

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ И ВЫРАЩИВАНИЕ
КРИСТАЛЛОВ β - BaV_2O_4 В СИСТЕМЕ BaV_2O_4 – $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$

© 2012 г. Т. Б. Беккер, А. Е. Кох, П. П. Федоров*, С. Ю. Стонога

Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск
E-mail: t.b.bekker@gmail.com**Институт общей физики РАН, Москва*

Поступила в редакцию 14.02.2011 г.

Проведено комплексное исследование разреза BaV_2O_4 – $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$, принадлежащего тройной взаимной системе Ba , Na/VO_2 , F (BaV_2O_4 – $(\text{NaVO}_2)_2$ – $(\text{NaF})_2$ – BaF_2). Разрез является квазибинарным, координаты эвтектики: $810 \pm 5^\circ\text{C}$, 85 мол. % $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$, 15 мол. % BaV_2O_4 . Показана пригодность данной системы для выращивания объемных кристаллов β - BaV_2O_4 .

ВВЕДЕНИЕ

Кристаллы низкотемпературной модификации бората бария β - BaV_2O_4 (ВВО) наряду с кристаллами LiV_3O_5 и KN_2PO_4 широко используются в промышленных лазерных системах для преобразования частоты лазерного излучения в видимой и УФ-области спектра. Кристалл ВВО обладает рядом уникальных свойств: единственный нелинейно-оптический кристалл, позволяющий преобразовывать излучение Nd:YAG-лазера в пятую гармонику (5HG) 213 нм [1–4]. Удвоение и утроение частоты излучения ультракоротких импульсных лазеров (Ti:сапфир) являются применениями, в которых ВВО превосходит по своим свойствам другие нелинейно-оптические кристаллы. Однако ряд задач, связанных с получением и использованием крупных качественных кристаллов в широкоапертурных лазерных системах, остаются в настоящее время нерешенными.

Вследствие фазового перехода при 925°C основным методом выращивания кристаллов ВВО является кристаллизация из раствора в расплаве. Один из ключевых моментов, определяющих реальную структуру и оптическое качество кристаллов, – выбор оптимального по своим свойствам растворителя. Наиболее распространенные растворители для выращивания кристаллов ВВО в настоящее время – Na_2O и составы в тройной системе BaO – V_2O_3 – Na_2O [5, 6], общая проблема которых – высокая вязкость раствор-расплавов. Выращивание крупных качественных кристаллов ограничено проявлением эффекта концентрационного переохлаждения, приводящего к потере устойчивости фронта кристаллизации и ячеистому росту некачественного материала.

Выращивание кристаллов ВВО во фторидных системах, позволяющих снизить вязкость раствор-расплавов, представляет большой интерес.

Установлено, что вязкость системы BaV_2O_4 – NaF на 15% ниже вязкости BaV_2O_4 – Na_2O в соответствующем температурном интервале [7]. Проведенные исследования показали, что разрез BaV_2O_4 – NaF не является квазибинарным, как это считалось ранее [7]. На данном разрезе существует область первичной кристаллизации нового тройного соединения $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$ ($P6_3/m$, $a = 7.346(1)$, $c = 12.636(2)$ Å), образующегося вследствие химического взаимодействия между BaV_2O_4 и NaF (другим продуктом взаимодействия является BaF_2). Соединение принадлежит к тройной взаимной системе BaV_2O_4 – $(\text{NaVO}_2)_2$ – $(\text{NaF})_2$ – BaF_2 . С химическими процессами в расплаве связано резкое падение коэффициента выхода при росте кристаллов β - BaV_2O_4 на разрезе BaV_2O_4 – NaF . Настоящая работа является продолжением исследований фазовых равновесий и роста кристаллов в тройной взаимной системе BaV_2O_4 – $(\text{NaVO}_2)_2$ – $(\text{NaF})_2$ – BaF_2 [8–11], в которой представлены результаты исследования подсистемы BaV_2O_4 – $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования фазовых равновесий проводили модифицированным методом визуально-политермического анализа (ВПА) [12], методами спонтанной кристаллизации расплава на платиновую петлю, твердофазного синтеза, рентгенофазового анализа (РФА) и термического анализа. В качестве исходных реактивов использовали BaCO_3 , Na_2CO_3 , NaF и H_3BO_3 , марок “ос.ч”.

Твердофазный синтез проводили в платиновых тиглях с периодическим перетиранием образцов. Соотношение и количество компонентов соответствовали расчетному составу и массе конечного продукта 5 г. На первой стадии при тем-

пературе 180°C из ортоборной кислоты H_3BO_3 получали метаборную кислоту HBO_2 . На второй стадии при температуре 700°C происходило завершение реакции в твердой фазе и полное удаление CO_2 и H_2O из системы. Полноту прохождения реакции контролировали гравиметрически и с помощью РФА. Отметим, что проведение твердофазной реакции в одну стадию приводит к сильному спеканию образца [13].

Модифицированным методом ВПА определены температуры начала кристаллизации в растворах-расплавах с заданным составом, построена линия ликвидуса. Эксперименты проводили в прецизионной нагревательной печи, обладающей высокой симметрией и стабильностью теплового поля, точность поддержания температуры в печи — $\pm 0.1^\circ\text{C}$. Раствор-расплав в количестве 20 г готовили в платиновом тигле диаметром 40 мм через стадии твердофазного синтеза. Температуру в печи снижали ступенчато по 5°C. На каждой температурной ступени раствор-расплав выдерживали 1–2 ч с введением затравочного материала (сколы кристаллов размером 0.5–1 мм в поперечнике), что позволяло эффективно снижать переохлаждение. Если температура расплава выше температуры ликвидуса, сколы растворялись, если ниже — начинали расти.

Для осуществления спонтанной кристаллизации в центральную часть поверхности расплава при температуре сохранения скола (температуре ликвидуса) помещали платиновый стержень с петлей, затем охлаждали раствор-расплав со скоростью 2 град/сут. Платиновую петлю с нарощенными кристаллами извлекали из расплава, охлаждали и отбирали кристаллы без включений для РФА.

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-3 с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения, термический анализ — на дериватографе Netzsch STA 409PC. Скорость нагревания — 10 град/мин, масса навески — 20 мг, атмосфера — аргон. Образцы готовили методом твердофазного синтеза из смеси исходных реактивов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование фазовых равновесий. Проведенные исследования методом твердофазного синтеза с последующим РФА показали, что данная система в твердом состоянии является бинарной, так как рентгенограммы всех изученных образцов представляли собой смесь фаз BaV_2O_4 и $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$, взятых в различных соотношениях. Для уточнения кинетики твердофазных превращений проведен последовательный отжиг образца, соответствующего составу 60 мол.% BaV_2O_4 — 40 мол.% $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$ при температурах 500, 600, 700 и 750°C в течение суток на каж-

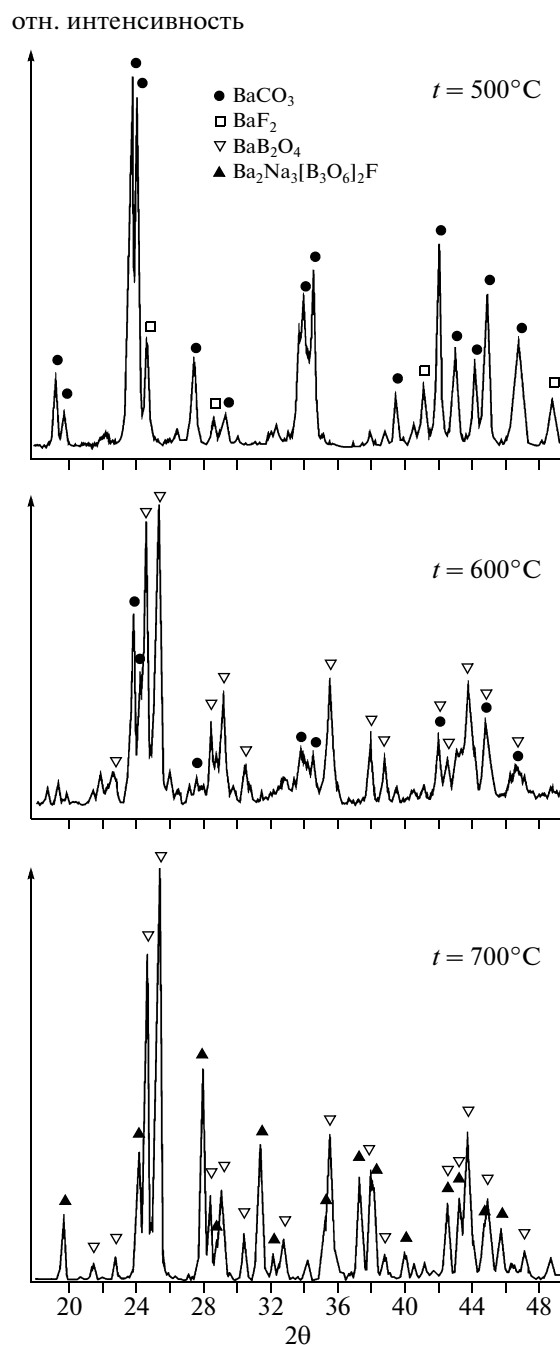


Рис. 1. Рентгенограммы образца состава: 60 мол. % BaV_2O_4 — 40 мол. % $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$, после последовательного отжига при 500, 600 и 700°C. Исходные компоненты: BaCO_3 , Na_2CO_3 , NaF и HBO_2 .

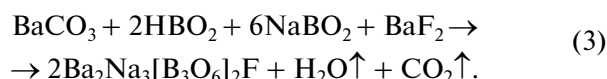
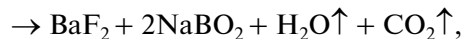
дой температурной ступени. Исходные реактивы — BaCO_3 , Na_2CO_3 , NaF и HBO_2 . На рис. 1 приведены результаты РФА соответствующих образцов. На рентгенограмме образца, полученного при отжиге при 500°C, основными фазами являются BaCO_3 и образующийся в результате твердофазных превращений BaF_2 . При температуре 600°C

Таблица 1. Исследование системы $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}-\text{BaB}_2\text{O}_4$ методами ВПА, с последующей спонтанной кристаллизацией на платиновую петлю (для отдельных составов)

Состав, мол. %	Исходные компоненты: BaB_2O_4 и $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$ $t_{\text{кр}}, ^\circ\text{C}$ (ВПА)	Исходные компоненты: $\text{BaCO}_3, \text{Na}_2\text{CO}_3, \text{NaF}$ и HBO_2 $t_{\text{кр}}, ^\circ\text{C}$ (ВПА)	Спонтанная кристаллизация на Pt-петлю (РФА)
95 $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F} - 5 \text{BaB}_2\text{O}_4$	815		$\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$
90 $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F} - 10 \text{BaB}_2\text{O}_4$	810		
85 $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F} - 15 \text{BaB}_2\text{O}_4$	800		$\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$
80 $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F} - 20 \text{BaB}_2\text{O}_4$	810		
75 $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F} - 25 \text{BaB}_2\text{O}_4$		840	
70 $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F} - 30 \text{BaB}_2\text{O}_4$	830	845	$\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$
60 $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F} - 40 \text{BaB}_2\text{O}_4$		870	
50 $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F} - 50 \text{BaB}_2\text{O}_4$	875	880	
45 $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F} - 55 \text{BaB}_2\text{O}_4$	890	895	
40 $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F} - 60 \text{BaB}_2\text{O}_4$	905	910	
30 $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F} - 70 \text{BaB}_2\text{O}_4$	940	940	
25 $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F} - 75 \text{BaB}_2\text{O}_4$		970	

основная фаза – ВВО, относительная интенсивность рефлексов BaCO_3 уменьшается, исчезают рефлексы BaF_2 . На рентгенограмме присутствуют слабые рефлексы, соответствующие соединению $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$. При температуре 700°C образец

представляет собой смесь конечных продуктов синтеза – ВВО и $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$. Рентгенограммы образцов, полученных при отжиге при 700 и 750°C , полностью идентичны. Результаты отжига позволяют предположить следующие твердофазные реакции:



По-видимому, реакции (2) и (3) параллельны, но реакция образования ВВО (2) начинается при более низких температурах.

Результаты исследования фазовых равновесий методом ВПА и спонтанной кристаллизации (для нескольких составов) приведены в табл. 1 и на рис. 2. Проведены две серии экспериментов. В первой серии в качестве исходных реактивов использовали предварительно синтезированные BaB_2O_4 и $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$. После определения равновесной температуры состав расплава изменяли, добавляя расчетное количество BaB_2O_4 . Во второй серии экспериментов исходные реактивы – это $\text{BaCO}_3, \text{Na}_2\text{CO}_3, \text{NaF}$ и HBO_2 . Для каждого изученного состава готовили новый расплав. Уточнение абсолютного значения равновесной температуры проводилось путем измерения Pt-Pt/Rh термопарой температуры в центре тигля на поверхности расплава. Во всех экспериментах расплавы предварительно перегревали и выдерживали для гомогенизации.

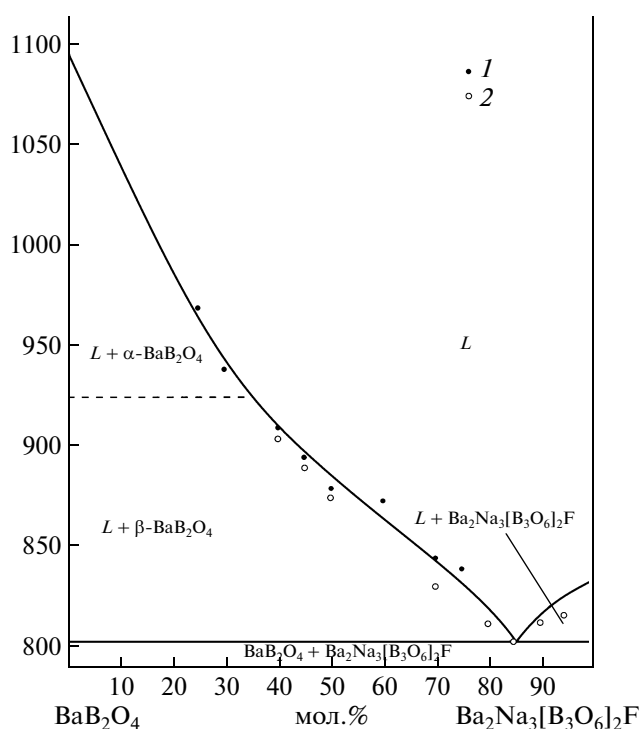


Рис. 2. Фазовые равновесия в системе $\text{BaB}_2\text{O}_4-\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$. Данные получены модифицированным методом ВПА: 1 – исходные компоненты BaB_2O_4 и $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$; 2 – исходные компоненты $\text{BaCO}_3, \text{Na}_2\text{CO}_3, \text{NaF}$ и HBO_2 .

На кривой первичной кристаллизации (моновариантного плавления) BaV_2O_4 существует перегиб. В [14] показано, что одной из возможных причин возникновения перегибов на линии ликвидуса является низкотемпературное расслаивание расплава, наблюдаемое, в частности, в системах $\text{MO}-\text{SiO}_2$, где $M = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}$ [15]. При совпадении критической температуры расслаивания расплава с кривой моновариантного равновесия возникает точка бифуркации. В изучаемой системе возможность скрытого низкотемпературного расслаивания расплава не исключена.

На рис. 3 приведены результаты дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического анализа (ТГ) образца состава 40 мол. % $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$ – 60 мол. % BaV_2O_4 . Начало наблюдаемого термического эффекта при $810 \pm 5^\circ\text{C}$ соответствует равновесной температуре инвариантного трехфазного равновесия.

Таким образом, рассматриваемая система квазибинарная, координаты эвтектики – $810 \pm 5^\circ\text{C}$, 85 мол. % $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$, 15 мол. % BaV_2O_4 .

Выращивание кристаллов $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$ в системе $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{--Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$.

В табл. 2 приведены характеристики состава исходного раствор-расплава в системе $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{--Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$ при выращивании кристаллов ВВО. Концентрация основного вещества рассчитана по отношению к эвтектическому составу. Теоретический коэффициент выхода – отноше-

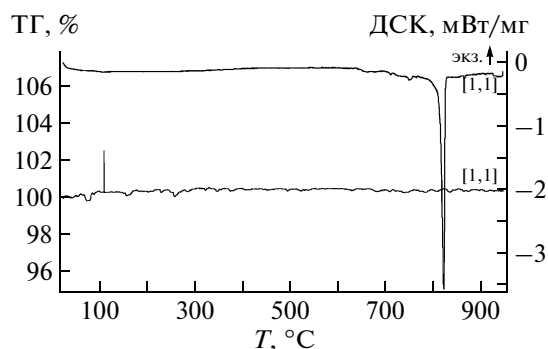


Рис. 3. Результаты дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического анализа (ТГ) образца состава 40 мол. % $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$ – 60 мол. % BaV_2O_4 , приготовленного методом твердофазного синтеза.

ние массы кристаллизующего вещества при снижении температуры на 1 град и массе исходного раствора-расплава 1 кг – оценивали, аппроксимируя линию ликвидуса линейно в рассматриваемом интервале температур.

Раствор-расплавы готовили через стадии твердофазного синтеза по запатентованному способу [13]. Для многократного использования приготовленного расплава после каждого ростового цикла добавляли синтезированный BaV_2O_4 , масса которого соответствовала массе выращенного кристалла.

Проведены эксперименты с использованием ростовых тиглей диаметром 80, 100 и 120 мм, мас-

Таблица 2. Характеристики состава исходного раствор-расплава при выращивании кристаллов ВВО в системе $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{--Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$

Состав исходного раствор-расплава					Концентрация основного вещества, мас. %	Na, мас. %	Теоретический коэффициент выхода, г/(кг °С)
в мол. %	в мас. %						
	BaO	B ₂ O ₃	NaF	Na ₂ O			
60 BaV_2O_4 – 40 $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$	35	45	10	10	30.9	7.22	3.2

Таблица 3. Экспериментальные данные по выращиванию кристаллов ВВО в системе $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{--Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$

Диаметр тигля, мм	Масса исходного расплава, кг	Интервал сни- жения темпе- ратуры, °С	Интервал вытягивания, мм	Масса кристалла, г	Диаметр и высота кристалла, мм	Коэффициент выхода, г/(кг °С)
80	1.07	89	21.17	258.9	56 × 36	2.72
		93	19.83	239.4	58 × 34.5	2.41
		108	18.93	260.3	62 × 36	2.25
100	1.57	73	22.27	323.5	78 × 36	2.82
		85	20.40	339.0	78 × 36	2.54
		104	19.88	391.0	81 × 35	2.39
120	2.15	63	20.6	386.6	71 × 28	2.85
		59	20.4	346.0	92 × 29	2.73

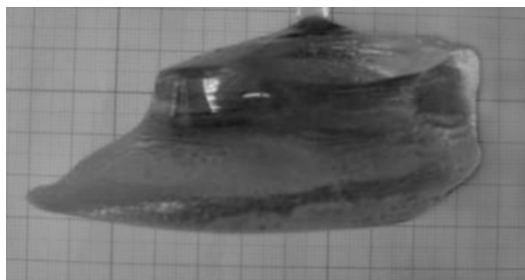


Рис. 4. Фотография кристалла, выращенного в системе $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{--Ba}_2\text{Na}_3[\text{V}_3\text{O}_6]_2\text{F}$ из тигля диаметром 100 мм, масса кристалла 339 г.

са исходного раствор-расплава составляла 1.07, 1.57 и 2.15 кг соответственно. Выращивание кристаллов проводили модифицированным методом Чохральского (*top-seeded solution growth-TSSG*) в условиях теплового поля с симметрией L_3 [16, 17]. Скорость снижения температуры составляла 0.4–0.8°C/сут, скорость вытягивания — 0.4–0.15 мм/сут. Эксперименты проводили в условиях постоянной скорости вращения кристалла, которая в различных экспериментах изменялась от 1.1 до 1.5 об/мин.

В табл. 3 приведены экспериментальные данные по выращиванию кристаллов ВВО в системе $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{--Ba}_2\text{Na}_3[\text{V}_3\text{O}_6]_2\text{F}$, отличительной особенностью которой является высокое практическое значение коэффициента выхода, достигающее 2.85 г/кг·°С. Следует обратить внимание на то, что приведенные в табл. 3 значения коэффициента выхода относятся к различным температурным интервалам кристаллизации. Так, некоторое его уменьшение в последовательных экспериментах отчасти связано с увеличением температурного интервала кристаллизации и, следовательно, более значительным отклонением линии ликвидуса от линейной зависимости. Другой особенностью системы является постоянство (с точностью до трех градусов) равновесной температуры начала кристаллизации в последовательных экспериментах. Это позволяет заключить, что данная система в незначительной степени подвержена характерным для фторсодержащих расплавов процессам пирогидролиза.

Потеря массы раствор-расплава за один ростовой цикл составила для тиглей 80, 100 и 120 мм диаметром 0.81, 0.94 и 1.17 мас. % соответственно. Согласно принятой классификации, расплавы с

потерями до 5 мас. % характеризуются как слабо-летучие и пригодны для использования в открытых системах [18].

Отметим, что при выращивании кристаллов в данной системе не наблюдалось проявлений концентрационного переохлаждения, приводящего к образованию так называемой “подошвы”. В кристаллах отсутствовал характерный подзатравочный столб твердофазных включений (рис. 4), что связано с относительно низкой вязкостью расплава.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pang D., Zhang R., Sun J., Wang Q. // Optics Laser Technol. 2001. V. 33. P. 249.
2. Rehse S.J., Lee S.A. // Opt. Commun. 2002. V. 213. P. 347.
3. Klein R.S., Kugel G.E., Maillard A. et al. // Opt. Mater. 2003. V. 22. P. 163.
4. Nikogosyan D.N. Nonlinear optical crystals: a complete survey. New York: Springer, 2005. 419 p.
5. Федоров П.П., Кох А.Е., Кононова Н.Г. // Успехи химии. 2002. Т. 71. № 8. С. 741.
6. Fedorov P.P., Kokh A.E., Kononova N.G., Bekker T.B. // J. Cryst. Growth. 2008. V. 310. № 7–10. P. 1943.
7. Roth M., Perlov D. // J. Cryst. Growth. 1996. V. 169. P. 734.
8. Кох А.Е., Кононова Н.Г., Беккер Т.Б. и др. // Кристаллография. 2009. Т. 54. № 1. С. 125.
9. Bekker T.B., Kokh A.E., Kononova N.G. et al. // Cryst. Growth Design. 2009. V. 9. № 9. P. 4060.
10. Кох А.Е., Кононова Н.Г., Беккер Т.Б. и др. // Неорган. материалы. 2010. Т. 46. № 1. С. 77.
11. Беккер Т.Б., Кононова Н.Г., Кох А.Е. и др. // Кристаллография. 2010. Т. 5. С. 930.
12. Кононова Н.Г., Кох А.Е., Федоров П.П. Патент RU. № 2229702. Бюл. № 15, 27.05.2004.
13. Кононова Н.Г., Кох А.Е. Патент RU № 2195520. Бюл. № 36, 27.12.2002.
14. Федоров П.П. // Журн. неорган. химии. 2001. Т. 46. № 10. С. 1724.
15. Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Лапин В.В., Курцева Н.Н. Диаграммы состояния силикатных систем. Т. 1. Л.: Наука, 1969. 824 с.
16. Kokh A.E., Popov V.N., Bekker T.B. et al. // J. Cryst. Growth. 2005. V. 275. № 1–2. P. e669.
17. Kokh A.E., Bekker T.B., Vlezko, Kokh K.A. // J. Cryst. Growth. 2011. V. 318. P. 602.
18. Тимофеева В.А. Физико-химические и методические основы поиска новых технических кристаллов. М.: ИК АН СССР, 1990. 498 с.