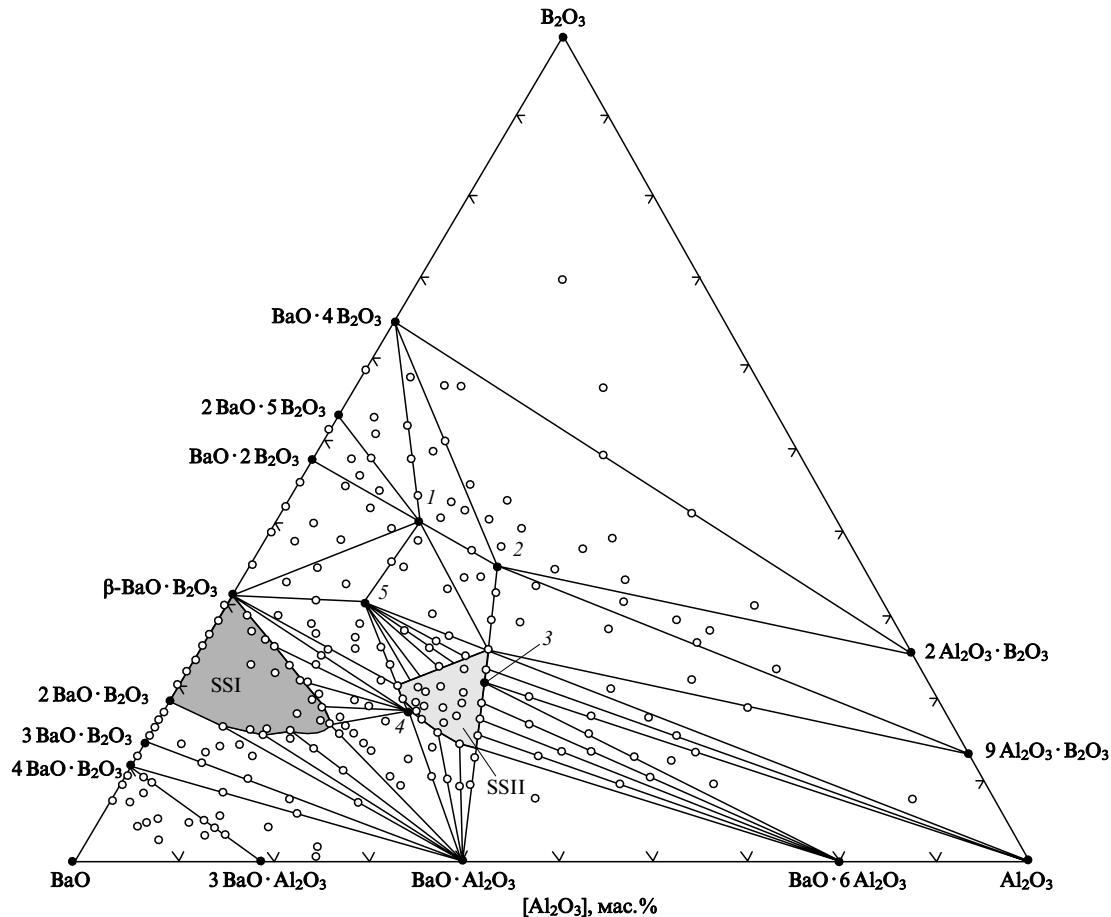


Рис. 5. Фазовые равновесия в системе $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ при 700°C .⁶⁵

Светлые точки — исследованные составы; темные точки — соединения; SSI, SSII — области твердых растворов; 1 — $2\text{BaO}\cdot 4\text{B}_2\text{O}_3\cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, 2 — $\text{BaO}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3\cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, 3 — $\text{BaO}\cdot \text{B}_2\text{O}_3\cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, 4 — $3\text{BaO}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$, 5 — $5\text{BaO}\cdot 6\text{B}_2\text{O}_3\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$.

При исследовании фазовых равновесий в системе $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ Хюбнер⁶⁵ отметил образование непрерывных твердых растворов при 700°C между $2\text{BaO}\cdot \text{B}_2\text{O}_3$ и низкотемпературной модификацией $\text{BaO}\cdot \text{B}_2\text{O}_3$ (рис. 5). Образование индивидуального соединения $2\text{BaO}\cdot \text{B}_2\text{O}_3$ было установлено на основании рентгенографических данных, полученных при изучении кристаллизации расплавов в некоторых тройных системах.⁶⁶ Согласно этим данным, $2\text{BaO}\cdot \text{B}_2\text{O}_3$ кристаллизуется в моноклинной сингонии (табл. 1) с параметрами решетки, близкими к параметрам решетки $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ в моноклинной установке (отличие в удвоении параметра c). Такая структура может возникать только при внедрении в решетку $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ ионов бария и кислорода, что сопровождается резким увеличением плотности.

Монокристаллы фазы $2\text{BaO}\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$ ($\text{Ba}_2\text{B}_{10}\text{O}_{17}$), обнаруженной Хюбнером,⁶² выращены авторами работы⁶⁸ путем медленного охлаждения расплава. Твердофазный синтез проведен при 750°C , температура плавления соединения — 901°C . Расплав легко стекается при охлаждении.

Кристаллические структуры соединений $\text{BaO}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ (BaB_4O_7), $\text{BaO}\cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ ($\text{BaB}_8\text{O}_{13}$) и $2\text{BaO}\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$ ($\text{Ba}_2\text{B}_{10}\text{O}_{17}$) расшифрованы соответственно в работах^{16, 18, 68} (см. табл. 1). Соединение $\text{BaO}\cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ при 700°C претерпевает фазовый переход из низкотемпературной ромбической в высокотемпературную тетрагональную модификацию, которая устойчива до конгруэнтного плавления при 889°C .⁶⁷ Теплота перехода — $2100 \text{Дж}\cdot \text{моль}^{-1}$. Фазовый переход вызывает двойникование кристаллов.

Согласно результатам исследования методом ИК-спектроскопии,⁷⁵ это соединение содержит изолированные треугольники BO_3 , т.е. является ортоборатом.

Сводная фазовая диаграмма системы $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3$ представлена на рис. 6. Поскольку температура плавления соединения $\text{Ba}_2\text{B}_{10}\text{O}_{17}$ (по данным работы⁶⁸) несколько выше, чем температура ликвидуса для этого состава (по данным работы¹²), то, видимо, такое соединение является стабильным. В этой концентрационной области авторы статьи¹² не наблюдали эффектов эвтектики, отвечающей кристаллизации $\text{BaO}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{BaO}\cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$, которая должна иметь место в соответствии с предложенным ими вариантом фазовой диаграммы. Вероятно, они просто пропустили соединение $2\text{BaO}\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$. В более ранней работе⁶⁰ в этой области концентраций отмечено конгруэнтно-плавящееся соединение другой стехиометрии.

Вопрос о «взаимоотношении» $2\text{BaO}\cdot \text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{BaO}\cdot \text{B}_2\text{O}_3$ остается открытым. Указанная Хюбнером температура плавления $2\text{BaO}\cdot \text{B}_2\text{O}_3$ гораздо ниже температур ликвидуса, приведенных в работах^{12, 59}, и, следовательно, не может отвечать равновесному конгруэнтному плавлению этого соединения. Однако она достаточно близка к температуре эвтектики. Можно предположить инконгруэнтное плавление $2\text{BaO}\cdot \text{B}_2\text{O}_3$ по перитектической реакции (см. рис. 6).

Наличие области гомогенности на основе $\text{BaO}\cdot \text{B}_2\text{O}_3$, указанной Хюбнером,⁶² согласуется с тем, что в работе¹² в этой области концентраций не был зафиксирован эффект эвтектики. На рис. 6 представлен вариант фазовых равновесий

Таблица 1. Кристаллографические характеристики безводных боратов бария.

| Соединение | Сингония | Пространственная группа | Параметры элементарной ячейки | | | | | Плотность, $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$ | Ссылки |
|-----------------------------------|---|-------------------------|-------------------------------|--------------------|------------------------|--------------------------------------|-----|--|--------|
| | | | $a, \text{\AA}$ | $b, \text{\AA}$ | $c, \text{\AA}$ | $\alpha, \beta, \gamma, \text{град}$ | Z | | |
| $\text{BaB}_8\text{O}_{13}$ | Ромбическая | $P222_1$ | 8.56 | 17.38 | 13.20 | | 8 | 2.91 | 18 |
| | | | 8.55 | 17.352 | 13.21 | | 8 | 2.927 | 67 |
| | Тетрагональная ^a | | 8.630 | | 13.268 | | 4 | 2.899 | 67 |
| BaB_4O_7 | Моноклинная | $P2_1/c$ | 10.56(1) | 8.20(1) | 13.01(1) | $\beta = 104.95(17)$ | 8 | 3.57 | 16 |
| | $\text{Ba}_2\text{B}_{10}\text{O}_{17}$ | $P1$ | 9.858(1) | 9.990(1) | 6.706(1) | $\alpha = 96.79(1)$ | 2 | 3.54 | 68 |
| | | | | | | $\beta = 106.64(1)$ | | | |
| $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ | Тригональная | $R\bar{3}c$ | 12.532 | | 12.717 | | 18 | 3.74 | 22 |
| | | | 12.529 | | 12.731 | | 18 | — | 69 |
| | | | 12.519 | | 12.723 | | 18 | — | 70 |
| | | | 12.547(6) | | 12.736(9) | | 18 | — | 44 |
| | | | 12.500(3) | | 12.6875(9) | | 18 | — | 71 |
| | | | 12.517(3) ^b | | 12.708(3) ^b | | 18 | — | 72 |
| $\alpha\text{-BaB}_2\text{O}_4$ | Тригональная | $R\bar{3}c$ | 7.2188(10) | | 39.000(4) | | 18 | 3.734 | 17 |
| | | | 7.2351 | | 39.192 | | 18 | 3.751 | 73 |
| $\text{Ba}_2\text{B}_2\text{O}_5$ | Моноклинная | $P2, Pm$ или $P2/m$ | 11.014(6) | 12.684(5) | 16.856(7) | $\beta = 99.82(3)$ | 19 | 5.07 | 62 |
| | Тригональная | — | — | 21.70 ^c | 12.74 ^c | | | | |
| $\text{Ba}_3\text{B}_2\text{O}_6$ | Ромбическая | — | 13.82 | 14.81 | 13.43 | | 16 | 5.11 | 74 |

^a При 725°C. ^b Легирование неодимом. ^c Пересчет авторов обзора данных работы⁶².

ций с областями твердых растворов на основе α - и $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ в соответствии с данными Хюбнера. Наличие этих областей предполагает сильную нестехиометрию BaB_2O_4 . Если она действительно имеет место, то положение точки максимума на кривой ликвидуса должно отклоняться от состава 1:1. Отметим, что плотность α - и $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ значительно ниже, чем среднее значение плотности, полученное с помощью линейной аппроксимации данных по соединениям в системе $\text{BaO-B}_2\text{O}_3$. Эта аномалия может частично компенсироваться за счет образования твердых растворов внедрения. Данный вопрос требует дальнейших исследований. Необходимо

также изучение термической устойчивости соединения $4\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$.

III. Стеклообразование в системе $\text{BaO-B}_2\text{O}_3$

При охлаждении расплавов в системе $\text{BaO-B}_2\text{O}_3$ образуются стекла.^{9, 11, 14} Наиболее устойчивые стекла (отливки массой до 50 г) получают при затвердевании расплава в интервале 16–40 мол.-% BaO , т.е. в области существования легкоплавких соединений $\text{BaO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, $2\text{BaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{BaO} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ (см. рис. 6). При увеличении скорости охлаждения область стеклообразования расширяется (для отливок массой 0.1 г — до 60.5 мол.-% BaO) и захватывает состав BaB_2O_4 . При охлаждении расплавов, обогащенных B_2O_3 , прозрачные однородные стекла не образуются. При температурах, несколько превышающих температуру ликвидуса, равновесный расплав представляет собой две несмешивающиеся жидкости различного состава. Каждая из этих жидкостей при охлаждении может образовать стекло, которое, как и расплав, состоит из различных фаз.

Оксид бора стеклуется сам по себе.⁹ Стеклообразный оксид бора можно легко получить из ортоборной кислоты, которая плавится при 176°C. В процессе длительного нагревания вода постепенно удаляется из расплава, но устранить из образца следы влаги чрезвычайно трудно. Остаточное содержание воды после прогревания в течение 19 ч при 1200°C составляет 0.127 мас.%. После пропускания через расплав сухого азота в течение 5 ч содержание воды уменьшается до 0.025 мас.%. Практически полностью обезвоженный материал был получен в результате длительного нагревания при давлении 1 Торр вначале в платиновом, а затем в графитовом тигле. Вязкость расплава зависит от содержания в нем воды: с уменьшением содержания воды от 0.248 до 0.025 мас.% температура, при которой достигается вязкость 10^4 Пз, возрастает от 537 до 550°C.

Примечательно, что вязкость B_2O_3 при 450°C (температура плавления) значительно ниже вязкости кремнезема при 1710°C, однако закристаллизовать стеклообразный оксид бора гораздо труднее, чем стеклообразный кремнезем. Предположено, что это обусловлено аномально высоким значением отношения энергии связи в стеклообразном B_2O_3 к

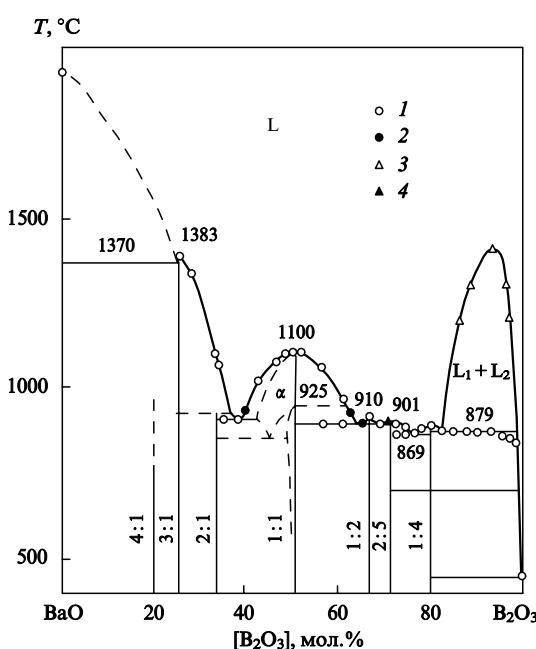


Рис. 6. Сводная фазовая диаграмма системы $\text{BaO-B}_2\text{O}_3$.

1 — данные работы¹², 2 — данные работы⁶⁴, 3 — данные работы⁶¹, 4 — данные работы⁶⁸.

температуре его плавления. Самопроизвольное расстекловывание B_2O_3 при атмосферном давлении не наблюдается. Чтобы закристаллизовать оксид бора, его нагревают при 225–250°C в течение нескольких дней в неплотно закрытом сосуде. При этом образец медленно теряет воду и превращается в сплошную мелкокристаллическую массу с плотностью 2.42 г· cm^{-3} и температурой плавления в интервале от 460 до 470°C. Содержание B_2O_3 в полученном материале составляет 99.4%, остальное, очевидно, приходится на долю связанной воды.

Рентгеновское исследование стеклообразного B_2O_3 показало, что его структура представляет собой неупорядоченную пространственную сетку из треугольников $[BO_3]^{3-}$ (в которой каждый атом кислорода связан с двумя атомами бора) или искаженных тетраэдров $[BO_4]$.

Стеклообразование характерно и для систем B_2O_3 с оксидами щелочных металлов. В системе $Na_2O-B_2O_3$ существуют две области стеклообразования,¹⁴ соответствующие концентрациям 0–8 (по другим данным 0–30) и 66.5–71.5 мол.% Na_2O . Вторая область стеклообразования совпадает с областью существования легкоплавких составов в окрестности эвтектики $NaBO_2-Na_4B_2O_5$. В системе $Na_2O-BaO-B_2O_3$ выявлена область стеклообразования поясного типа при содержании B_2O_3 выше 60 мол.%.⁷⁶

IV. Методы получения BaB_2O_4

Можно выделить четыре группы методов получения BaB_2O_4 : осаждение кристаллогидратов из водных растворов с последующим обезвоживанием; гидролиз аллоксидов; безводные твердофазные синтезы (возможно, с последующим плавлением) и синтезы из раствора в расплаве. К последней группе относят и различные способы выращивания монокристаллов, которые также можно рассматривать как своеобразные методы синтеза.

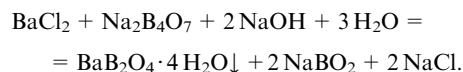
1. Осаждение $BaB_2O_4 \cdot nH_2O$ из водных растворов

Методы получения бората бария, основанные на осаждении кристаллогидратов $BaB_2O_4 \cdot nH_2O$ из водных растворов (водные методы), известны давно.^{2–8} Однако для получения шихты, необходимой для выращивания кристаллов, такие методы применяют редко.

Водные методы получения боратов различных металлов имеют некоторые общие черты. При осаждении из водных растворов бораты выделяются в виде кристаллогидратов. Содержание кристаллизационной воды зависит от условий синтеза. Кроме того, бораты могут выделяться в аморфном состоянии. Во многих синтезах такие бораты являются промежуточными продуктами, однако в определенных условиях они переходят в кристаллическое состояние. Аморфные бораты, как правило, очень реакционноспособны.

Вода в боратах может находиться в виде гидроксил-ионов и в виде сольватных молекул. С учетом этого становится понятным сложный процесс обезвоживания боратов при повышенной температуре: выделяются отдельные сольватные молекулы воды, а также вода гидроксильных групп, что связано с укрупнением борсодержащих анионов. Обычно вода удаляется в несколько стадий в интервале температур 100–200°C. Остаточная вода удаляется только при очень высоких температурах — ~1000°C (и выше). Обезвоживание боратов часто сопровождается своеобразным эффектом боратной перегруппировки,⁷⁷ впервые описанным в работе⁷⁸: в процессах обезвоживания кристаллическая решетка полностью разрушается, вещество становится аморфным; при дальнейшем нагреве происходит кристаллизация, сопровождающаяся экзотермическим эффектом, который проявляется на термограммах.

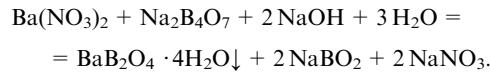
Синтез BaB_2O_4 методом осаждения из водных растворов должен проводиться в сильнощелочной среде с $pH > 11$; изменение pH во время кристаллизации должно быть небольшим. Синтез возможен при действии на раствор борной кислоты раствора $Ba(OH)_2$ (см.⁴) или $BaCl_2$.⁵¹ Однако удобнее проводить синтез, используя хлористый барий и смесь буры с едким натром.



Для поддержания pH необходим примерно двухкратный избыток осаждающей смеси. Выпадает хлопьевидный осадок, который через несколько часов превращается в кристаллический $BaB_2O_4 \cdot 4 H_2O$.

Поля кристаллизации $BaB_2O_4 \cdot 4 H_2O$ и $BaB_2O_4 \cdot 5 H_2O$ в растворах боратов натрия при 25°C для приведенной выше реакции изучены Годе.⁵ Показано, что возможно практически полное осаждение бора (в виде бората бария) из растворов (см. рис. 2,б). Недостатком рассматриваемого метода является наличие примесей натрия и хлора в осажденном продукте.

В работе⁸ предложено проводить синтез бората бария с использованием в качестве исходного реагента нитрата бария

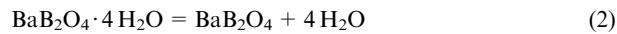


Для отмывки от ионов хлора (примесь в $NaOH$) и натрия предложено использовать раствор аммиака (для предотвращения перехода в полибораты). После сушки при 400–650°C в течение 30 мин получали безводный продукт.

Для перевода в кристаллический $BaO \cdot B_2O_3 \cdot 4 H_2O$ некристаллического бората бария рекомендовано⁶ размалывать его в растворе борной кислоты в присутствии KOH. Выход конечного продукта невелик — ~20%.

Обезвоживание тетрагидрата $BaO \cdot B_2O_3 \cdot 4 H_2O$ начинается при 70 и заканчивается при 140°C, а обезвоживание пентагидрата $BaO \cdot B_2O_3 \cdot 5 H_2O$ происходит в интервале температур 50–450°C.⁴ Заметим, что указанные в работе⁴ температуры плавления обезвоженных продуктов — 1015 и 925°C — существенно ниже равновесной температуры плавления; возможно, это объясняется влиянием остаточной воды. По данным работы⁵¹, обезвоживание $BaO \cdot B_2O_3 \cdot 1.67 H_2O$ происходит в интервале температур 90–170°C.

Осаждение тетрагидрата $BaB_2O_4 \cdot 4 H_2O$ из раствора с последующим термическим разложением по реакциям



использовано^{79–82} для получения BaB_2O_4 , применяемого в качестве шихты при выращивании кристаллов β - BaB_2O_4 из расплава (так называемый хлоридный метод). После переплавления или спекания BaB_2O_4 при 1095°C в течение 3 ч формируется крупнозернистый материал, более чистый по сравнению с шихтой, полученной твердофазным синтезом из карбоната бария. На термограмме, приведенной в работе⁸², четко виден пик, соответствующий плавлению при 1100°C.

Отметим, что при синтезе BaB_2O_4 термолизом кристаллогидратов можно гарантированно получать продукт стехиометрического состава. Кроме того, при использовании водных растворов, по-видимому, происходит очистка бариевых реагентов от примесей, в том числе от стронция и кальция, сильно влияющих на устойчивость кристаллических модификаций BaB_2O_4 .

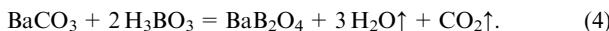
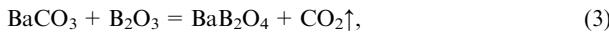
2. Синтезы методами «мягкой химии»

Для синтеза неорганических материалов в последние годы широко используют так называемые методы «мягкой химии» (см., например,⁸³). Такие методы можно применять и для синтеза бората бария. Авторы работы⁸⁴ подвергали стехиометрическую смесь триэтоксида бора и изопропоксида бария медленному гидролизу дистиллированной водой. Высушенный при 60°C в вакууме порошок представлял собой новую γ -модификацию BaB_2O_4 .

3. Безводные высокотемпературные синтезы

Возможен прямой синтез BaB_2O_4 сплавлением оксидов BaO и B_2O_3 при 1150°C в течение 1–2 ч.⁸⁵ Согласно результатам дифференциального-термического анализа (ДТА), реакция начинается при 1060°C.

Для получения бората бария — исходного материала в синтезе монокристаллов — обычно используют смесь BaCO_3 и B_2O_3 (см.^{86–89}) или H_3BO_3 .^{64, 80, 90–92} Синтез осуществляют в соответствии с уравнениями реакций

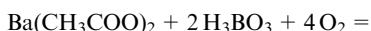
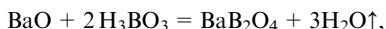


Смеси порошков, взятых в стехиометрическом отношении, механически перемешивают и нагревают, чтобы произошло спекание и плавление. Для реакции с оксидом бора спекание порошков проводят при 800°C в течение 10 ч, плавление — при 1200°C в течение 10 мин с последующей зонной плавкой (оба процесса проводят в графитовой лодочке в атмосфере аргона)⁸⁸ или на воздухе при 1150°C в течение 5 ч. При использовании H_3BO_3 рекомендован⁹² постадийный синтез с выдерживанием реакционной смеси при 150 и 700°C.

Обычно для синтеза используют платиновые тигли; в инертной среде (аргон) может быть использован графит.⁸⁸

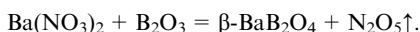
По-видимому, синтез ВВО можно проводить, применяя в качестве исходного соединения карбонат бария, по реакции Берцелиуса — кипячением суспензии карбоната бария в водном растворе борной кислоты (аналогично синтезу бората свинца⁴). Однако этот вариант не проверяли.

В качестве исходных реагентов для синтеза BaB_2O_4 используют и другие соединения бария: оксид,⁷⁹ ацетат,^{90, 91} нитрат.^{12, 82}



Реакцию с ацетатом проводили^{91, 92} в платиновом тигле, применяя ступенчатый нагрев, конечная выдержка составила 50 ч при 1150°C. Реакция протекает при доступе кислорода, однако она не всегда доходит до конца в условиях выращивания кристаллов, что приводит к загрязнению растущих кристаллов углеродом. В реакции с нитратом бария перегородку смесь реагентов нагревали до 700°C в течение 2 ч, и несколько раз повторно выше этой температуры.¹²

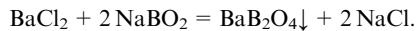
Авторы работы⁸² проводили реакцию



Перегородку смесь реагентов несколько раз нагревали от 700 до 850°C. Отмечено, что при использовании в качестве исходных веществ BaCO_3 или BaO в смеси с H_3BO_3 нельзя получить продукт, пригодный для прямого выращивания $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ по методу Чохральского.

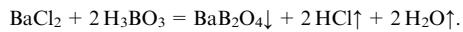
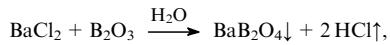
4. Кристаллизация из раствора в расплаве

Синтез бората бария может быть проведен путем обменных реакций в расплаве. Первый такой синтез был осуществлен в 1874 г.^{1, 79} по реакции



Более легкоплавкий хлорид натрия выступает в роли растворителя, избыток которого отмывают водой после охлаждения.

Для получения $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ могут быть использованы реакции, аналогичные процессам, лежащим в основе водных методов синтеза,^{93, 94}



Избыток хлорида бария играет роль флюса. Реакцию проводили в платиновом тигле при 1000°C в течение 2 ч.⁹³ Отмечено, что синтез BaB_2O_4 протекает за счет разницы между энергией, выделяющейся в результате реакции, и энергией пирогидролиза хлорида бария (~78 ккал).

Для получения стержня-затравки, необходимого для выращивания монокристаллов из раствора в расплаве, предложен⁹⁴ следующий метод: осажденные по реакции с борной кислотой поликристаллы BaB_2O_4 размалывают, формируют, спекают в атмосфере кислорода при 730–850°C, затем вновь размалывают и повторно спекают при 850–1095°C.

Многочисленные работы посвящены синтезу монокристаллов с использованием систем типа $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{--S}$ (или, более широко, $\text{BaO}\text{--B}_2\text{O}_3\text{--S}$), где S — расплав, играющий роль растворителя. Возможна как равновесная кристаллизация из расплава, отвечающая области первичной кристаллизации $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ на фазовых диаграммах, так и неравновесная. Из множества исследованных растворителей наибольшее распространение в настоящее время получил Na_2O (см. ниже).

На процесс выращивания монокристаллов из раствора в расплаве существенно влияют примеси, входящие в кристалл из растворителя. К ним относятся как компоненты расплава (в первую очередь натрий), так и примеси, содержащиеся в исходных реагентах, аккумулируемые растущим кристаллом (например, калий или стронций), а также примеси, вносимые материалом тигля (платина).

V. Полиморфизм и кристаллическая структура

Помимо двух упомянутых выше высоко- и низкотемпературной модификаций BaB_2O_4 в литературе имеются указания на существование по крайней мере еще одной неустойчивой низкотемпературной модификации, обозначаемой $\text{T-BaB}_2\text{O}_4$ (см.⁵¹), или $\gamma\text{-BaB}_2\text{O}_4$.^{84, 96} Рентгенограммы порошков, приведенные в работах^{51, 84, 96}, близки, но не тождественны. Образцы этой фазы получены дегидратацией $\text{BaB}_2\text{O}_4 \cdot 1.67 \text{H}_2\text{O}$ (см.⁵¹) и взаимодействием триэтоксида бора и изопропоксида бария. По данным авторов статьи⁸⁴, $\gamma\text{-BaB}_2\text{O}_4$ при нагревании до ~600°C необратимо переходит в $\alpha\text{-BaB}_2\text{O}_4$. ИК-Спектроскопическое исследование $\gamma\text{-BaB}_2\text{O}_4$ показало, что его структура представляет собой бесконечные анионные цепи тетраэдров $[\text{BO}_4]$, связанных вершинами (аналогичное строение имеют метабораты кальция, стронция, лития), в отличие от строения α - и $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ (см. выше).[‡]

Кристаллическая структура $\alpha\text{-BaB}_2\text{O}_4$ расшифрована авторами статьи¹⁷. Найдено, что кристалл характеризуется

‡ Еще две неустойчивые модификации BaB_2O_4 получены при кристаллизации стекол в системе $\text{BaO}\text{--B}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$.⁶⁵

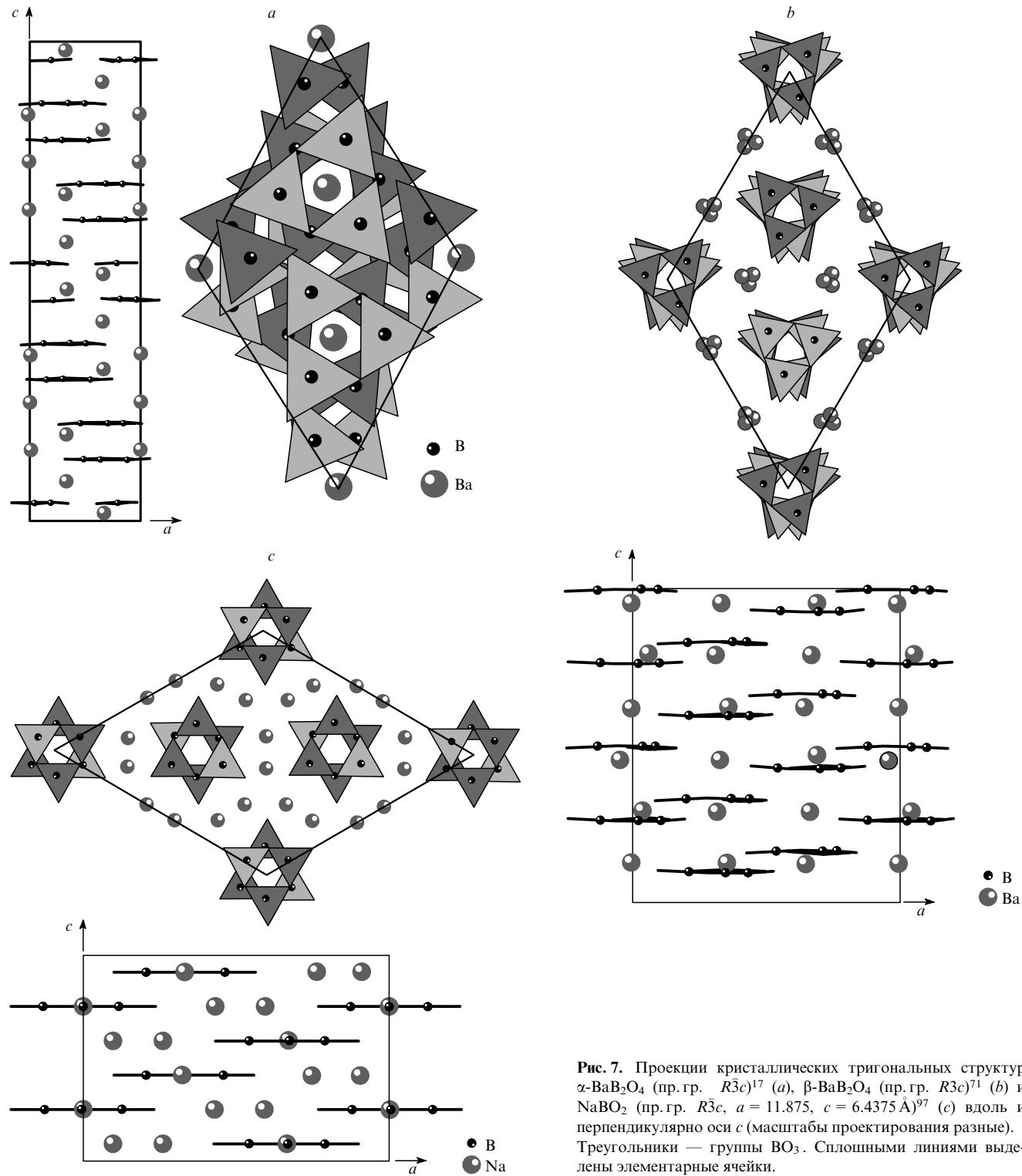


Рис. 7. Проекции кристаллических тригональных структур $\alpha\text{-BaB}_2\text{O}_4$ (пр. гр. $R\bar{3}c$)¹⁷ (a), $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ (пр. гр. $R\bar{3}c$)⁷¹ (b) и NaBO_2 (пр. гр. $R\bar{3}c$, $a = 11.875$, $c = 6.4375 \text{ \AA}$)⁹⁷ (c) вдоль и перпендикулярно оси c (масштабы проектирования разные). Треугольники — группы B_3O_5 . Сплошными линиями выделены элементарные ячейки.

тригональной сингонией, пространственная группа $R\bar{3}c$, которая является центросимметричной (рис. 7).

Для монокристаллов $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ определена⁶² моноклинная элементарная ячейка, пространственная группа $C2/c$, параметры элементарной ячейки: $a = 11.133$, $b = 12.67$, $c = 8.381 \text{ \AA}$, $\beta = 100.04^\circ$, $Z = 12$. Совпадение данных порошковой дифракции, приведенных в работах^{12,62}, указывает, что авторы обеих работ имели дело с одной и той же модификацией бората бария.

В статье⁶⁹ отмечено, что выбор элементарной ячейки Хюбнером⁶² был сделан ошибочно. По мнению авторов работы⁶⁹ кристаллы $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ одноосные, тригональные (кристаллографические характеристики см. в табл. 1). Это расхождение имеет принципиальный характер, поскольку пространственная группа $C2/c$ центросимметрична, а $R\bar{3}c$ нецентросимметрична. Данные работы⁶⁹ были подтверждены Фрелихом,⁷⁰ расшифровавшим кристаллическую структуру $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$. Очень близкие результаты получены в работе²², авторы которой считают, что кристалл

β - BaB_2O_4 характеризуется пространственной группой $R\bar{3}$. Данные этой работы использованы при интерпретации спектров комбинационного рассеяния света в кристаллах β - BaB_2O_4 .⁹⁸ Повторная расшифровка структуры,^{44, 71} данные пьезоэлектрических и электрооптических измерений^{38, 95} и метода комбинационного рассеяния света,^{99, 100} подтвердили, что низкотемпературная модификация бората бария имеет пространственную группу $R\bar{3}c$.

При тщательном исследовании монокристаллов BaB_2O_4 замечено⁸⁵ небольшое моноклинное искажение тригональной решетки при положительном teste на нецентросимметричность. Наблюдается небольшое расхождение параметров тригональной решетки β - BaB_2O_4 , полученных разными авторами (см. табл. 1).

Очевидно структурное родство высокого- и низкотемпературной модификаций: обе модификации имеют структуры слоистого типа и содержат почти плоские кольцевые бороксильные группы $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$, расположенные перпендикулярно оси третьего порядка; параметры решеток связаны простыми соотношениями $a_\alpha \approx \sqrt{3}a_\beta$, $c_\alpha \approx (1/3)c_\beta$, $Z_\alpha = Z_\beta$.

Группы $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$ имеются в структуре только одной из трех известных кристаллических модификаций метаборной кислоты, а именно метастабильной ромбической HBO_2 -III с температурой плавления 176°C.³ Следовательно, α - и β -модификации BaB_2O_4 являются солями этой кислоты.

При исследовании α - и β - BaB_2O_4 методом высокотемпературной спектроскопии комбинационного рассеяния света обнаружено^{99, 100} изменение числа линий в спектрах в области частот внутренних колебаний анионов $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$, отвечающее симметрии D_{3h}^6 и C_{3v}^6 соответственно. Длины внутрициклических и эзоциклических связей $\text{B}-\text{O}$ составляют ~ 1.40 и 1.32 Å соответственно.

Координация ионов бария в структурах α - и β -модификаций BaB_2O_4 различна. В высокотемпературной α -модификации имеется два типа атомов бария. В одной позиции координационное число атомов бария равно 6; во второй позиции координационное число — 9. В низкотемпературной β -модификации атомы Ba нерегулярным образом окружены восемью атомами кислорода, принадлежащим трем кольцевым боратным анионам, при этом расстояния $d(\text{Ba}-\text{O})$ составляют 2.613–3.025 Å. Рентгенограммы порошков α - и β - BaB_2O_4 представлены на рис. 8.

В связи с актуальностью изучения нелинейно-оптических свойств ВВО представляет интерес рассмотреть природу химических связей в этом соединении.^{38, 40–43, 98} В кольцевых анионах $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$ бор, находящийся в состоянии sp^2 -гибридизации, образует σ -связи с атомами кислорода. Заполненные орбитали атомов кислорода и вакантные орбитали атомов бора в пределах колец взаимодействуют между собой, образуя π -связи. Положительно заряженные ионы Ba^{2+} и отрицательно заряженные группы $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$ взаимодействуют электростатически. Между электронейтральными слоями имеет место межмолекулярное взаимодействие. В работах^{42, 43} из первых принципов рассчитана электронная структура и нелинейно-оптические коэффициенты ВВО. Результаты расчетов хорошо согласуются с экспериментальными данными. Как верхняя часть, так и дно зоны проводимости формируются энергетическими состояниями атомов, входящих в анионы $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$.

В литературе приведены различные значения температуры фазового перехода между β - и α -модификациями BaB_2O_4 : 100–400°C,¹² 880°C,¹⁰³ ~ 900 °C,⁴⁴ 917°C.¹⁰⁴ Значение 925 ± 5 °C, найденное Хюбнером⁶² и подтвержденное в работах^{23, 105} методами отжига и закалки, в настоящее время считается общепринятым.

Рассматриваемый фазовый переход является сильно заторможенным. После отжига измельченного в зерна (40–50 мкм) монофазного (β -фаза) кристаллического ВВО

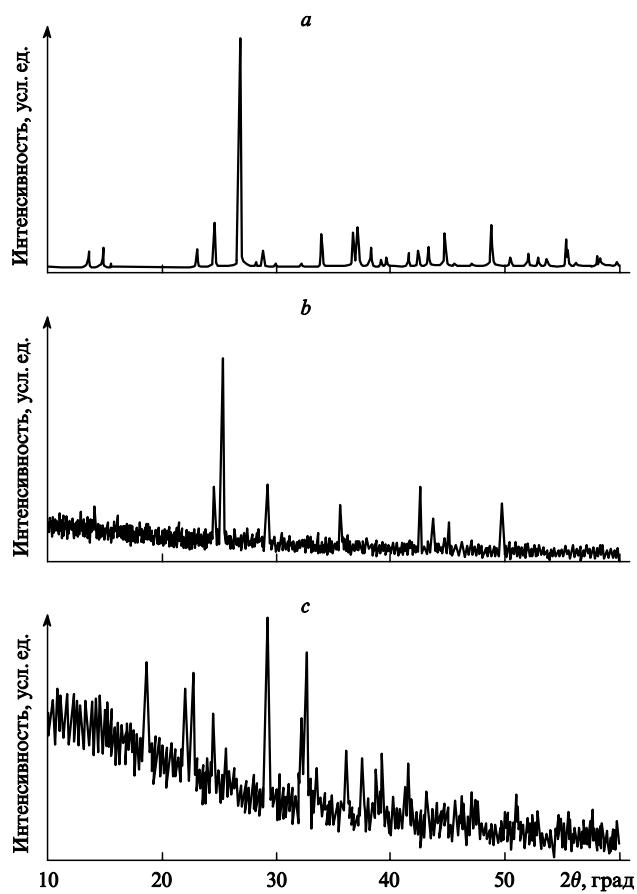


Рис. 8. Рентгенограммы порошков (CuK α -излучение) α - BaB_2O_4 (a), β - BaB_2O_4 (b), NaBaVO_3 (c).^{101, 102}

при 940°C в течение 4 ч в рентгеновском спектре обнаружены лишь следы α -фазы.⁸⁷ Отжиг при более высоких температурах сопровождается постепенным уменьшением интенсивности линий β -фазы с одновременным увеличением интенсивности линий α -фазы. После 2 ч отжига при 960°C $\sim 50\%$ исходной β -фазы превратилось в α -фазу. Аналогичные исследования были проведены с использованием монофазного (α -фаза) кристаллического ВВО. После отжига при ~ 800 °C в течение 7 ч $\sim 30\%$ исходной α -фазы превратилось в β -фазу. При более низких температурах скорость фазового превращения очень мала.

Авторы статьи¹⁰⁶ в процессе измерения коэффициентов термического расширения перегревали монокристаллы β -фазы до 983°C при скорости нагрева 1 град·мин⁻¹ и до 1010°C при скорости нагрева 0.1 град·мин⁻¹; после достижения этих температур происходил переход в α -фазу.

Согласно данным работы¹⁰⁷, при нагревании выше 1000°C переход $\beta \rightarrow \alpha$ осуществляется всего за 5 мин. Отметим, что исследованные образцы содержали $\sim 0.05\%$ стронция и 0.03% кальция, причем, по-видимому, примесь кальция стабилизирует α -фазу.¹⁰⁸

Ряд исследований перехода $\beta \rightleftharpoons \alpha$ был проведен *in situ* методом высокотемпературной рентгенографии порошка.^{82, 84, 106} В работе¹⁰⁶ нагревание порошка β -фазы до 1050°C не привело к фазовому переходу. Авторы исследования⁸² при нагревании до 1000°C также не наблюдали фазовых переходов $\beta \rightarrow \alpha$ и $\alpha \rightarrow \beta$. Согласно данным работы⁸⁴, переход β - BaB_2O_4 (полученного при нагревании из γ -модификации) в α - BaB_2O_4 начинается при 870°C и закан-

чивается при 940°C. Исследована кинетика этого превращения.

Наиболее радикальные результаты изучения рассматриваемого перехода приведены в статье⁸⁰, после выдерживания порошка β - BaB_2O_4 при 1090°C в течение 5 ч и последующего охлаждения никаких следов фазового превращения не было обнаружено. Результаты ДТА, проведенного авторами работы⁸⁰, свидетельствуют, что обе модификации плавятся фактически при одинаковой температуре — $1100 \pm 0.5^\circ\text{C}$ и $1099 \pm 0.5^\circ\text{C}$ для фаз α и β соответственно.

Специальное исследование влияния скорости нагревания и охлаждения ($v = 3.75, 5.0, 7.5, 10.0, 15.0 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$) на температуры фазовых переходов и их обратимость показало,¹⁰⁴ что температуры полиморфного перехода низкотемпературной модификации BaB_2O_4 в высокотемпературную (917°C) и его плавления (1092°C) фактически не зависят от скорости нагревания, в то время как при охлаждении наблюдается обратное явление.

VI. Особенности кристаллизации расплава BaB_2O_4

Расплав ВВО характеризуется высокой вязкостью, склонностью к переохлаждению и гистерезисом свойств. Физические свойства ВВО исследованы в работах^{81, 109}. Вязкость расплава монотонно увеличивается от 20 до 61 мПа·с м^{-1} при понижении температуры от 1463 до 1271 К и при температуре плавления составляет $\sim 30 \text{ мПа} \cdot \text{см}^{-1}$. Энергия активации вязкого течения равна 0.95 эВ. При этом для установления равновесного значения вязкости требуется выдерживание расплава при 1463 К в течение ~ 10 ч. Плотность расплава меняется линейно в интервале 1463–1271 К в соответствии с уравнением

$$\rho = (4.453 - 0.000545)T$$

при температуре плавления $\rho = 3.707 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$. Коэффициент термического расширения расплава составляет $1.5 \cdot 10^{-4} \text{ К}^{-1}$. Поверхностное натяжение при температуре плавления равно $0.35 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-1}$ (см.⁸⁹).

Согласно нашим данным и результатам работы⁷⁹, переохлаждение расплава (ΔT) в платиновом тигле может достигать 250°C при скорости охлаждения 4–15 град·мин $^{-1}$. При этом β - BaB_2O_4 может кристаллизоваться при температуре существенно выше температуры полиморфного перехода. Кристаллизация представляет собой случайный процесс: имеется большой разброс значений температуры начала кристаллизации, причем отчетливой зависимости этой температуры от скорости охлаждения не наблюдается. В работе¹¹⁰ указано, что переохлаждение расплава достигает 300°C. Проблеме кристаллизации ВВО (как спонтанной, так и на затравке α - и β -фаз, а также на платиновой проволоке) посвящено множество публикаций.

Авторы сообщения¹⁰⁴ наблюдали переохлаждение расплава до 170–200°C, причем кристаллизация при охлаждении ($v = 3.75, 5.0, 7.5, 10.0, 15.0 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$) происходила только при температуре полиморфного перехода или ниже с образованием низкотемпературной модификации. Так, при скорости охлаждения $v = 3.75$ и 5 град·мин $^{-1}$ $T_c = 917^\circ\text{C}$, при $v = 7.5 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$ $T_c = 887^\circ\text{C}$ и при $v = 15 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$ $T_c = 857^\circ\text{C}$.

Расплав ВВО может находиться без изменения длительное время в метастабильном состоянии при температуре выше температуры полиморфного перехода и ниже температуры плавления. Однако внесение затравки вызывает бурную кристаллизацию, скорость которой возрастает с повышением температуры. Внесение в качестве затравки α - BaB_2O_4 вызывает кристаллизацию этой же модификации. При

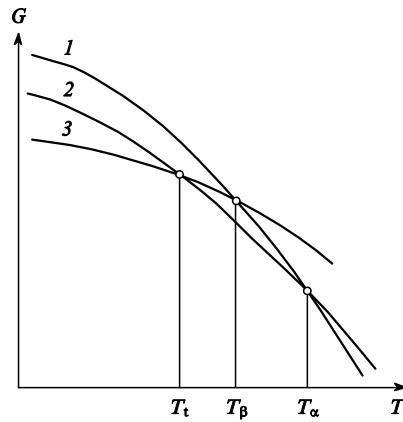


Рис. 9. Температурные зависимости изобарно-изотермических потенциалов (G) расплава (1), а также α - (2) и β -модификаций (3) BaB_2O_4 .¹⁰⁶

T_t — температура полиморфного превращения; T_β — температура метастабильного плавления низкотемпературной модификации; T_α — температура равновесного плавления высокотемпературной модификации.

внесении β - BaB_2O_4 кристаллизуется β -модификация несмотря на то, что она в этих условиях нестабильна.

Эксперименты по выращиванию кристаллов на платиновой затравке показали,⁸⁷ что кристаллы β - BaB_2O_4 начинают образовываться (в смеси с α - BaB_2O_4), если $\Delta T \geq 40^\circ\text{C}$. При меньших значениях ΔT кристаллизуется α -фаза; β -фаза преимущественно кристаллизуется ниже 1030°C (т.е. при $\Delta T \geq 70^\circ\text{C}$).⁸²

Переохлаждение в графитовых тиглях существенно меньше, чем в платиновых, причем в графитовых тиглях может кристаллизоваться как α -, так и β -модификация.¹⁰⁷ Вероятно, это связано с некоторым сходством тригональных структур графита и ВВО.

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 низкотемпературной фазы и расплава. Соответствующая схема представлена на рис. 9. Температура метастабильного плавления низкотемпературной модификации T_β лежит между температурой равновесного плавления высокотемпературной модификации T_α и температурой полиморфного превращения T_t . Для начала кристаллизации β -фазы необходимо, чтобы температура расплава опустилась ниже T_β .

Если пренебречь разницей теплоемкостей α - и β -модификаций, то будет справедливым следующее соотношение:¹¹¹

$$T_\beta = \frac{\Delta H_t + \Delta H_\alpha}{\Delta S_t + \Delta S_\alpha} = \frac{\Delta H_\beta}{\Delta S_\beta},$$

где ΔH и ΔS — энталпии и энтропии процессов. Полагая

$$\delta = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_\alpha},$$

получаем¹¹²

$$T_\beta = \frac{(\delta + 1)T_\alpha T_t}{\delta T_\alpha + T_t}.$$

Таблица 2. Температуры (°С) и энталпии плавления (кДж·моль⁻¹) α - и β -модификаций BaB_2O_4 .

| T_α | T_β | ΔH_α | ΔH_β | Ссылки |
|----------------|----------------|-------------------|------------------|--------|
| 1095 | 1078 | 67.784 | 74.562 | 112 |
| 1100 | 1050 | — | — | 106 |
| 1100 ± 0.5 | 1099 ± 0.5 | — | — | 80 |
| — | — | 109.45 | 110.00 | 82 |

Литературные данные по оценке T_β сильно различаются (табл. 2).

Согласно данным работ^{80, 82}, ситуация с полиморфизмом BaB_2O_4 уникальна: модификации α и β имеют практически одинаковые энталпии и температуры плавления, энталпия (и, соответственно, энтропия) перехода $\alpha \rightleftharpoons \beta$ очень мала. В то же время это переход первого рода: существенно различаются кристаллические структуры фаз, а также их объемы и плотности в интервале температур 20–1000°C. В таком случае термодинамическое описание фазовых превращений невозможно без учета теплоемкостей (измерение которых необходимо), и приведенные выше приближенные соотношения применять нельзя. В этих условиях взаимная устойчивость полиморфных модификаций сильно зависит от наличия примесей, дефектов, механических напряжений, поверхностной энергии, а возможность кристаллизации той или иной модификации из расплава определяется в первую очередь кинетическими причинами.

Затрудненную кристаллизацию ВВО из расплава можно объяснить исходя из структурных соображений. Результаты исследования бората бария методом высокотемпературной спектроскопии комбинационного рассеяния света^{99, 100, 113} указывают на резкое отличие спектров расплава и кристалла $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$. В спектре переохлажденного расплава наряду с узкими линиями анионов $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$ наблюдается ряд широких полос, отвечающих внутренним колебаниям длинных цепочек анионов $[\text{BO}_2]_n^{n-}$. При этом вклад анионов $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$ мал вблизи температуры плавления и возрастает при увеличении степени переохлаждения расплава. Очевидно, что плавление ВВО сопровождается перегруппировкой бор-кислородных комплексов: превращением кольцевых анионов $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$ в длинные анионные цепи. Кристаллизация сопровождается обратной перегруппировкой.

Наличием длинных анионных цепей в расплаве бората бария можно объяснить его высокую вязкость и склонность к стеклообразованию. Отмеченный выше гистерезис вязкости,^{81, 109} по-видимому, связан с процессами полимеризации–деполимеризации анионов $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$.

Процесс структурной перестройки расплава при повышении температуры исследован экспериментально (методом рентгеновской дифракции) и теоретически (методом молекулярной динамики) в работах^{114, 115}.

Отмечено,⁸² что монокристаллы $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ образуются из собственного расплава, если исходный материал, использованный для приготовления расплава, соответствовал β -фазе, и расплав не был перегрет. На характер кристаллизации расплава может оказывать влияние присутствие в нем мелких частиц и структурных фрагментов кристаллических фаз, играющих роль зародышей и центров кристаллизации.⁸⁷ В процессе перегрева такие центры разрушаются. Присутствующие частицы графита также могут играть роль центров кристаллизации.¹⁰⁷

Влияние атмосферы на характер кристаллизации расплава ВВО подвергалось сомнению, однако в литературе имеются указания на увеличение степени переохлаждения расплава при кристаллизации в атмосфере аргона по сравнению с кристаллизацией на воздухе.¹¹⁶

VII. Выращивание монокристаллов $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$

Особенности кристаллизации расплавов ВВО определяют два основных способа выращивания монокристаллов $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$: из собственного переохлажденного расплава в неравновесных условиях и из раствора в расплаве. В последнем случае возможны как выращивание монокристаллов из равновесной области первичной кристаллизации, так и неравновесная кристаллизация. Принципиальные схемы некоторых основных методов выращивания монокристаллов приведены на рис. 10.

1. Выращивание монокристаллов из собственного расплава

Преимуществами методов получения монокристаллов $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$, основанных на выращивании их из собственного

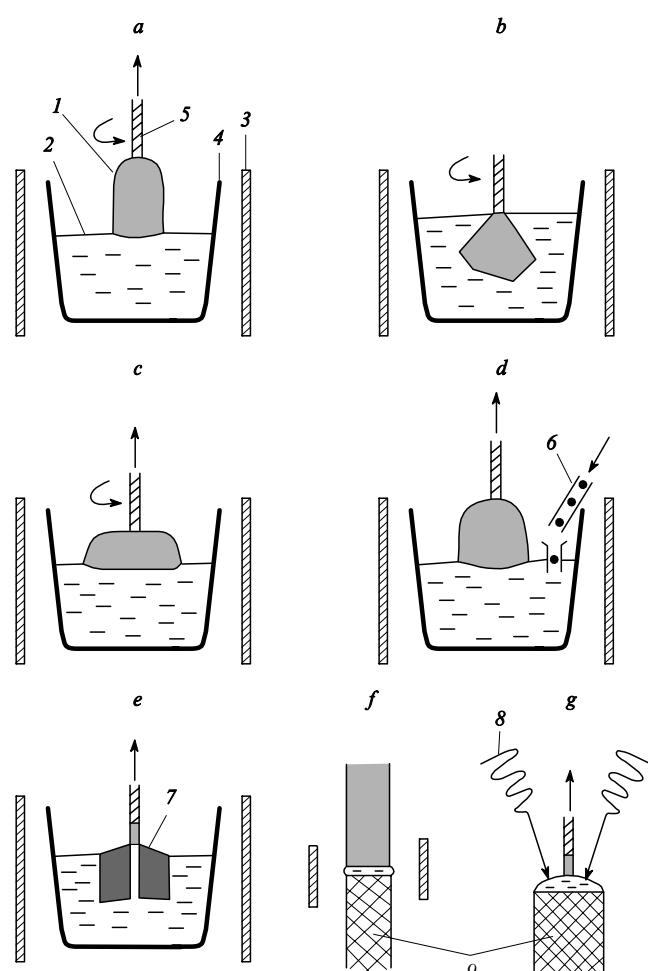


Рис. 10. Схемы, иллюстрирующие основные методы выращивания монокристаллов из расплава и из раствора в расплаве.

a — метод Чохральского, $T = \text{const}$; *b* — метод Киропулоса (immersion-seeded solution growth, ISSG), T снижается; *c* — метод выращивания кристалла на затравку, вводимую сверху (top-seeded solution growth, TSSG), T снижается; *d* — метод Чохральского с подпиткой расплава; *e* — метод Степанова, $T = \text{const}$; *f* — метод движущегося растворителя (метод зонной плавки); *g* — вытягивание с пьедестала с лазерным нагревом.
 1 — кристалл; 2 — расплав; 3 — нагреватель; 4 — тигель; 5 — затравка; 6 — подаваемая шихта; 7 — формообразователь; 8 — лазерный нагрев; 9 — поликристалл.

расплава, являются отсутствие загрязнения растущего кристалла флюсом и высокие скорости кристаллизации (на порядок превышающие скорости выращивания кристаллов из раствора в расплаве). Однако в таких методах процессы кристаллизации осуществляются в неравновесных условиях, при высоких температурных градиентах (что приводит к механическим напряжениям в кристалле и к его растрескиванию) и качество кристалла сильно зависит от способа подготовки исходных реагентов и условий проведения процесса. Широкого распространения данные методы пока не получили.

Авторы работ^{79, 80} выращивали монокристаллы β - BaB_2O_4 методом Чохральского на платиновой проволоке. Примечательно, что при использовании реагентов, приготовленных карбонатным методом (см. реакции (3), (4)), из расплава кристаллизовалась только α -модификация. При использовании реагентов, синтезированных хлоридным методом (см. реакции (1), (2)) наблюдалась прямая кристаллизация β -фазы, однако в узком диапазоне значений температурного градиента (G) на фронте кристаллизации: $G = 150 - 125 \text{ град} \cdot \text{см}^{-1}$. Как повышение G до 175 град \cdot см $^{-1}$, так и его понижение до 50 град \cdot см $^{-1}$ приводило к кристаллизации α -фазы. В работе⁷⁹ при скорости вращения затравки 20 об \cdot мин $^{-1}$ и скорости вытягивания кристалла 0.6 мм \cdot ч $^{-1}$ получена растрескавшаяся монокристаллическая буля диаметром 7 мм и длиной 18 мм. После усовершенствования технологии при скорости вращения затравки 14 об \cdot мин $^{-1}$ и скорости вытягивания кристалла 4 мм \cdot ч $^{-1}$ получены⁸⁰ монокристаллы диаметром 15 мм и длиной 40 мм без трещин.

Согласно данным работы¹⁰⁶, значение критической температуры, ниже которой осуществляется устойчивое выращивание кристаллов β - BaB_2O_4 из собственного расплава методом Чохральского, составляет 1050°C. Исходную шихту получают из нитрата бария и оксида бора. При скорости вращения затравки 10 об \cdot мин $^{-1}$ и скорости вытягивания кристалла 3 мм \cdot ч $^{-1}$ получен монокристалл диаметром 15 мм и длиной 7 мм. Вертикальный температурный градиент составил всего 10 град \cdot см $^{-1}$, однако отмечено большое влияние радиального температурного градиента, оптимальное значение которого было 77 град \cdot см $^{-1}$ (см.¹¹¹).

Выращивание кристаллов β - BaB_2O_4 методом Чохральского проводили также авторы работы⁸⁹. Затравочный кристалл β - BaB_2O_4 нужной ориентации помещали в платиновую трубку диаметром 2 или 4 мм. Исходную шихту готовили из карбоната бария. Основная примесь — платина (30 ppm). Температурный градиент составил 300 град \cdot см $^{-1}$. При скорости вращения затравки 15 об \cdot мин $^{-1}$ и скорости вытягивания 5 мм \cdot ч $^{-1}$ получены кристаллы диаметром 7 мм, длиной 20 мм. Такая же технология использована при кристаллизации твердых растворов β - $\text{Ba}(\text{B}_{1-x}\text{R}_x)\text{O}_4$ ($\text{R} = \text{Al, Ga}, 0 \leq x \leq 0.1$) в работе¹¹⁰.

2. Выращивание монокристаллов из раствора в расплаве[¶]

а. Подбор растворителя

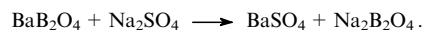
Растворитель (флюс) должен обеспечить достаточно протяженную область первичной кристаллизации низкотемпературной модификации BaB_2O_4 . Желательно также, чтобы растворитель уменьшал вязкость и снижал склонность к стеклообразованию. В расплаве должна уменьшиться степень полимеризации бор-кислородных цепей и увеличиться доля кольцевых анионов $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$. Растворитель должен

обладать малой летучестью и стабильными свойствами, его взаимодействие с кристаллом должно быть минимальным (чтобы исключить возможность внесения загрязняющих примесей). Необходимо также, чтобы расплав не был агрессивен по отношению к материалу тигля.

Известен способ получения монокристаллов β - BaB_2O_4 из расплава исходных компонентов с использованием смещения от стехиометрического состава в сторону избытка BaO или B_2O_3 (так называемый собственный флюс).^{63, 103} Однако температурные интервалы, пригодные для выращивания кристалла таким способом, малы (до 20°C). Чаще используют избыток B_2O_3 ,^{120, 121} но получение кристаллов при этом затруднено из-за высокой вязкости расплава.

В качестве растворителей исследованы многочисленные соединения и их комбинации: Li_2O ,^{62, 103} BaCl_2 ,^{103, 121} BaF_2 ,^{66, 103, 121, 122} NaF ,^{66, 90, 91, 123} LiF ,⁶⁶ NaCl ,^{66, 124–126} $\text{NaCl} - \text{Na}_2\text{O}$,¹²⁵ PbO ,¹²⁷ $\text{Na}_2\text{O} - \text{Nd}_2\text{O}_3$,^{72, 120} LiNbO_3 ,¹²⁰ $\text{PbF}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$,¹²⁰ CaF_2 ,¹²⁴ Na_2SO_4 .¹²⁴

Подбор растворителя осуществляют на основе фазовых диаграмм соответствующих систем. Некоторые изученные области фазовых диаграмм представлены на рис. 11. Разрезы BaB_2O_4 с NaCl , NaF , BaF_2 , по-видимому, являются квазибинарными. Разрез $\text{BaB}_2\text{O}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4$ — нестабильный, протекает обменная химическая реакция



Температуры эвтектики в системе $\text{BaB}_2\text{O}_4 - \text{NaCl}$, определенные в работах^{124, 125}, практически совпадают (см. рис. 11, a), однако составы эвтектики заметно отличаются, соответственно различаются и концентрационные области роста кристаллов β - BaB_2O_4 в этой системе. Данные по фазовым равновесиям на разрезах $\text{BaB}_2\text{O}_4 - \text{NaF}$ (см.^{66, 123}) и $\text{BaB}_2\text{O}_4 - \text{BaF}_2$ (см.^{103, 122}) противоречивы.

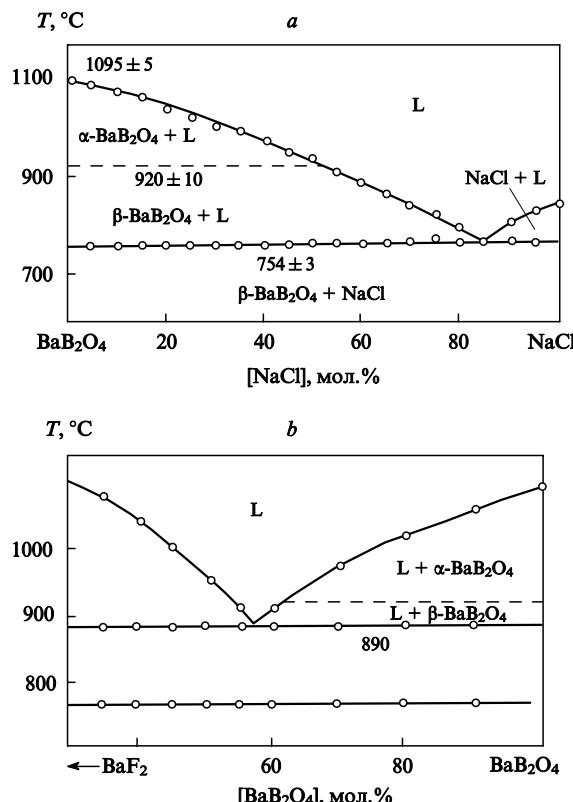


Рис. 11. Фазовые равновесия в системах $\text{BaB}_2\text{O}_4 - \text{NaCl}$ (см.¹²⁴) (a) и $\text{BaB}_2\text{O}_4 - \text{BaF}_2$ (см.¹²²) (b).

¶ Общие сведения о методах выращивания кристаллов из раствора в расплаве можно найти в работах^{117–119}.

Все исследованные растворители имеют определенные недостатки. Системы с Li_2O (см.¹⁰³) и BaF_2 (см.¹²²) характеризуются очень узкими областями кристаллизации $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$; в системе с CaF_2 равновесная область первичной кристаллизации $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ вообще отсутствует.¹²⁴ В случае использования BaCl_2 протекает быстрый гидролиз. При использовании фторидных расплавов на воздухе также протекает пирогидролиз,¹²⁸ сравнительно быстрый (в случае BaF_2) или медленный (в случае NaF). Кроме того, добавки MgF_2 и BaF_2 не способствуют снижению вязкости; расплав с MgF_2 склонен к стеклообразованию.⁶⁶ Использование свинецсодержащих соединений^{120, 127} способствует стабилизации α -модификации.⁴⁹ Добавка KF приводит к существенному изменению параметров решетки кристалла ВВО, что, по-видимому, является следствием изоморфного вхождения в нее калия.⁶⁶

Отметим, что систему $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{BaF}_2$ используют в качестве флюса при выращивании монокристаллов ферритов редкоземельных элементов.¹²⁹

Перспективным флюсом считается фторид натрия. Разрез $\text{BaB}_2\text{O}_4-\text{NaF}$ и система $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{NaF}$ характеризуются широкой областью первичной кристаллизации $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$,⁶⁶ а также значительным снижением вязкости расплава, что дает возможность повышать скорость кристаллизации. Однако, чтобы полностью воспользоваться указанными преимуществами, процесс выращивания кристаллов необходимо проводить в атмосфере инертного газа. Вследствие медленного пирогидролиза NaF на воздухе в ходе кристаллизации система $\text{BaB}_2\text{O}_4-\text{NaF}$ постепенно превращается в систему $\text{BaB}_2\text{O}_4-\text{Na}_2\text{O}$.

Наиболее распространенный растворитель для выращивания монокристаллов $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ из раствора в расплаве — Na_2O .^{45, 46, 64, 86, 90, 91, 101-103, 105, 121, 124, 130-146} Известен способ получения монокристаллов из раствора в расплаве системы $\text{BaB}_2\text{O}_4-\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4$.¹⁰³ Проведение процесса осложнено высокой вязкостью расплава и его склонностью к переохлаждению. Состав расплава варьировали в системе $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}$.^{64, 134-137, 143, 144}

Фазовые равновесия в системе $\text{BaB}_2\text{O}_4-\text{Na}_2\text{O}$ первоначально исследованы методом ДТА авторами работы¹⁰⁵ (цит. по:^{46, 130}). В соответствии с этими данными в системе образуется соединение $\text{Na}_2\text{BaB}_2\text{O}_5$, конгруэнтно-плавящееся при 846°C . Температуры эвтектик — 755 и 573°C . На основании фазовой диаграммы, построенной в работе¹⁰⁵, многие исследователи осуществляли подбор режимов выращивания кристаллов ВВО.

В работе¹³³ приведен другой вариант фазовой диаграммы системы $\text{BaB}_2\text{O}_4-\text{Na}_2\text{O}$. Линия ликвидуса в области кристаллизации ВВО и положение эвтектики соответствуют данным работы¹⁰⁵, однако предполагалось, что соединение $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{BaB}_2\text{O}_4$ плавится инконгруэнтно при $830 \pm 3^\circ\text{C}$ по перитектической реакции с образованием тугоплавкого соединения, температура плавления которого выше 1300°C ; авторы работы¹³³ предполагали, что это $3\text{BaO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$. Аналогичная трактовка фазовых равновесий в рассматриваемой системе приведена в работах^{143, 144}. Обобщенная фазовая диаграмма системы $\text{BaB}_2\text{O}_4-\text{Na}_2\text{O}$ представлена на рис. 12.

Область первичной кристаллизации $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ в тройной системе $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}$ (рис. 13) тщательно изучена в работе⁶⁴.

Противоречие между данными исследований^{105, 133} было разрешено в работе¹⁰². При исследовании разреза $\text{BaB}_2\text{O}_4-\text{Na}_2\text{O}$ методами ДТА и визуально-политермического анализа (ВПА) выяснилось (см. рис. 12), что в области концентраций $30-50$ мол.-% Na_2O проявляются как сильные термические эффекты (приписанные в работе¹⁰⁵ плавлению соединения $\text{Na}_2\text{BaB}_2\text{O}_5$), так и высокотемпературная равновесная кристаллизация (кривая ликвидуса). Эти результаты

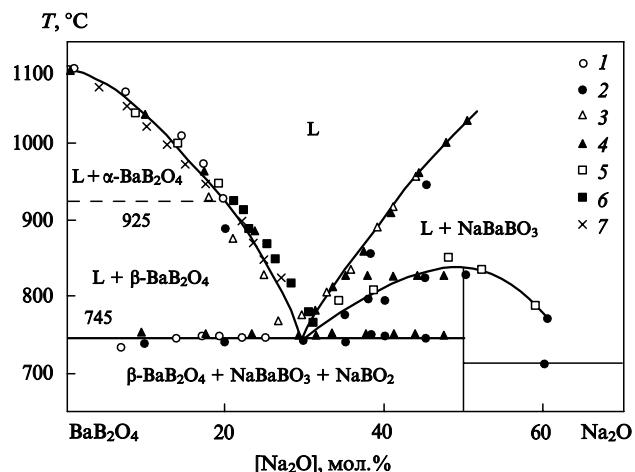


Рис. 12. Фазовые равновесия по разрезу $\text{BaB}_2\text{O}_4-\text{Na}_2\text{O}$.¹⁰²

1 — данные получены методом ДТА, смеси готовили последовательным добавлением Na_2CO_3 к переплавленному BaB_2O_4 ; 2 — данные получены методом ДТА, образцы готовили методом твердофазного синтеза; 3 — данные получены методом визуально-политермического анализа; 4 — данные работы¹³³; 5 — данные работы¹⁰⁵; 6 — данные работы⁶⁴; 7 — данные работы⁷².

соответствуют данным Каплуна с соавт.¹³³ Среднетемпературные эффекты по данным работы¹⁰² (в отличие от данных работы¹³³) зависят от концентрации, что невозможно в стабильном квазибинарном разрезе.

С помощью методов рентгеновской дифракции и комбинационного рассеяния света показано, что продукт реакции BaB_2O_4 с Na_2O является ортоборатом NaBaBO_3 , в структуре которого содержатся изолированные треугольники $[\text{BO}_3]$, а соединение $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{BaB}_2\text{O}_4$ не существует. Монокристаллы NaBaBO_3 выращены путем спонтанной кристаллизации на платиновой петле из расплавов нескольких составов, в том числе из расплава 62 мол.-% BaB_2O_4 — 38 мол.-% Na_2O . Полученное соединение плавится при 1270°C ; оно довольно быстро деградирует на воздухе, поглощая воду и углекислый

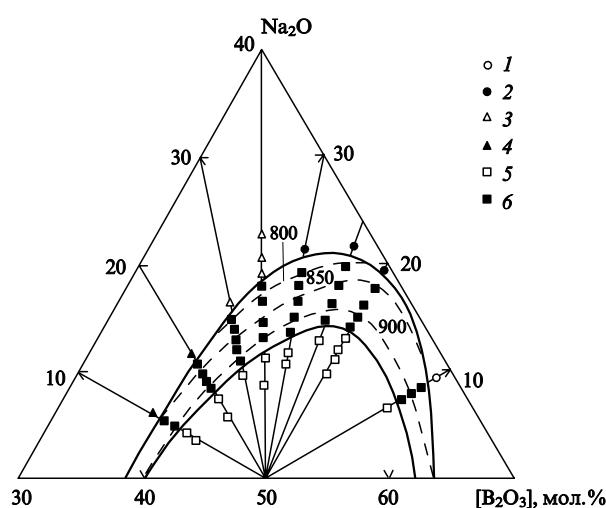


Рис. 13. Области первичной кристаллизации α - и $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ в тройной системе $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}$.⁶⁴

Первично кристаллизующиеся фазы: 1 — $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$; 2 — NaBO_2 ; 3 — $\text{Na}_2\text{BaB}_2\text{O}_5$; 4 — $\text{Ba}_3\text{B}_2\text{O}_6$; 5 — $\alpha\text{-BaB}_2\text{O}_4$; 6 — $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$. Пунктир — изотермы.

газ. Рентгенограмма NaBaBO_3 приведена на рис. 8,с, а спектр комбинационного рассеяния — на рис. 14,а.

Согласно данным работ^{80,82} термодинамические характеристики α - и β -модификаций BaB_2O_4 практически идентичны. Это означает, что изломов на линии (поверхности) ликвидуса, отвечающих полиморфному превращению BaB_2O_4 , не должно быть.

Проекция поверхностей ликвидуса части системы $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}$ на концентрационный треугольник приведена на рис. 15. Предполагается, что в этой системе имеет место конгруэнтное плавление NaBaBO_3 , разрезы $\text{BaB}_2\text{O}_4-\text{NaBO}_2$, $\text{NaBaBO}_3-\text{NaBO}_2$ и, вероятно, $\text{BaB}_2\text{O}_4-\text{NaBaBO}_3$ имеют эвтектический характер (координаты эвтектик: 28 мол. % BaO , 50 мол. % B_2O_3 , 22 мол. % Na_2O , 826°C; 22 мол. % BaO , 39 мол. % B_2O_3 , 39 мол. % Na_2O , 830°C). Область первичной кристаллизации NaBaBO_3 прослеживается по морфологии первичных спонтанно образующихся кристаллов: первичные кристаллы — изометрические индивиды, в отличие от удлиненных кристалликов (игл) BaB_2O_4 и NaBO_2 . Тройная эвтектика имеет место при температуре 745°C, ее состав: 41 мол. % BaO , 41 мол. % B_2O_3 , 18 мол. % Na_2O (или 70 мол. % BaB_2O_4 , 30 мол. % Na_2O). Данные работ^{64,102} хорошо согласуются.

Чисто случайно разрез $\text{BaB}_2\text{O}_4-\text{Na}_2\text{O}$ проходит практически точно через тройную эвтектику в тройной системе $\text{BaB}_2\text{O}_4-\text{NaBaBO}_3-\text{NaBO}_2$. Поэтому левая часть разреза $\text{BaB}_2\text{O}_4-\text{Na}_2\text{O}$ выглядит как бинарная система. Авторы статьи¹⁰⁵, по-видимому, не заметили слабые высокотемпературные эффекты и приняли нонвариантный эффект двой-

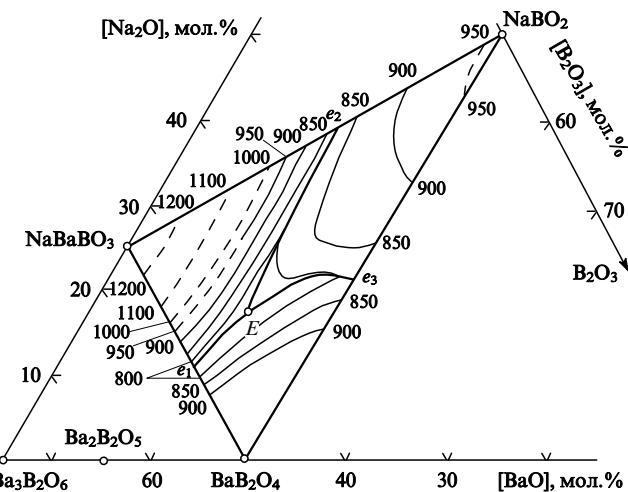


Рис. 15. Проекция поверхностей ликвидуса системы $\text{BaB}_2\text{O}_4-\text{NaBaBO}_3-\text{NaBO}_2$ на концентрационный треугольник.¹⁰² e_1-e_3 — эвтектики; E — тройная эвтектика.

ной эвтектики $\text{L} + \text{NaBaBO}_3 + \text{NaBO}_2$ за плавление соединения, которому приписали состав $\text{BaB}_2\text{O}_4 \cdot \text{Na}_2\text{O}$, а кривую совместной кристаллизации (плавления) $\text{NaBaBO}_3 + \text{NaBO}_2$ — за линию ликвидуса.

Фазовая диаграмма системы $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}$ сложна для исследования вследствие высокой реакционной способности расплавов, их гигроскопичности и способности поглощать углекислый газ, а также корродирующего действия расплавов на платиновые тигли. Особую проблему представляет высокая вязкость расплавов, их склонность к переохлаждению, стеклообразованию и появлению метастабильных равновесий.^{102,143-145}

В соответствии с фазовой диаграммой разреза $\text{BaB}_2\text{O}_4-\text{Na}_2\text{O}$ (см. рис. 12), температурный интервал кристаллизации $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ составляет $\sim 170^\circ\text{C}$. Составы, подходящие для выращивания низкотемпературной фазы, находятся в диапазоне 22–30 мол. % Na_2O . В качестве начального обычно используют состав с содержанием 20–22 мол. % Na_2O . Однако из-за переохлаждения расплава, объемные кристаллы $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ могут быть выращены и при содержании Na_2O менее 5 мол. % при температуре $\sim 1050^\circ\text{C}$.¹²¹

По разрезу $\text{BaB}_2\text{O}_4-\text{Na}_2\text{O}$ летучесть расплава возрастает, а вязкость падает с увеличением концентрации Na_2O .^{121,132,145}

6. Техника выращивания кристаллов

Движущая сила процесса выращивания кристаллов ВВО из раствора в расплаве создается за счет понижения температуры. Испарение растворителя как метод создания пересыщенного раствора специально не используют.¹¹⁷⁻¹¹⁹ Аппаратурно процесс можно оформлять по-разному.

Схемы некоторых методов выращивания кристаллов представлены на рис. 10.

Единичные работы посвящены выращиванию монокристаллов ВВО методом движущегося растворителя (вариант метода зонной плавки),¹³¹ монокристаллических нитей — методом вытягивания с пьедестала с лазерным нагревом¹²⁰ и пластин — методом Степанова.^{85,92}

Наиболее распространен так называемый метод выращивания кристаллов на затравку, вводимую сверху.^{45,46,66,86,121,130,137-140,146} Этот метод используют для получения объемных кристаллов ВВО (до 60 мм в диаметре, длиной 10–15 мм и более) (рис. 16). Метод можно

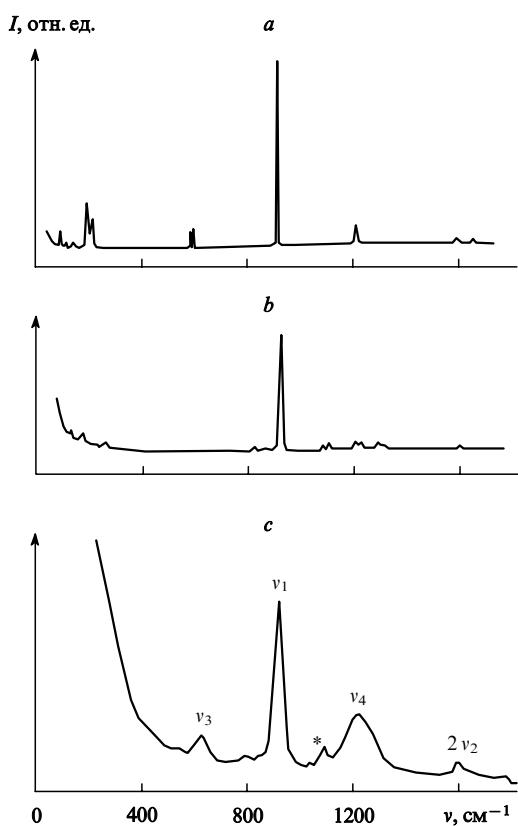


Рис. 14. Спектры комбинационного рассеяния света для монокристалла NaBaBO_3 (а), порошкообразного Na_3BO_3 (б) и расплава $3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ (в).¹⁰² Звездочкой отмечено основное колебание примесного карбоната.

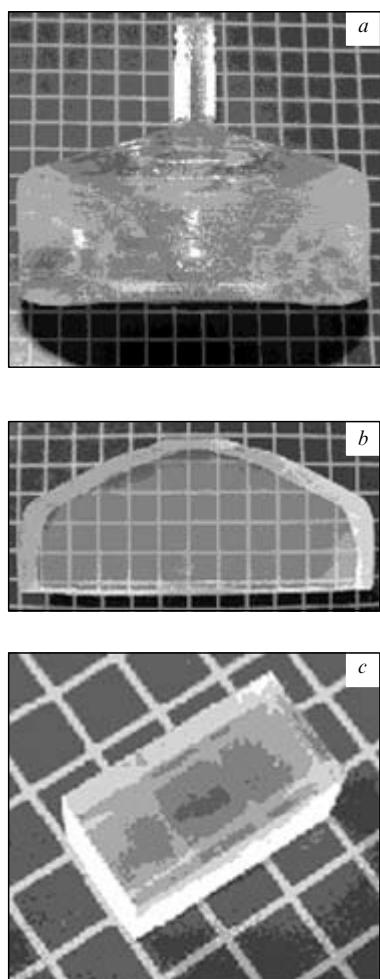


Рис. 16. Фотографии кристалла ВВО (a), аксиального среза толщиной 8 мм (b) и нелинейно-оптического элемента размером $8 \times 8 \times 15$ мм³ (c).

Размер клеток на бумаге 5 × 5 мм. Кристалл выращен авторами в лаборатории роста кристаллов ИМП СО РАН.

реализовать в нескольких вариантах. Если рост кристалла происходит при медленном охлаждении расплава без вытягивания затравки, то фактически реализуется метод Киропулоса. Если кристалл вытягивают на затравку вверх в изотермических условиях, то реализуется метод Чохральского (см. рис. 10).

При кристаллизации из раствора в расплаве состав кристалла отличается от состава расплава, поэтому в методе Чохральского состав расплава и, соответственно, условия кристаллизации непрерывно меняются. Для предотвращения этого и обеспечения стационарности процесса в работе¹³² предложено использовать подпитку расплава шихтой ВВО.

Часто реализуют комбинацию двух указанных выше методов, сочетая медленное вытягивание кристалла с медленным охлаждением расплава. Главные преимущества верхнезатравочного метода с вытягиванием кристалла по сравнению с методом без вытягивания следующие:

— кристаллы могут быть выращены с более высокой скоростью;

— объемные кристаллы могут быть получены в тиглях меньшего размера;

— при разрашивании кристалла предотвращается касание стенок тигля, вызывающее отрыв затравки.

Авторами работы¹²¹ выращены кристаллы β -BaB₂O₄ хорошего качества и большого размера из флюса Na₂O на затравку с вытягиванием и без вытягивания. Скорости вращения затравки составляли 2–60 об·мин⁻¹, скорости вытягивания кристалла 0.01–0.02 мм·ч⁻¹. Высокие скорости вращения затравки и вытягивания кристалла приводят к нежелательному изменению формы поверхности раздела от выпуклой к вогнутой. Для выращивания кристаллов ВВО, свободных от включений, применяли небольшие скорости вытягивания — порядка 0.5–1.0 мм в сутки.

Обычно использовали расплав состава 75 мол.% ВВО–25 мол.% Na₂O. Температура ликвидуса для такого состава $\sim 886^\circ\text{C}$. Химические реагенты (BaCO₃, H₃BO₃ и Na₂CO₃) взвешивали, смешивали и засыпали в платиновый тигель диаметром 75 мм. Затем тигель нагревали до $\sim 1110^\circ\text{C}$ в течение нескольких часов до полного разложения карбонатов. Для выращивания кристаллов были использованы различно ориентированные затравки. Ориентация затравки влияет не только на скорость роста и качество, но также и на форму кристалла ВВО. Отмечена значительная анизотропия скорости роста кристаллов ВВО, причем скорости роста вдоль осей *a* и *b* выше, чем вдоль оптической оси *c*. Кристаллы, выращенные вдоль осей *a* и *b* или в других направлениях, которые значительно отклонены от оси *c*, обычно самопроизвольно растрескиваются по плоскости спайности (001). Это обусловлено анизотропией термического расширения. Согласно данным работы³⁹, для кристаллов ВВО коэффициенты термического расширения и теплопроводности вдоль оси *c* в ~ 10 раз выше, чем поперек нее.

Радиальные и осевые температурные градиенты и форма поверхности раздела жидкость–твердое тело являются важными параметрами, определяющими качество кристалла. Лучшее качество кристаллов обычно достигается при плоской или слегка выпуклой поверхности раздела. Форма поверхности раздела зависит как от скорости вытягивания кристалла, так и от скорости вращения затравки. Чтобы получить плоскую или слегка вогнутую поверхность раздела, скорости вытягивания кристалла и скорости вращения затравки должны составлять 0.5–1.0 мм в сутки и 4–8 об·мин⁻¹ соответственно. С увеличением скорости вращения затравки принудительная конвекция постепенно пре-восходит естественную. Если скорость вытягивания затравки слишком высока, растущие кристаллы могут оторваться от раствора.

Поиску способов управления процессами конвективного тепломассопереноса всегда уделяли большое внимание, поскольку именно с этими процессами, главным образом, связаны возможности получения тех или иных кристаллов с заданными свойствами. Все способы управления можно разделить на две категории: контактные и бесконтактные. Первые основаны на воздействии какого-либо физического тела, контактирующего с расплавом, раствором или иной кристаллизационной средой. В основном эти способы реализуются путем механического вращения кристалла и/или тигля, установкой различных перегородок, мешалок, формообразователей и т.п. Применительно к получению кристаллов ВВО контактные способы были реализованы в работах^{139, 147, 148}. Чрезвычайная сложность механических устройств заставила исследователей вести поиск более простых способов управления процессами тепломассопереноса и, как оказалось, не безрезультатно.

Бесконтактные способы основаны на воздействии физических полей (гравитационного, электромагнитного и теплового) на процессы тепломассопереноса.

Фактически во всех методах выращивания кристаллов учитывается (порой бессознательно) определенная конфигурация теплового поля. В подавляющем большинстве случаев

это стационарные тепловые поля, характеризующиеся осью симметрии бесконечного порядка L_∞ с определенными значениями осевых и радиальных градиентов температуры. Обычно кристаллы выращивают в нагревательных печах трубчатого типа с цилиндрической симметрией теплового поля L_∞ (исключая торцевые эффекты). С появлением премионной нагревательной печи (ПНП)¹⁴⁹ появилась возможность управлять тепловым полем и процессом тепломассопереноса при выращивании кристаллов. Управление осуществляют путем изменения симметрии теплового поля и его вращения. Вариант динамического управления нагревательными элементами (НЭ) такой печи рассмотрен в работах^{150–153}. Как показала практика, большой интерес представляет также выращивание кристаллов в условиях статического азимутально-распределенного теплового поля в ПНП.¹⁴⁰ Такие условия достигают коммутацией или геометрически правильным расположением НЭ вокруг муфеля ПНП, при котором создается радиально-распределенный подвод мощности к стенкам муфеля и, соответственно, к стенкам ростового тигля.

В экспериментах по выращиванию кристаллов ВВО¹⁴⁰ использовали нагревательную печь с 18 НЭ, расположенными равномерно вокруг кварцевого муфеля диаметром 110 мм и толщиной стенок 4 мм. При последовательном подключении всех НЭ в печи создавалось тепловое поле с цилиндрической симметрией L_∞ . Стого говоря, тепловое поле в данном случае должно обладать симметрией L_{18} , но в результате подбора оптимального расстояния между НЭ, а также за счет сглаживания муфелем и стенками тигля его симметрию с точностью до ошибки измерения можно считать L_∞ . В случае отключения каждого третьего НЭ тепловое поле в печи приобретало симметрию шестого порядка L_6 . Симметрия теплового поля с осью L_3 возникала при трех отключенных НЭ, расположенных под углом 120° друг к другу. На рис. 17 представлены горизонтальные сечения ростовой печи и полярные диаграммы тепловых полей с осями симметрии L_∞ , L_6 и L_3 , а также типичные картины конвективных потоков на поверхности раствора в расплаве, сформировавшиеся под действием тепловых полей различной симметрии.

Кристаллы ВВО выращивали на затравку (размер сечения 4 × 4 мм), ориентированную вдоль оптической оси *c*. Поиск равновесной температуры осуществляли путем пробных касаний затравкой поверхности раствора в расплаве в точке схождения лучей конвективной звезды. После самопроизвольного оплавления затравки температуру в печи

снижали на 1–2 градуса, и после выдерживания в течение 2–3 ч производили очередное касание затравкой поверхности расплава. После длительного (0.5–1 сут) сохранения контакта между затравкой и жидкой фазой разращивали кристалл при понижении температуры в печи со скоростью 1–3 градуса в сутки. При этом затравку вращали со скоростью 1–2 об·мин^{−1} и перемещали вверх со скоростью 0.3–0.4 мм в сутки. Процесс выращивания продолжали до тех пор, пока визуально не обнаруживали значительного ухудшения прозрачности кристалла. По мнению авторов, это соответствовало наступлению концентрационного переохлаждения и обусловленного им ячеистого роста кристалла.

Экспериментальные данные по выращиванию кристаллов ВВО в стационарных тепловых полях различной симметрии приведены в табл. 3. Видно, что с изменением симметрии теплового поля от L_∞ к L_3 коэффициент массовыделения увеличился незначительно — от 1.22 ± 0.02 до 1.27, а при переходе к L_3 возрос в 1.7 раза и составил $2.07 \text{ г} \cdot (\text{кг} \cdot \text{град})^{-1}$. Теоретическое значение данного коэффициента, определенное в соответствии с кривой ликвидуса на разрезе фазовой диаграммы $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{--Na}_2\text{O}$, равно $\sim 2.52 \text{ г} \cdot (\text{кг} \cdot \text{град})^{-1}$.

Полученные экспериментальные данные по изменению коэффициента массовыделения в зависимости от симметрии теплового поля и результаты наблюдения за характером и эволюцией конвективных потоков на поверхности расплава авторы работы¹⁴⁰ объяснили следующим образом. При создании в ростовой печи теплового поля с симметрией L_3 в объеме расплава радикальным образом изменился конвективный режим. Весь объем жидкости был разбит на три азимутально-распределенные конвективные ячейки, течения термогравитационной природы в которых охватывали практически весь слой жидкости по вертикали и образовывали три поверхностные интенсивные струи, стекающие к центру. Такой конвективный режим обеспечил постоянное обновление расплава вблизи фронта кристаллизации и тем самым значительно отодвинул момент наступления эффекта концентрационного переохлаждения. При этом значение коэффициента массовыделения составило 82% от его максимального возможного теоретического значения. Это в некотором приближении отражает степень вовлечения объема жидкости в конвективный процесс.

В кристаллах ВВО, полученных описанным выше способом, срединная дефектная область очень мала. Такие кристаллы можно использовать для создания сравнительно больших нелинейно-оптических элементов, а также элементов для электрооптики, ориентированных вдоль оптической оси *c*, размером до 20 (и более) мм.

Заметим, что в работе¹³⁰ были получены значения коэффициента массовыделения, равные 2.01 и $2.13 \text{ г} \cdot (\text{кг} \cdot \text{град})^{-1}$,

Таблица 3. Экспериментальные данные по выращиванию кристаллов ВВО в тигле диаметром 100 мм с начальной загрузкой 1.5 кг в тепловых полях различной симметрии.¹⁴⁰

| Номер опыта | Симметрия теплового поля | $\Delta T, ^\circ\text{C}$ | Вытягивание, мм | Масса кристалла, г | Коэффициент массовыделения, ^a $\text{г} \cdot (\text{кг} \cdot \text{град})^{-1}$ |
|-------------|--------------------------|----------------------------|-----------------|--------------------|--|
| 1 | L_∞ | 117.5 | 12.6 | 212 | 1.20 |
| 2 | L_∞ | 122.9 | 10.3 | 227 | 1.23 |
| 3 | L_∞ | 106.4 | 16.7 | 198 | 1.24 |
| 4 | L_6 | 94.2 | 14.2 | 179 | 1.27 |
| 5 | L_3 | 103.0 | 14.4 | 319 | 2.07 |

^a Под коэффициентом массовыделения понимается увеличение массы выросшего кристалла при понижении температуры на 1 градус и начальной загрузке ростового тигля 1 кг.

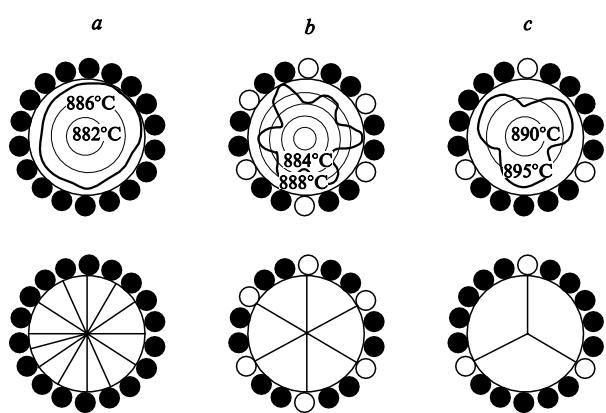


Рис. 17. Тепловые поля симметрии L_∞ (a), L_6 (b) и L_3 (c) при выращивании кристаллов ВВО (вверху) и соответствующие им схемы отключения нагревательных элементов (внизу).

при выращивании кристаллов ВВО в тигле диаметром 55 мм с начальной загрузкой 380 и 290 г соответственно. При увеличении загрузки до 470 г коэффициент массовоуделения уменьшился до $1.6 \text{ г} \cdot (\text{кг} \cdot \text{град})^{-1}$. Это свидетельствует о том, что конвективные режимы в тиглях диаметром 55 и 100 мм при сравнимых градиентах температуры в ростовой печи существенно различаются.

Первые результаты по выращиванию кристаллов ВВО во вращающихся тепловых полях различной симметрии приведены в работе¹⁵⁴.

VIII. Дефекты и примеси в кристаллах

О собственной нестехиометрии и примесных дефектах в кристаллах ВВО известно немного.¹⁵⁵ В кристаллах ВВО, подвергнутых γ -облучению, возникают три типа радиационных центров, поглощающих в УФ-диапазоне (при 210, 250 и 310 нм). Предполагается, что их образование связано как с разрывом связей В—О, так и со смещением атомов из своих позиций.¹⁵⁶

Для исследования ростовых дефектов применяли такие методы, как химическое травление, оптическую микроскопию, метод микрозонда, рентгеновскую топографию, лазерную сканирующую томографию.^{46, 86, 121, 130, 157, 158} Дефекты, преимущественно обнаруженные в кристаллах ВВО, представляли собой включения (обычно интерпретируемые как включения флюса) и связанные с ними дислокации. Появление газовых пузырьков связывают с присутствием остатков неразложившихся карбонатов в ростовой шихте.⁸⁶ Отмечена¹²¹ высокая плотность дислокаций, вызванных захватом растворителя. Предполагается, что устранение включений должно значительно улучшить качество кристалла и его оптические характеристики.

Согласно данным работы¹⁵⁹, содержание натрия в кристаллах β - BaB_2O_4 , выращенных в разных условиях (как из раствора в расплаве, так и методом Чохральского из стехиометрического расплава), может колебаться от 120 до 680 ppm (0.012–0.068 мас.-%), причем прозрачные кристаллы без включений содержат от 0.012 до 0.023 мас.-% Na; при содержании натрия более 0.035 мас.% кристаллы полупрозрачны до молочно-белого цвета. Установлено,^{159, 160} что примесь натрия обуславливает термолюминесценцию кристаллов ВВО.

Среди других примесей отмечено повышенное содержание стронция,¹⁶¹ очевидно, попадающего из бариевых реагентов. Введение примеси свинца стабилизирует α -модификацию BaB_2O_4 .⁴⁹

Согласно данным работы¹⁰¹ в кристаллах ВВО накапливаются примеси натрия и калия, причем существует критическая концентрация натрия (0.021 мас.-%), превышение которой приводит к выделению частиц второй фазы и появлению оптического рассеяния. Эффективный коэффициент распределения натрия между кристаллом и расплавом составляет $(2.5-4.4) \cdot 10^{-3}$.

Кристаллохимический анализ показывает возможность вхождения примесей щелочных металлов в структуру β - BaB_2O_4 . Как видно из рис. 7, кристаллические структуры BaB_2O_4 и натрия NaB_2O_4 сходны. Они содержат одинаковые структурные элементы — бороксильные анионы $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$, причем сходен мотив упаковки их в слои, перпендикулярные оси с тригональными решетками. Отличие состоит только в расположении катионов, причем количество ионов натрия, осуществляющих электростатическую компенсацию заряда, вдвое выше, чем количество ионов бария. Достаточно близки и параметры элементарных тригональных ячеек (см. табл. 1). Это дает основание предполагать возможность гетеровалентного изоморфизма по схеме $\text{Ba} \rightleftharpoons 2 \text{Na}$ с внедрением дополнительных ионов натрия в решетку β - BaB_2O_4 . Также

можно полагать, что основным типом собственных точечных дефектов в кристаллах β - BaB_2O_4 являются френкелевские дефекты со смещением ионов Ba из собственных позиций в междоузлия решетки. Из-за близости параметров элементарных ячеек возможно эпитаксиальное нарастание NaB_2O_4 на кристаллы β - BaB_2O_4 .

Еще лучшее соответствие наблюдается между параметрами решеток β - BaB_2O_4 и метабората калия KB_2O_4 , изоструктурного натриевому аналогу. Легкое вхождение ионов калия в решетку ВВО отмечено в работе⁶⁶, авторы которой использовали в качестве флюса расплав фтористого калия.

Значения коэффициента распределения натрия в кристаллах ВВО низки, поэтому ВВО легко очистить от этой примеси методом зонной плавки.⁸⁸ Низкая эффективность этого метода при очистке кристаллов ВВО от примеси стронция¹⁰⁷ свидетельствует о том, что коэффициент распределения последнего близок к единице.

Отмечено обогащение включений в кристаллах ВВО натрием.^{46, 130} Авторам работы⁶⁶ не удалось рентгенографически идентифицировать фазу, выделяющуюся на фронте кристаллизации и блокирующую рост кристалла, однако рентгенографическое исследование частиц с включениями, отобранных под микроскопом, показало,¹⁰² что выделяющаяся фаза — NaB_2O_3 .

IX. Концентрационное переохлаждение

При выращивании кристаллов ВВО из раствора в расплаве на какой-то стадии (обычно при достижении толщины кристалла ~ 15 мм) наблюдается морфологическая неустойчивость фронта кристаллизации (рис. 18), образование характерной субструктуры с ячейками квазигексагональной формы, сопровождающееся захватом включений и формированием «подопыт». ^{46, 66, 130} Появление ячеистой субструктуры — основная причина прекращения процесса роста кристаллов. Это явление связывают с особенностями теплопередачи в процессе роста.^{130, 143} Однако обычно морфологическая неустойчивость обусловлена концентрационным переохлаждением, которое хорошо изучено для бинарных систем.^{162–166}

При выращивании кристаллов ВВО из раствора в расплаве Na_2O потеря устойчивости фронта кристаллизации, очевидно, связана с накоплением натрия перед фронтом кристаллизации. На рис. 19 представлена схема распределения компонентов расплава вблизи фронта кристаллизации при стационарном (со скоростью R) процессе выращивания кристаллов ВВО из раствора в расплаве Na_2O . Поскольку

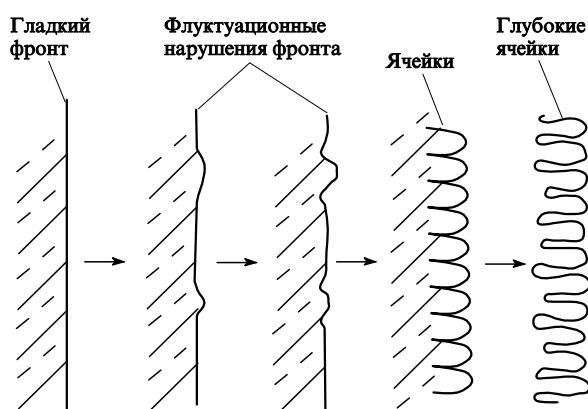


Рис. 18. Качественная картина развития морфологической неустойчивости фронта кристаллизации и образования ячеистой субструктуры.

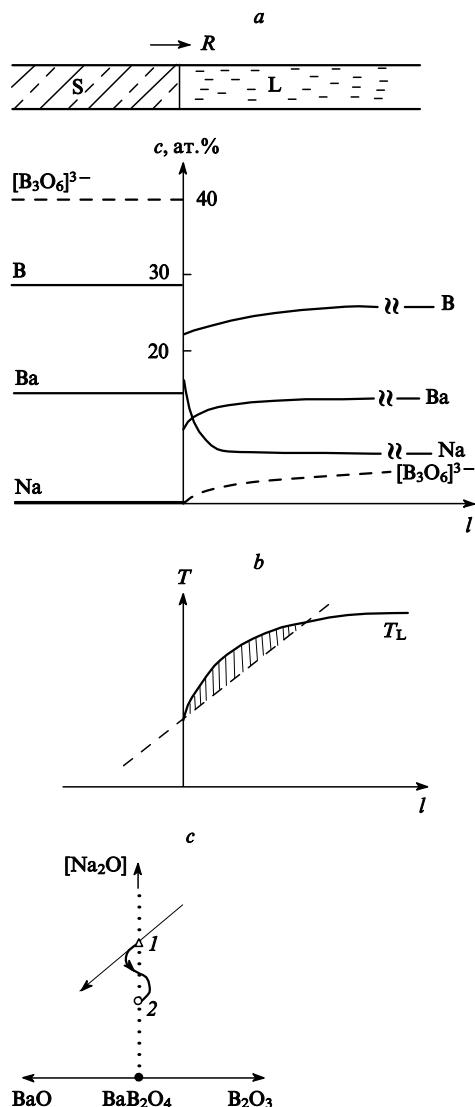


Рис. 19. Схемы, иллюстрирующие распределение концентраций В, Ba, Na и кольцевых ионов $[B_3O_6]^{3-}$ в системе кристалл – расплав при стационарной направленной кристаллизации со скоростью R (a), температуры начала равновесной кристаллизации β - BaB_2O_4 (линия) и реального изменения температуры (пунктир) (b), а также гипотетическое изменение состава расплава при удалении от фронта кристаллизации (диффузионный путь) в процессе выращивания кристаллов ВВО (c).¹⁰⁴

b: заштрихована область концентрационного переохлаждения; c:

1 — состав расплава на фронте кристаллизации, 2 — исходный состав расплава.

натрий входит в кристалл в очень малом количестве, он оттесняется растущим кристаллом и накапливается перед фронтом кристаллизации. На фронте кристаллизации возникает скачок концентрации натрия, который вызывает диффузионный поток ионов натрия в расплаве, направленный от фронта кристаллизации. Содержание бария и бора в расплаве по сравнению с содержанием в кристалле несколько понижено, поэтому происходит захват этих компонентов кристаллом, и перед фронтом кристаллизации образуется обедненная ими зона, а также формируются диффузионные потоки, направленные из объема расплава к фронту кристаллизации. Избыточное накопление натрия должно понижать равновесную температуру ликвидуса. Интегральная кривая распределения

температуры начала равновесной кристаллизации приведена на рис. 19, b, а возможный сдвиг фигуративной точки, отвечающей составу расплава при реальной кристаллизации — на рис. 19, c. Поскольку разрез BaB_2O_4 – Na_2O является нестабильным, линия, отвечающая изменению концентрации расплава при удалении от фронта кристаллизации (диффузионный путь), должна отклоняться от этого разреза с образованием «зигзага» на концентрационном треугольнике.¹⁶⁷

При более детальном рассмотрении необходимо учитывать различные формы нахождения бора в расплаве. Как отмечалось выше, кольцевые анионы $[B_3O_6]^{3-}$ разрушаются при плавлении BaB_2O_4 (т.е. этот кристалл представляет собой типичный пример соединения, практически полностью диссоциирующего при плавлении).^{99, 100, 113} Расчеты, проведенные методами молекулярной динамики, показали,¹⁶⁸ что при введении в расплав Na_2O уменьшается длина полимерных цепей $[BO_2]_n^{1-}$, образованных треугольниками $[BO_3]^{3-}$, возрастает доля изолированных треугольников $[BO_3]^{3-}$, двухчленных $[B_2O_5]^{4-}$ и трехчленных $[B_3O_7]^{5-}$ фрагментов, а также кольцевых анионов $[B_3O_6]^{3-}$. Тем не менее можно утверждать, что именно низкое содержание последних перед фронтом кристаллизации является лимитирующим фактором роста кристаллов ВВО.

Заметим, что стационарный процесс выращивания кристаллов ВВО из раствора в расплаве можно реализовать при использовании метода Чохральского с подпиткой расплава¹³² или методом плавающей зоны.¹³¹ В экспериментах, сохраняющих принцип метода Киропулоса (медленное охлаждение системы), осуществляется нестационарный процесс, при котором происходит накопление натрия перед фронтом кристаллизации (рис. 20).

Простейший критерий концентрационного переохлаждения и устойчивости фронта кристаллизации — критерий Тиллера – Чалмерса

$$\frac{GD}{R} < \frac{mC_0(1-k)}{k},$$

где G — температурный градиент в расплаве у фронта кристаллизации; D — коэффициент диффузии растворенного вещества; R — скорость роста кристалла; m — тангенс угла наклона кривой ликвидуса; C_0 — концентрация растворенного вещества в растворе; k — коэффициент распределения. Этот критерий введен для стационарных процессов, протекающих в разбавленных двухкомпонентных системах^{162, 163} и не может быть применен к кристаллизации ВВО. Данный критерий эквивалентен граничному условию на фронте кристаллизации, а интегральная кривая роста температуры начала равновесной кристаллизации (ликвидуса) при движении от фронта кристаллизации ВВО в общем сохраняет тот же характер, что и для бинарных систем. Поэтому для морфологической устойчивости фронта кристаллизации ВВО (без учета теплопередачи) может быть предложено выражение

$$\frac{G}{R} D^* < m\Delta C,$$

где D^* — функция коэффициентов диффузии компонентов системы в расплаве, меняющаяся в зависимости от состава; m — производная температуры ликвидуса по направлению касательной к пути диффузии в точке, отвечающей составу расплава на фронте кристаллизации (точка 1 на рис. 19, c); ΔC — изменение состава на фронте кристаллизации. Известно¹⁶⁶ аналогичное выражение для двойных систем, которое можно использовать и для нестационарных процессов.

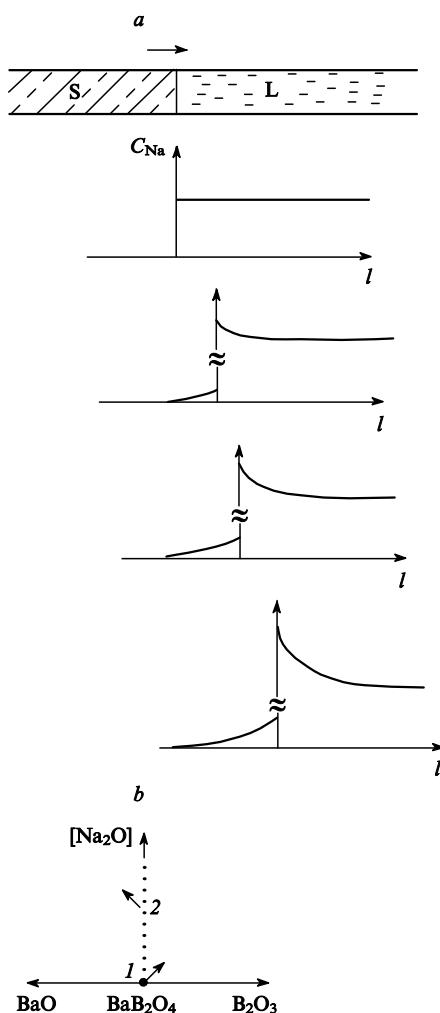


Рис. 20. Схемы, иллюстрирующие последовательное накопление натрия перед фронтом кристаллизации в нестационарном процессе выращивания ВВО (*a*) и изменение содержания натрия в кристалле (*l*) и в расплаве (2) (*b*).

В любом случае основными факторами, способствующими повышению устойчивости фронта кристаллизации по отношению к концентрационному переохлаждению, являются увеличение температурного градиента на фронте кристаллизации и уменьшение скорости роста кристалла.

Оптическое качество кристаллов ВВО при выращивании из флюса может ухудшаться вследствие двух процессов: достижения критического пересыщения по натрию перед фронтом кристаллизации и (как следствие) возникновения ячеистой структуры с захватом включений, или накопления примеси натрия сверх равновесной растворимости (пределной концентрации) в ВВО с выпадением второй фазы при охлаждении кристалла. В обоих вариантах особо важную роль играет перемешивание расплава, не только для регулирования тепловой конвекции, но также и для выравнивания его состава.

X. Свойства и применение кристаллов $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$

Кристаллы низкотемпературной нецентросимметричной модификации $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ широко используют в нелинейной оптике как нелинейно-активные кристаллы с большим двулучепреломлением для генерации оптических гармоник и суммарных частот лазерного излучения в видимом и УФ-

диапазонах. Сравнительно высокая лучевая прочность этого материала в значительной мере определила его широкое использование в квантовой электронике, чему в последнее десятилетие было посвящено большое количество работ, как в области применения,^{30, 169–195} так и исследований свойств.^{156, 157, 196–201}

В настоящее время одной из актуальных задач является разработка компактных твердотельных источников перестраиваемого излучения в УФ-, видимой и ИК-областях спектра. Наибольшее распространение получили параметрические генераторы света (ПГС) на кристаллах ВВО с накачкой второй и третьей гармониками Nd:YAG-лазеров, генерирующие излучение с перестраиваемой длиной волны в диапазонах 2628 и 3036 нм соответственно.¹⁹² Диапазон перестройки ПГС на кристалле ВВО ограничен сильным поглощением излучения холостой волны в области 2200–3000 нм.⁴⁴ Первое сообщение о ПГС на кристалле ВВО с накачкой четвертой гармоникой Nd:YAG-лазера ($\lambda = 266$ нм) было сделано в работе¹⁹³. Параметрический генератор света на кристалле ВВО длиной 25 мм генерировал излучение в диапазоне 330–1370 нм при интенсивности импульсов накачки выше 23 МВт·см^{–2}; ПГС на кристалле ВВО с накачкой четвертой гармоникой одночастотного Nd:YAG-лазера генерировал излучение в диапазоне 302–2248 нм при энергии импульсов накачки 20 мДж с эффективностью 6.3% на длине волны 340.2 нм при четырехкратном превышении порога генерации.¹⁹²

В работе¹⁹⁴ были исследованы характеристики параметрического генератора света первого типа на кристалле ВВО с накачкой четвертой гармоникой многомодового Nd:YAG-лазера. Получена перестраиваемая генерация света в области 300–2340 нм с эффективностью до 15% в максимуме перестроечной кривой при двухкратном превышении порога генерации. Такая схема ПГС была реализована на кристалле ВВО с апертурой 6 × 8 мм и длиной 14 мм, вырезанном для коллинеарного синхронизма первого типа под углом $\theta = 38.3^\circ$ к оптической оси кристалла.

Описанные выше применения кристаллов ВВО основаны на их нелинейности второго порядка. В работе³⁰ показано, что $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ является также и нелинейно-активным кристаллом третьего порядка. В частности, при одномикронной пикосекундной лазерной накачке в нем возбуждена эффективная стоксова и антистоксова комбинационно-параметрическая генерация (КПГ), и обнаружен эффект одновременной генерации второй гармоники и многокомпонентной КПГ в видимой и ближней ИК-областях спектра. Так, активный элемент из кристалла ВВО длиной 15 мм в геометрии возбуждения *a(cc)a* переизлучал во все линии КПГ более 35% энергии (~ 1 мДж) одномикронной накачки, причем на первую стоксову линию генерации с $\lambda = 1.1414$ мкм приходилось $\sim 20\%$. На эффективность пикосекундной КПГ в $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ также указывает и протяженное (до 13-й компоненты с $\lambda = 0.5661$ мкм) крыло многокомпонентной антистоксовой части спектра. В связи с тем, что ВВО является эффективным кристаллом для ГВГ, в работе³⁰ был поставлен ВКР-эксперимент с элементом, ориентированным вдоль направления фазового синхронизма первого типа (*ee-o*). Как показали исследования, одномикронная накачка ВВО может одновременно преобразовываться как в компоненты стоксовой и антистоксовой генерации, так и во вторую гармонику. Причем многокомпонентная КПГ от возникшей в кристалле второй гармоники начинает возбуждаться при меньшей мощности накачки. Это объясняется высокой эффективностью процесса ГВГ в кристалле ВВО и дисперсией его рамановского коэффициента усиления. Данное открытие, а именно, одновременное проявление нелинейности второго и третьего порядков в кристаллах ВВО, может быть использо-

Таблица 4. Свойства монокристаллов ВВО.

| Характеристика | Значение |
|--|--|
| Оптическое пропускание (50% при толщине 3 мм), нм | 0.196–2.2 |
| Показатель преломления ^a на длине волны | |
| 0.2660 нм | 1.7571; 1.6146 |
| 0.4358 нм | 1.6868; 1.55638 |
| 0.5461 нм | 1.6738; 1.5547 |
| 0.6328 нм | 1.6673; 1.5500 |
| 1.0642 нм | 1.6551; 1.5425 |
| Коэффициент поглощения α (см^{-1}) на длине волны | |
| 0.266 нм | 0.04–0.15 |
| 1.0 нм | 0.001–0.002 |
| 2.09 нм | 0.0085; ^b 0.07 ^c |
| Порог лазерного разрушения ($\text{ГВт} \cdot \text{см}^{-2}$) при $\lambda = 1.0642$ нм и продолжительности импульсов лазерного излучения | |
| 10 нс | 0.0046 |
| 0.1 нс (2.3 Дж) | 15 |
| Нелинейно-оптическая восприимчивость, $\text{пм} \cdot \text{В}^{-1}$ | 2.3; ^d < 0.1 ^e |
| Диапазон оптического синхронизма λ , нм | |
| тип I ГВГ | 0.4096–3 + |
| тип II ГВГ | 0.53–3 + |
| Угол ^f фазового синхронизма (град) при 25°C и максимальном коэффициенте нелинейно-оптической восприимчивости | |
| 0.532 нм, тип I ГВГ | 47.6; 90 |
| 0.532 нм, тип II ГВГ | 81.0; 0 |
| 1.064 нм, тип I ГВГ | 22.8; 90 |
| 1.064 нм, тип II ГВГ | 32.8; 0 |
| Линейные электрооптические коэффициенты, ^g $\text{пм} \cdot \text{В}^{-1}$ | 2.7 ± 0.4; ~0; 0.055 |
| Твердость по Моосу | 4.5 |
| Упругие постоянные, ГПа | |
| c_{11} | 123.8 |
| c_{12} | 60.3 |
| c_{13} | 49.4 |
| c_{14} | 12.3 |
| c_{33} | 53.3 |
| c_{44} | 7.8 |
| c_{66} | 31.8 |
| Модуль Юнга, ГПа | 39 |
| Коэффициент Пуассона | 0.58 |
| Коэффициент термического расширения, ⁱ 10^{-6} (град) ⁻¹ | 4; 36 |
| Теплоемкость, Дж · (град) ⁻¹ | 0.49 ± 0.02 |
| Теплопроводность, Вт · (м · град) ⁻¹ | |
| вдоль оси c | 1.6 |
| перпендикулярно оси c | 1.2 |
| Электросопротивление, Ом · см | > 10 ¹¹ |
| Относительные статические диэлектрические постоянные ^k | 6.7; 8.1 |

^a Первое число — значение n_0 , второе — значение n_e . ^b e -Луч. ^c o -Луч. ^d Значение d_{22} . ^e Значение d_{15} . ^f Первое число — значение θ , второе число — значение Φ . ^g Первое число — значение r_{22} , второе — значение r_{31} , третье — значение r_6 . ⁱ Первое число — значение α_a , второе — значение α_e . ^k Первое число — значение $\varepsilon_{11}/\varepsilon_0$, второе — значение $\varepsilon_{33}/\varepsilon_0$.

вано для создания на основе β - BaB_2O_4 новых типов лазерных преобразователей частоты.

Особо следует отметить применение кристаллов ВВО в электрооптике в качестве ячеек Покельса в УФ-области спектра.¹⁹⁵

В течение последних лет ВВО получил статус коммерческого кристалла. Наиболее полные сведения о физико-химических свойствах кристаллов ВВО содержатся на сайтах <http://www.crystaux.com/betabbo.htm> фирмы «DLK Crystal» и <http://www.clevelandcrystals.com/BBOLBO.shtml> фирмы «Cleveland Crystals, Inc». Основные свойства кристаллов ВВО приведены в табл. 4.

XI. Заключение

Полиморфизм BaB_2O_4 является уникальным явлением, поскольку высоко- и низкотемпературная модификации BaB_2O_4 , резко различаясь по структуре, имеют практически идентичные термодинамические характеристики. Исследование взаимной устойчивости, влияния различных факторов на кристаллизацию и кинетику превращений этих модификаций имеет большое значение. В связи с этим необходимо исследование теплоемкостей обеих модификаций в широком интервале температур.

Из изложенного выше материала можно сделать следующие выводы.

Данные об устойчивости соединения $\text{Ba}_2\text{B}_2\text{O}_5$ и об образовании твердых растворов на основе BaB_2O_4 , приведенные в работах Хюбнера,^{62,65} резко противоречат фазовой диаграмме системы $\text{BaO} - \text{B}_2\text{O}_3$, предложенной авторами работ^{12,13}. Косвенным указанием на непостоянство состава ВВО являются небольшие, но ощутимые вариации параметров решетки монокристаллов, определенных в разных работах. Необходимы дальнейшие исследования нестехиометрии BaB_2O_4 и системы $\text{BaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$ в области, обогащенной BaO (в частности, в концентрационном треугольнике $\text{Ba}_3\text{B}_2\text{O}_6 - \text{NaBaB}_3 - \text{BaB}_2\text{O}_4$).

Исследование фазовых равновесий в тройной системе $\text{BaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$ показало, что разрез $\text{BaB}_2\text{O}_4 - \text{Na}_2\text{O}$, чаще всего используемый для выращивания монокристаллов $\text{Na}_2\text{O} \beta$ - BaB_2O_4 , является нестабильным, а соединение $\text{Na}_2\text{BaB}_2\text{O}_5$ не существует. Выявлено и охарактеризовано соединение NaBaB_3 . Эвтектика в тройной системе $\text{BaB}_2\text{O}_4 - \text{NaBaB}_3 - \text{NaB}_2\text{O}_5$ лежит практически точно на разрезе $\text{BaB}_2\text{O}_4 - \text{Na}_2\text{O}$.

Расплав $\text{BaB}_2\text{O}_4 - \text{Na}_2\text{O}$, используемый для выращивания кристаллов BaB_2O_4 , является многокомпонентным и характеризуется нестабильностью. Целесообразен дальнейший подбор условий проведения процесса выращивания и поиск растворителей.

Актуальным является совершенствование методов управления тепло- и массопереносом в процессе выращивания кристаллов, в том числе посредством изменения конфигурации тепловых полей.

Работа выполнена по проекту «Исследования фазовых диаграмм, поиск растворителей и выращивание нелинейно-оптических кристаллов в тепловых полях различной симметрии» интеграционной программы «Новые принципы и методы создания и направленного синтеза веществ с заданными с свойствами», постановление Президиума СО РАН от 09.04.2002 г.

Авторы признательны П.Пешеву (Институт неорганической химии БАН, София) за предоставление информации, Р.М.Закалюкину, Е.А.Ткаченко (ИК РАН) и С.Кузнецовой (МГАТХТ им. М.В.Ломоносова) за техническую помощь, Ю.В.Писаревскому (ИК РАН) и А.М.Юркину (ИМП СО РАН) за поддержку работы.

Литература

1. R.Benedikt. *Ber. Detsch. Chem. Ges.*, **7**, 703 (1874)
2. *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*. Verlag Chemie, Berlin, 1932
3. *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie. Bd 28. Borverbindungen. Teil 7. Boroxide. Borsäuren. Borate*. Springer-Verlag, Berlin; Heidelberg; New York, 1975
4. А.Д.Кешан. *Синтез боратов в водном растворе и их исследование*. Изд-во АН Латв. ССР, Рига, 1955
5. Г.К.Годе. Дис. д-ра хим. наук. Рига, 1974
6. А.с. 1611861 СССР; *Бюл. изобрет.*, (45) (1990)
7. М.Р.Суровова, Е.Л.Габова, Т.В.Сорокина, Л.Н.Калитина, Н.И.Берг, И.А.Леонтьева. *Технология борных соединений*, **40**, 70 (1976)
8. А.с. 1024866 СССР; *Бюл. изобрет.*, (23) (1983)
9. Г.Роусон. *Неорганические стеклообразующие системы*. Мир, Москва, 1970
10. E.M.Levin, H.F.McMurdie, C.R.Robbins. *Phase Diagrams for Ceramists*. NBS, Washington, 1964
11. Н.А.Торопов, В.П.Базарковский, В.В.Лапин, Н.Н.Курцева. *Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник*. Наука, Ленинград, 1969
12. E.M.Levin, H.F.McMurdie. *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, **42**, 131 (1949)
13. E.M.Levin, G.M.Urginie. *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, **51**, 37 (1953)
14. О.В.Мазурин, М.В.Стрельцина, Т.П.Швайко-Швайкоская. *Свойства стекол и стеклообразующих расплавов. Справочник. Т. 2*. Наука, Ленинград, 1975
15. Н.И.Леонюк, Л.И.Леонюк. *Кристаллохимия безводных боратов*. Изд-во МГУ, Москва, 1983
16. S.Block, A.Perloff. *Acta Crystallogr.*, **19**, 297 (1965)
17. A.D.Mighell, A.Perloff. *Acta Crystallogr.*, **20**, 819 (1966)
18. J.Krogh-Moe, M.Ihara. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **25**, 2153 (1969)
19. Г.Грей. *Электроны и химическая связь*. Мир, Москва, 1967
20. C.Chen, B.Wu, A.Jiang, G.You. *Sci. Sinica, B*, **28**, 235 (1985)
21. C.Chen, G.Liu. In *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **16**, 203 (1986)
22. S.Lu, M.Ho, J.Huang. *Wuli Xuebao (Acta Phys. Sinica)*, **31**, 948 (1982)
23. J.-R.Liang, Y.-L.Zhang, A.-Z.Huang. *Acta Chem. Sinica*, **40**, 994 (1982)
24. D.Y.Tang, S.T.Ling. *J. Synt. Crystals*, **14**, 148 (1985)
25. A.D.Jiang, F.Cheng. *J. Synt. Crystals*, **14**, 149 (1985)
26. Л.А.Шувалов, А.А.Урусовская, И.С.Желудев, А.В.Залесский, С.А.Семилетов, Б.Н.Гречушкин, И.Г.Чистяков, С.А.Пикин. *Современная кристаллография. Т.4. Физические свойства кристаллов*. Наука, Москва, 1981
27. А.А.Блистанов. *Кристаллы квантовой и нелинейной оптики*. МИСИС, Москва, 2000
28. В.В.Осико, Т.Т.Басиев. В кн. *IX Национальная конференция по росту кристаллов. (Тез. докл.)*. ИК РАН, Москва, 2000. С. 7
29. Т.Т.Басиев. *Успехи физ. наук*, **169**, 1149 (2001)
30. А.А.Каминский, С.Н.Багаев, А.М.Юркин, А.Е.Кох, Г.Эйхлер, И.О.Финдайзен. *Докл. АН*, **367**, 468 (1999)
31. C.Chen, Y.Wu, A.Jiang, B.Wu, G.You, R.Li, S.Lin. *J. Opt. Soc. Am. B*, **6**, 616 (1989)
32. C.Chen, Z.Xu, D.Deng, J.Zhang, G.K.L.Wong, Y.Wu, N.Ye, D.Tang. *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 2930 (1996)
33. C.Chen, Y.Wang, B.Wu, K.Wu, W.Zeng., L.Yu. *Nature (London)*, **373**, 322 (1995)
34. Y.Mori, I.Kuroda, S.Nakajima, T.Sasaki, S.Nakai. *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 1818 (1995)
35. N.Ye, Z.Weng, B.Wu, C.Chen. *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.*, **3556**, 156 (1998).
36. P.Becker, J.Liebertz, L.Bohaty. *J. Cryst. Growth*, **203**, 149 (1999)
37. C.Chen, Y.Wu, R.Li. *J. Cryst. Growth*, **99**, 790 (1990)
38. C.Chen. *J. Synt. Cryst. (China)*, **30**, 36 (2001)
39. Л.И.Исаенко, А.П.Елисеев. *Химия в интересах устойчивого развития*, **8**, 103 (2000)
40. R.H.French, J.W.Ling, F.S.Ohuchi, C.T.Chen. *Phys. Rev. B*, **44**, 8496 (1991)
41. W.-D.Cheng, J.-X.Lu. *Chinese J. Struct. Chem.*, **16**, 81 (1997)
42. J.Lin, M.-H.Lee, Z.-P.Liu, C.Chen, Ch.J.Pickard. *Phys. Rev. B*, **60**, 13380 (1999)
43. D.Xue, K.Betzler, H.Hesse, D.Lammers. *Solid State Commun.*, **114**, 21 (2000)
44. D.Elmeri, L.Davis, S.Velsko, E.K.Graham, A.Zalkin. *J. Appl. Phys.*, **62**, 1966 (1987)
45. L.K.Cheng, W.Bosenberg, C.L.Tang. *Prog. Cryst. Growth Charact.*, **20**, 9 (1990)
46. R.S.Feigelson, R.J.Raymakers, R.K.Route. *Prog. Cryst. Growth Charact.*, **20**, 115 (1990)
47. В.Эйттель. *Физическая химия силикатов*. Изд-во Иностр. лит., Москва, 1962
48. N.I.Leonyuk. *J. Cryst. Growth*, **174**, 301 (1997)
49. V.P.Soltsev, E.G.Tsvetkov, V.A.Gets, V.D.Antsygin. *J. Cryst. Growth*, **236**, 290 (2002)
50. U.Sborgi. *Atti Reale Acad. Naz. Linc., Sec. 5*, **28**, 854 (1914)
51. H.-A.Lehmann, K.Muhmel, Dzui-Fang Sun. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **355**, 238 (1967)
52. В.Б.Кравченко. *Журн. структ. химии*, **6**, 724 (1965)
53. L.Kutschabsky. *Acta Crystallogr., Serct. B*, **25**, 1811 (1969)
54. В.И.Симонов, О.Г.Карпов, Я.Я.Швиркст, Г.К.Годе. *Кристаллография*, **34**, 1292 (1989)
55. D.Yu.Pushcharovsky, S.Merlino, O.Ferro, S.A.Vinogradova, O.V.Dimitrova. *J. Alloys Compd.*, **306**, 163 (2000)
56. O.Ferro, S.Merlino, S.A.Vinogradova, D.Yu.Pushcharovsky, O.V.Dimitrova. *J. Alloys Compd.*, **305**, 63 (2000)
57. А.В.Аракчеева, С.А.Виноградова, Д.Ю.Пущаровский, М.Хостеттлер, Ж.Шапуи, О.В.Димитрова. *Кристаллография*, **45**, 448 (2000)
58. О.В.Димитрова. В кн. *Кристаллогенезис и минералогия. (Тез. докл.)*. СПбУ, С.-Петербург, 2001. С. 92
59. W.Guertler. *Z. Anorg. Chem.*, **40**, 343 (1904)
60. F.de Carli. *Atti Reale Acad. Naz. Linc., Sec. 6*, **5**, 44 (1927)
61. V.B.M.Hageman, H.A.J.Oonk. *Phys. Chem. Glasses*, **20**, 126 (1979)
62. K.-H.Hübner. *Neues Jahrbuch Mineralog. Monatsh.*, 335 (1969)
63. Пат. 249698 (А) Япония
64. V.Nikolov, P.Peshev. *J. Solid. State Chem.*, **96**, 48 (1992)
65. K.-H.Hubner. *Neues Jahrbuch Mineralog. Abhandl.*, **112**, 150 (1970)
66. А.Б.Быков, В.В.Дозмаров, О.К.Мельников. *Кристаллография*, **39**, 720 (1994)
67. C.B.Robbins, E.M.Levin. *J. Res. Natl. Bur. Stand. A*, **73**, 615 (1969)
68. J.L.Stone, A.Keszler, G.Aka, A.Kahn-Harari, T.A.Reynolds. *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.*, **4268**, 175 (2001)
69. J.Liebertz, S.Stahr. *Z. Kristallogr.*, **165**, 91 (1983)
70. R.Frohlich. *Z.Kristallogr.*, **168**, 109 (1984)
71. K.Ito, F.Marumo, M.Ohgaki, K.Tanaka. *Res. Lab. Eng. Mater. Tokyo Inst. Technol.*, **15**, 1 (1990)
72. R.Sole, V.Nikolov, M.C.Pujol, J.Gavalda, X.Ruiz, J.Massons, M.Aguilo, F.Diaz. *J. Cryst. Growth*, **207**, 104 (1999)
73. *Powder Diffracton File Card 15-0862*, JCPDS. International Center of Diffracton Data. Swartmore, PA
74. *Powder Diffracton File Card 44-0584*, JCPDS. International Center of Diffracton Data. Swartmore, PA
75. C.E.Weir, R.A.Schroeder. *J. Res. Natl. Bur. Stand. A*, **68**, 465 (1964)
76. I.Wozniak, R.F.James. *Glass Technol.*, **25**, 98 (1984)
77. Е.М.Шварц, А.Е.Дзене. В кн. *Бораты и боратные системы. (Под ред. Г.Я.Сладиньи)*. Зинатне, Рига, 1978. С. 101
78. А.Ф.Николаев. *Физико-химическое изучение природных боратов*. Изд-во АН СССР, Москва, 1947
79. K.Itoh, F.Marumo, Y.Kuwana. *J. Cryst. Growth*, **106**, 728 (1990)
80. H.Kouta, Y.Kuwana, K.Ito, F.Marumo. *J. Cryst. Growth*, **114**, 676 (1991)
81. S.Imoto, S.Kimura, Y.Anzai, Y.Kuwano. *J. Cryst. Growth*, **135**, 279 (1994)
82. N.Yoshimoto, S.Kimura. *J. Cryst. Growth*, **144**, 229 (1994)
83. D.M.Schleich. *Solid State Ion.*, **79/71**, 407 (1994)
84. O.Yamaguchi, K.Tominaga, K.Shimizu. *Ceramurg. Int.*, **6**, 103 (1980)
85. Л.И.Ивлева, Д.Т.Киселев, Ю.С.Кузьминов, В.В.Воронов, Н.М.Полозков. *Изв. АН СССР. Неогр. матер.*, **24**, 1153 (1988)

86. L.K.Cheng, W.Bosenberg, C.L.Tang. *J. Cryst. Growth*, **89**, 553 (1988)
87. K.L.Ovanesyan, A.G.Petrosyan, G.O.Shirinyan. *Cryst. Res. Technol.*, **24**, 859 (1989)
88. T.Katsumata, H.Ishijima, T.Sugano, M.Yamagishi, K.Takahashi. *J. Cryst. Growth*, **123**, 597 (1992)
89. H.Kimura, T.Numazawa, M.Sato. *J. Cryst. Growth*, **165**, 408 (1996)
90. Е.Г.Цветков, А.М.Юркин. *Кристаллография*, **43**, 1142 (1998)
91. Е.Г.Цветков, А.А.Томиленко, Г.Г.Храненко, А.М.Юркин. *Кристаллография*, **45**, 762 (2000)
92. Л.И.Ивлева, И.Г.Гордадзе, Ю.С.Кузьминов, В.В.Воронов, В.М.Ивановская. *Изв. АН СССР. Неорг. матер.*, **25**, 804 (1989)
93. L.H.Brixner, K.Babcock. *Mater. Res. Bull.*, **3**, 817 (1968)
94. Пат. 63-18755 (А) Япония; *Изобретения стран мира*, **72** (МКИ 130) (6), 13 (1990)
95. J.Liebertz. *Z. Kristallogr.*, **182**, 307 (1988)
96. *Powder Duffraction File Card 1-0861, JCPDS*. International Center of Duffraction Data. Swartmore, PA
97. M.Marezio, H.A.Plettner, W.H.Zachariasen. *Acta Crystallogr.*, **16**, 594 (1963)
98. J.Q.Lu, G.X.Lan, B.Li, Y.Y.Yang, H.F.Wang, B.C.Wu. *J. Phys. Chem. Solids*, **49**, 519 (1988)
99. Yu.K.Voronko, A.V.Gorbachev, V.V.Osiko, A.A.Sobol, R.S.Feigelson, R.K.Route. *J. Phys. Chem. Solids*, **54**, 1579 (1993)
100. Ю.К.Воронко, А.В.Горбачёв, А.А.Соболь, Л.И.Цымбал. *Неорг. матер.*, **30**, 646 (1994)
101. А.Е.Кох, Н.Г.Кононова, П.П.Федоров, В.С.Боярков, Р.М.Закалюкин, В.А.Чубаренко. *Кристаллография*, **48**, 616 (2002)
102. П.П.Федоров, Н.Г.Кононова, А.Е.Кох, А.А.Соболь, Ю.Ф.Каргин, В.С.Боярков, Р.М.Закалюкин, Е.А.Ткаченко. *Журн. неорг. химии*, **47**, 1150 (2002)
103. A.Jiang, F.Cheng, Q.Lin, G.Cheng, Y.Zheng. *J. Cryst. Growth*, **79**, 963 (1986)
104. А.Ф.Селевич, Е.Е.Вершель. В кн. *Актуальные вопросы современной химии. (Тез. докл. 2-ой Республ. конф. молодых ученых и специалистов)*. БГУ, Минск, 1991. С. 33
105. Q.-Z.Huang, J.K.Liang. *Acta Phys. Sin.*, **30**, 559 (1981)
106. Y.Kozuki, M.Itoh. *J. Cryst. Growth*, **114**, 683 (1991)
107. H.Kimura, R.S.Feigelson. *J. Alloys Compd.*, **234**, 187 (1996)
108. J.Liebertz, R.Frohlich. *Z. Kristallogr.*, **168**, 293 (1984)
109. X.Huang, Y.Zhao, K.Lu, D.Tang. *J. Cryst. Growth*, **165**, 413 (1996)
110. П.П.Федоров, Б.П.Соболев. *Журн. физ. химии*, **62**, 896 (1988)
111. H.Kimura, T.Numazawa, M.Sato. *J. Cryst. Growth*, **174**, 308. (1997)
112. G.H.Rao, J.K.Liang, Z.Y.Qiao, Q.Z.Huang. *CALPHAD. Comput. Coupling Phase Diagr. Thermochem.*, **13**, 169 (1989)
113. Ю.К.Воронко, А.В.Горбачев, А.Б.Кудрявцев, В.В.Осико, А.А.Соболь. *Неорг. матер.*, **28**, 1713 (1992)
114. S.Takeda, S.Kimura, K.Sugiyama. *High Temp. Mater. Process*, **10**, 209 (1992)
115. H.Ogawa, Y.Waseda. *J. Cryst. Growth*, **128**, 945 (1993)
116. Sangeeta, S.C.Sabharwal. *J. Cryst. Growth*, **222**, 427 (2001)
117. К.-Т.Вильке. *Выращивание кристаллов*. Недра, Ленинград, 1977
118. А.А.Чернов, Е.И.Гиваргизов, Х.С.Багдасаров, Л.Н.Демьянин, В.А.Кузнеццов, А.Н.Лобачев. *Современная кристаллография. Т. 3. Образование кристаллов*. Наука, Москва, 1980
119. В.А.Тимофеева. *Рост кристаллов из растворов-расплавов*. Наука, Москва, 1978
120. D.Y.Tang, R.K.Route, R.S.Feigelson. *J. Cryst. Growth*, **91**, 81 (1988)
121. D.Y.Tang, W.R.Zeng, Q.L.Zhao. *J. Cryst. Growth*, **123**, 445 (1992)
122. А.Б.Каплун, Е.Н.Галашов, Г.Д.Вшивкова. *Неорг. матер.*, **27**, 1723 (1994)
123. M.Roth, N.Angert, M.Tseitlin, G.Wang, T.P.J.Han, H.G.Gallaher, N.I.Leonyuk, E.V.Koporulina, S.N.Barilo, L.A.Kurnevich. In *The 3rd International Conference Single Crystal Growth, Strength Problems, and Heat Mass Transfer. (Abstracts of Reports)*. Obninsk, 1999. P. 67
124. Q.Huang, J.Luang. *J. Cryst. Growth*, **97**, 720 (1989)
125. D.M.Gualtieri, B.H.-T.Chai, M.H.Randles. *J. Cryst. Growth*, **97**, 613 (1989)
126. А.Б.Каплун, А.Б.Мешалкин. *Неорг. матер.*, **31**, 1602 (1995)
127. P.F.Bordui, G.D.Calvert, R.Balachman. *J. Cryst. Growth*, **129**, 371 (1993)
128. Э.Г.Раков, В.В.Тесленко. *Пирогидролиз неорганических фторидов*. Энергоатомиздат, Москва, 1987
129. S.N.Barilo, A.P.Ges, S.A.Guretskii. *J. Cryst. Growth*, **108**, 309 (1991)
130. R.S.Feigelson, R.J.Raymakers, R.K.Route. *J. Cryst. Growth*, **97**, 352 (1989)
131. R.Oude Hengel, F.Fischer. *J. Cryst. Growth*, **114**, 656 (1991)
132. D.Perlov, M.Roth. *J. Cryst. Growth*, **137**, 123 (1994)
133. А.Б.Каплун, Е.Н.Галашов, Г.Д.Вшивкова, А.Б.Мешалкин. *Неорг. матер.*, **30**, 521 (1994)
134. А.М.Luginets, S.A.Guretskii, A.P.Ges, A.S.Milovanov, L.V.Markova, V.S.Burak. *J. Cryst. Growth*, **162**, 89 (1996)
135. V.Nikolov, P.Peshev, Kh.Khubanov. *J. Solid State Chem.*, **97**, 36 (1992)
136. V.Nikolov, P.Peshev. *J. Cryst. Growth*, **147**, 117 (1995)
137. Пат. 2139957 РФ; *Бюл. изобрет.*, (29) (1999)
138. А.Е.Кох, В.А.Мишченко, В.Д.Антыгин, А.М.Юркин, Н.Г.Кононова, В.А.Гуэты, Y.K.Nizienko, A.I.Zakharchenko. *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.*, **3610**, 139 (1999)
139. А.Е.Кох, Н.Г.Кононова. *J. Cryst. Growth*, **198/199**, 161 (1999)
140. А.Е.Кох, Н.Г.Кононова, P.W.Mokruchnikov. *J. Cryst. Growth*, **216**, 359 (2000)
141. А.Е.Кох, В.А.Гец, А.М.Юркин, О.С.Ильина, Е.Г.Самойлова. В кн. *Тезисы докладов Второй конференции «Материалы Сибири»*. Алтайск. Гос. техн. ун-т, Барнаул, 1998, С. 145
142. Н.Г.Кононова, А.Е.Кох. В кн. *IX Национальная конференция по росту кристаллов. (Тез. докл.)*. ИК РАН, Москва, 2000. С. 456
143. В.И.Тюриков, Е.Г.Цветков, Г.Г.Храненко. *Поверхность*, (5), 40 (2002)
144. E.G.Tsvetkov, V.I.Tyurikov. *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.*, **4268**, 186 (2001)
145. X.Hong, K.Lu, L.Li, D.Tang. *J. Cryst. Growth*, **193**, 610 (1998)
146. W.R.Bosenberg, R.J.Lane, C.L.Tang. *J. Cryst. Growth*, **108**, 394 (1991)
147. A.Kokh. *J. Cryst. Growth*, **191**, 774 (1998)
148. Пат. 2133786 РФ; *Бюл. изобрет.*, (21) (1999)
149. А.Е.Кох, В.Е.Кох, В.Н.Гец, Н.Г.Кононова. *Приборы и техника эксперимента*, **1**, 153 (1998)
150. А.Е.Кох, В.Е.Кох, Н.Г.Кононова. *Приборы и техника эксперимента*, **1**, 157 (2000)
151. А.Е.Кох, Н.Г.Кононова. *Solid-State Electron.*, **44**, 819 (2000)
152. Пат. 2163943 РФ; *Бюл. изобрет.*, (7) (2001)
153. Пат. 2164561 РФ; *Бюл. изобрет.*, (9) (2001)
154. А.Е.Кох, Н.Г.Кононова, V.N.Popov, P.W.Mokruchnikov. *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.*, **4268**, 161 (2001)
155. P.A.Morris. *J. Cryst. Growth*, **106**, 76 (1990)
156. Н.С.Стельмах, В.Е.Крицкая, Г.Н.Пирогова. *Неорг. матер.*, **32**, 995 (1996)
157. J.Hou, Q.Tan, Q.Zhao, B.Wu, C.Chen. *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 1149 (1991)
158. A.Peter, K.Polgar, E.Beregi. *J. Cryst. Growth*, **209**, 102 (2000)
159. S.C.Sabharwal, Sangeeta, M.Goswami, S.K.Kulkarni, B.D.Padalia. *J. Mater. Sci., Mater. Electron.*, **11**, 325 (2000)
160. S.C.Sabharwal, Sangeeta. *J. Cryst. Growth*, **187**, 253 (1998)
161. Q.Tan, H.Mao, S.Lin, C.Chen, S.Lu, D.Tang, T.Ogawa. *J. Cryst. Growth*, **141**, 393 (1994)
162. Б.Чалмерс. *Теория затвердевания*. Металлургия, Москва, 1968
163. М.Флемминг. *Процессы затвердевания*. Мир, Москва, 1977
164. S.R.Corriel, G.B.McFadden, R.F.Sekerka. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **15**, 119 (1985)
165. J.D.Weeks, W.Vansaarloos, M.Grant. *J. Cryst. Growth*, **112**, 244 (1991)
166. П.П.Федоров. *Неорг. матер.*, **37**, 95 (2001)
167. J.S.Kirkaldy, L.C.Brown. *Can. Metall. Q.*, **2**, 89 (1963)
168. Z.Cheng, Y.Lei, D.Tang. *J. Cryst. Growth*, **183**, 227 (1998)
169. G.C.Bhar, S.Das, U.Chatterjee. *Appl. Opt.*, **28**, 2 (1989)
170. M.Brown. *Opt. Lett.*, **23**, 1591 (1998)

171. C.L.Tang, W.R.Bosenberg., T.Ukachi, R.J Lane, L.K.Cheng. *Laser Focus World*, **10**, 107 (1990)
172. K.Kato. *IEEE J. Quantum Electron.*, **22**, 1013 (1986)
173. S.Imai, T.Yamada, Y.Fujimori, K.Ishikawa. *Appl. Phys. Lett.*, **54**, 1206 (1989)
174. A.Dubietis, G.Tamosauskas, A.Varanavicius, G.Valiulis. *Appl. Opt.*, **39**, 2437 (2000)
175. P.S.Banks, M.D Feit, M.D.Perry. *Opt. Lett.*, **24**, 4 (1999)
176. C.Droz, H.Kouta, Y.Kuwano. *Opt. Rev.*, **6**, 97 (1999)
177. H.Kouta, Y.Kuwano. *Opt. Lett.*, **24**, 1230 (1999)
178. Дж.К.Бхар, У.Чаттерджи, А.М.Рудра, П.Кумбхакар. *Квантовая электроника*, **28**, 245 (1999)
179. J.D.Bhavalkar, Y.Mao, H.Po, A.K.Goyal, P.Gavrilovic, Y.Conturie, S.Singh. *Opt. Lett.*, **24**, 823 (1999)
180. K.Matsubara, U.Tanaka, H.Imajo, M.Watanabe, S.Urabe. *J. Opt. Soc. Am. B*, **16**, 1668 (1999)
181. T.Zhang, K.Yamakawa. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**, 91 (2000)
182. W.Joosen, H.J.Bakker, L.D.Noordam, H.G.Muller, H.B.van Linden van den Heuvell. *J. Opt. Soc. Am. B*, **8**, 2087 (1991)
183. R.Wu. *Appl. Opt.*, **32**, 971 (1993)
184. Z.Y.Min, R.W.Quandt, R.Bersohn, H.L.Kim. *IEEE J. Quantum Electron.*, **34**, 2409 (1998)
185. W.R.Bosenberg, W.S.Pelouch, C.L.Tang. *Appl. Phys. Lett.*, **55**, 1952 (1989)
186. A.Borsutzky, R.Brunger, Ch.Huang, R.Wallenstein. *Appl. Phys. B*, **52**, 55 (1991)
187. Y.Taira. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, L682 (1992)
188. G.C.Bhar, S.Das, U.Chatterjee. *J. Phys. D*, **22**, 562 (1989)
189. G.C.Bhar, S.Das, U.Chatterjee. *Appl. Phys. Lett.*, **54**, 1383 (1989)
190. G.C.Bhar, P.Kumbhakar, U.Chatterjee, A.M.Rudra, Y.Kuwano, H.Kouta. *Appl. Opt.*, **37**, 7827 (1998)
191. G.C.Bhar, P.Kumbhakar, U.Chatterjee, A.M.Rudra, Y.Kuwano, H.Kouta. *Appl. Opt.*, **38**, 1802 (1999).
192. A.Fix, T.Schroder, R.Wallenstein. *Laser Optoelectron.*, **23**, 106 (1991)
193. W.R.Bosenberg, L.K.Cheng, C.L.Tang. *Appl. Phys. Lett.*, **54**, 13 (1989)
194. Н.В.Кондратюк, А.А.Шагов, К.Л.Демидчик, А.М.Юркин, А.Е.Кох. *Квантовая электроника*, **30**, 253 (2000)
195. В.Д.Анцыгин, В.А.Гусев, А.М.Юркин. *Автометрия*, **3**, 16 (1996)
196. В.Д.Анцыгин. *Автометрия*, **1**, 24 (1998)
197. В.Т.Адамив, Я.В.Бурак, Я.О.Довгий, И.В.Китык. *Кристаллография*, **36**, 229 (1991)
198. S-L.Hong, B-C.Wu. *Opt. Eng.*, **34**, 1738 (1995)
199. J.D.Beasley. *Appl. Opt.*, **33**, 1000 (1994)
200. H.Kouta. *Appl. Opt.*, **38**, 545 (1999)
201. H.Kouta, Y.Kuwano. *Appl. Opt.*, **38**, 1053 (1999)

THE BARIUM BORATE β -BaB₂O₄ AS A MATERIAL FOR NONLINEAR OPTICS

P.P.Fedorov, A.E.Kokh, N.G.Kononova

A.V.Shubnikov Institute of Crystallography, Russian Academy of Sciences

59, Leninsky prosp., 119991 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)135-1011

Institute of Mineralogy and Petrography, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences

3, prosp. Acad. Koptuga, 630090 Novosibirsk, Russian Federation, Fax +7(383)233-2792

Data on the structure, polymorphism, growth techniques, properties and applications of single crystals of the low-temperatute modification of barium borate are analysed.

Bibliography — 201 references.

Received 14th March 2002