

УДК 548.4

ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ ФАЗЫ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ V_2O_3 II

© 2012 г. Л. Ф. Куликова, Т. И. Дюжева, Н. А. Николаев, В. В. Бражкин

Институт физики высоких давлений РАН, Троицк

E-mail: tid@hppi.troitsk.ru

Поступила в редакцию 19.07.2010 г.

Описаны методика и результаты гидротермального выращивания монокристаллов фазы высокого давления V_2O_3 II. Прозрачные бесцветные кристаллы с размерами $450 \times 450 \times 150$ мкм³ выращены в гидротермальных условиях при давлении 5 ГПа в интервале температур 1425–1025 К со скоростью охлаждения ~100 К/ч.

ВВЕДЕНИЕ

Оксид бора V_2O_3 является вторым по важности из оксидных материалов (после SiO_2) с точки зрения его использования в стеклообразных системах. Расплав V_2O_3 имеет очень высокую вязкость, и его практически невозможно закристиллизовать простым охлаждением без затравки или катализатора. При высоких давлениях температура плавления V_2O_3 растет, а вязкость расплава падает, что позволяет вырастить под давлением как кристаллическую модификацию низкого давления V_2O_3 I (при $P < 4$ ГПа), так и фазу высокого давления V_2O_3 II (при $P > 4$ ГПа). В нормальных условиях стабильна фаза V_2O_3 I ($P3_1$, $a = 4.336$, $c = 8.340$ Å, $Z = 3$, $\rho = 2.55$ г/см³ [1, 2] – уточнение пр. гр. как $P3_121$ по тем же дифракционным данным). В структуре V_2O_3 I атомы бора располагаются в треугольниках из атомов кислорода, образующих бесконечные ленты (рис. 1а). Плотная модификация V_2O_3 II была получена более 40 лет назад при $P = 3.5$ ГПа и $T = 800$ К [3]. Структуру фазы высокого давления V_2O_3 II ($Ccm2_1$, $a = 4.613(1)$, $b = 7.803(2)$; $c = 4.129(1)$ Å; $Z = 4$; $\rho_{\text{выч}} = 3.11$ г/см³) [4] можно представить как искажение структуры типа вюрцита (рис. 1б). Атомы кислорода образуют искаженную гексагональную плотную упаковку, в которой атомы бора занимают 2/3 тетраэдров. Изменением координационного числа с 3 до 4 объясняется столь большое (~27%) увеличение плотности.

Несмотря на то что фаза V_2O_3 II известна давно, до настоящего времени отсутствует информация о ее физических свойствах.

Целью данной работы является выращивание монокристаллов V_2O_3 II, пригодных для изучения их свойств.

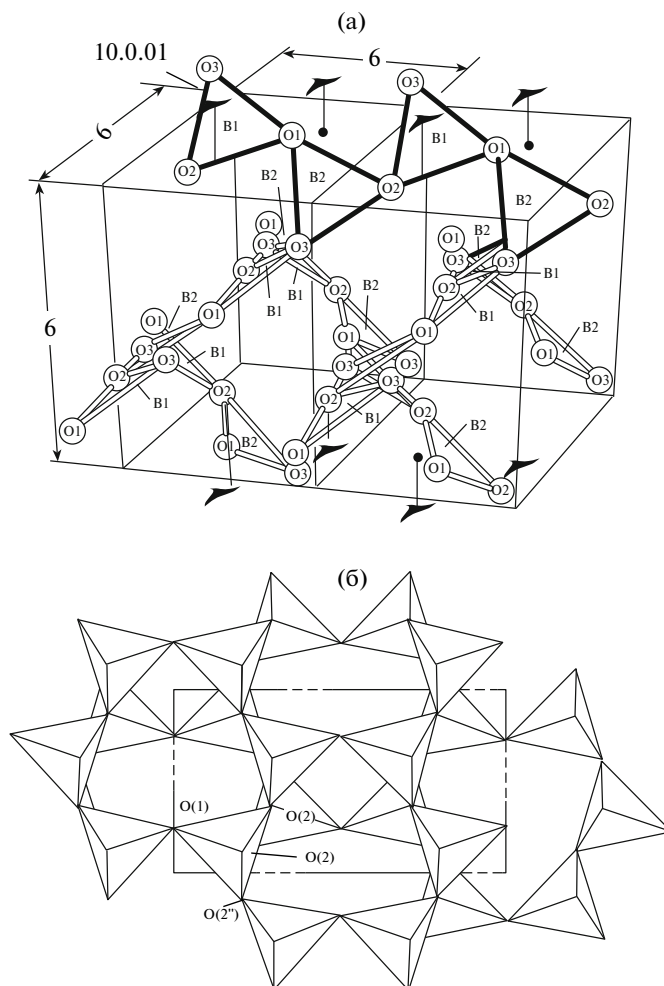
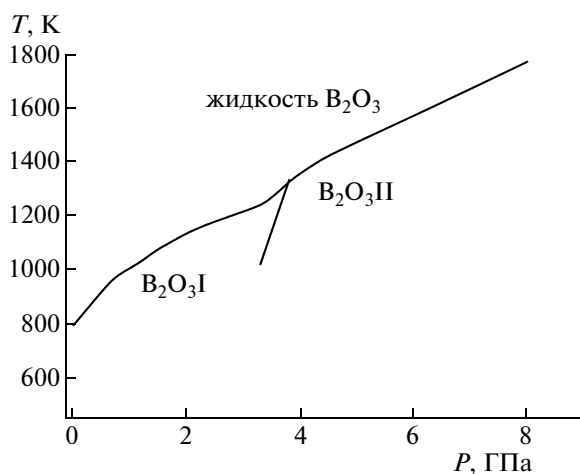


Рис. 1. Структуры фаз V_2O_3 : а – исходная модификация V_2O_3 I [1, 2], б – фаза V_2O_3 II [4].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В [5] исследована равновесная фазовая P -, T -диаграмма V_2O_3 , на основании которой были

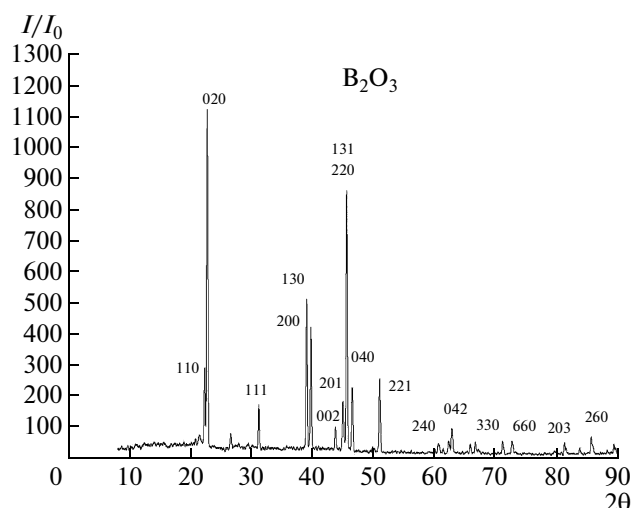
Рис. 2. Фазовая P -, T -диаграмма B_2O_3 [5].

выбраны условия эксперимента (рис. 2). Метод выращивания монокристаллов B_2O_3 II, а именно: гидротермальный синтез обусловлен тем, что исходный образец стеклообразного B_2O_3 очень гигроскопичен, и изначально в нем присутствует некоторое количество воды, которое учесть нельзя.

Выращивание проводилось с использованием камеры высокого давления типа Кокак с автома-

Рентгенографические данные для фазы B_2O_3 II: $a = 4.621(5)$, $b = 7.813(8)$, $c = 4.134(4)$ Å

hkl	I/I_0	$d_{\text{эксп}}$ Å	$d_{\text{выч}}$ Å
1 1 0	26	3.989	3.971
0 2 0	100	3.917	3.902
1 1 1	15	2.871	2.862
2 0 0	45	2.310	2.307
1 3 0	37	2.271	2.266
2 0 1	16	2.017	2.014
1 3 1, 2 2 0	77	1.991	1.986
0 4 0	20	1.954	1.951
2 2 1	23	1.792	1.789
1 3 2	4	1.528	1.526
2 4 0	5	1.491	1.489
1 5 0	8	1.480	1.478
0 4 2, 3 1 1	4	1.419	1.417
2 4 1	4	1.404	1.401
3 3 0	5	1.326	1.324
0 6 0, 1 1 3	5	1.302	1.300
2 0 3	4	1.184	1.182
4 0 0	3	1.155	1.153
2 6 0	6	1.135	1.133
3 5 0	4	1.097	1.095

Рис. 3. Дифрактограмма фазы B_2O_3 II.

тическим контролем нагрузки пресса и программным управлением температурой в реакционной ячейке [6]. Исходный образец помещался в платиновую ампулу, сохраняющую герметичность и способную удерживать флюид и расплав в условиях высоких давления и температуры. Рабочий объем ампулы составлял 35 мм^3 . Температурный режим выбирался, исходя из предварительной градуировки зависимости температуры в ячейке от мощности тока на графитовом нагревателе. Дифрактометр ДРОН-1М, монокристалльные камеры Лауэ и Бургера использовались для анализа исходных и конечных продуктов, полученных в условиях высоких давления и температуры.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Монокристаллы фазы B_2O_3 II выращены в гидротермальных условиях при $P = 5$ ГПа охлаждением расплава B_2O_3 с некоторым количеством воды, содержащимся в исходном образце в силу его гигроскопичности, в интервале $T = 1425\text{--}1025$ К со скоростью ~ 100 К/ч. Эксперименты проводились как в безградиентном режиме, так и при градиенте температуры ($\sim 10\text{--}12$ К/мм) в реакционной ячейке.

В некоторых опытах в реакционный объем помещались затравочные кристаллы фазы B_2O_3 II, полученные предварительно.

Дифрактограмма конечных продуктов (рис. 3) показала присутствие двух фаз: B_2O_3 II и метаборную кислоту HBO_2 , которая легко удалялась кипячением в воде. Напомним, что фаза высокого давления в воде нерастворима. Типичные рентгенографические данные для полученной модификации представлены в таблице.

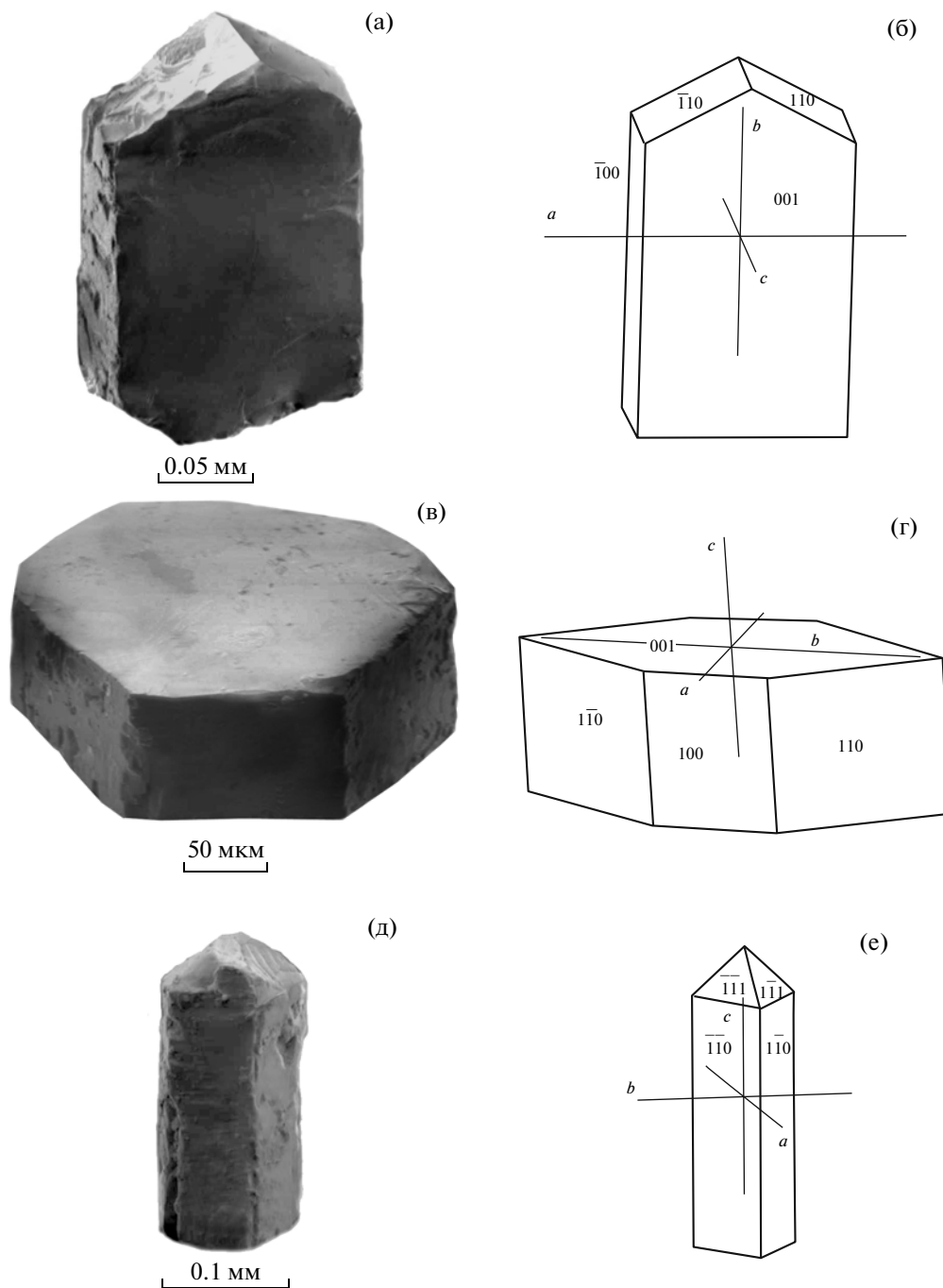


Рис. 4. Кристаллы фазы V_2O_3 II, выращенные при отсутствии (а–г) и при наличии (д–е) градиента температуры; а, в, д – реальные кристаллы, б, г, е – символы граней.

Как правило, в каждом опыте было выращено несколько кристаллов, обломков и/или сростков кристаллов большого размера (до ~1 мм) в совокупности с преимущественным преобладанием большого количества мелких кристаллов. В прецессионной камере Бургера определена морфология крупных хорошо ограненных кристаллов. На рис. 4 представлены фотографии и символы

граней для кристаллов фазы V_2O_3 II, выращенных как в отсутствие температурного градиента, так и при его наличии.

Последние различаются по своей морфологии (рис. 4д, 4е). Эти кристаллы представляют собой комбинацию ромбической призмы (110) и ромбической пирамиды (111).

Анализируя морфологию выращенных кристаллов, можно предположить, что форма кристаллов зависит от ориентации главных векторов пространственной решетки фазы V_2O_3II относительно вектора градиента температуры, вдоль которого идет рост кристаллов.

Полученные кристаллы пригодны для детальных оптических исследований (например методом рамановской спектроскопии), а также исследования упругих свойств (методами бриллюэновской спектроскопии, наноиндентирования и неупругого рентгеновского рассеяния). Данные исследования будут проведены в ближайшее время.

Авторы выражают благодарность Н.Ф. Боровикову за фотографии кристаллов, полученные с помощью электронного микроскопа.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президиума РАН “Физика сильно сжатого вещества”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gurr G.E., Montgomery P.W., Knutson C.D., Gores B.T.* // Acta Cryst. B. 1970. V. 26. P. 906.
2. *Effenberger H., Lengauer C.L., Parthe E.* // Monatsh. Chem. 2001. B. 132. S. 1515.
3. *Dachille F., Roy R.* // J. Am. Ceram. Soc. 1959. V. 41. P. 78.
4. *Prewitt C.T., Shannon R.D.* // Acta Cryst. B. 1968. V. 24. P. 869.
5. *Brazhkin V.V., Katayama Y., Popova S.V., Voloshin R.N.* // JETP. 2003. V. 76. № 6. P. 393.
6. *Litaygina L.M., Dyuzheva T.I., Nikolaev N.A., Bendeliani N.A.* // J. Cryst. Growth. 2001. V. 222. P. 627.

Сдано в набор 14.11.2011 г.

Подписано к печати 26.01.2012 г.

Формат бумаги $60 \times 88^{1/8}$

Цифровая печать

Усл. печ. л. 24.0

Усл. кр.-отт. 3.4 тыс.

Уч.-изд. л. 24.6

Бум. л. 12.0

Тираж 139 экз.

Зак. 2193

Учредители: Российская академия наук,
Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН

Издатель: Российская академия наук. Издательство “Наука”, 117997 Москва, Профсоюзная ул., 90

Оригинал-макет подготовлен МАИК “Наука/Интерпериодика”

Отпечатано в ППП “Типография “Наука”, 121099 Москва, Шубинский пер., 6