

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ  $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{--BaF}_2$ 

© 2012 г. Т. Б. Беккер, П. П. Федоров\*, А. Е. Кох

*Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск**E-mail: tatyana\_bekker@mail.ru**\*Институт общей физики РАН, Москва*

Поступила в редакцию 31.03.2011 г.

Показано, что система  $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{--BaF}_2$  является квазибинарной, координаты эвтектики –  $760^\circ\text{C}$ , 59 мол. %  $\text{BaF}_2$ , 41 мол. %  $\text{BaV}_2\text{O}_4$ . Вследствие интенсивного пирогидролитического разложения при выращивании кристаллов  $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$  из состава 55.6 мол. %  $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{--}44.4$  мол. %  $\text{BaF}_2$  в системе происходит образование соединений  $\text{Ba}_5\text{V}_4\text{O}_{11}$ , что приводит к сокращению кристаллизации  $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$  и  $\text{Ba}_5\text{V}_4\text{O}_{11}$  и препятствует формированию качественных кристаллов.

## ВВЕДЕНИЕ

Впервые использование фторида бария  $\text{BaF}_2$  в качестве растворителя для выращивания кристаллов низкотемпературной модификации метабората бария  $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$  (**ВВО**) – ценного нелинейно-оптического материала – описано в [1]. В [2] для отдельных составов в системе  $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{--BaF}_2$  путем визуального наблюдения за поверхностью расплава определены температуры ликвидуса и спонтанной кристаллизации. Из состава  $\text{BaV}_2\text{O}_4$ :  $\text{BaF}_2 = 55.6 : 44.4$  (мол. %) выращены крупные прозрачные кристаллы  $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$ . Температура кристаллизации для этого состава  $890^\circ\text{C}$ . Температура эвтектики системы, определенная методом дифференциально-термического анализа, –  $752^\circ\text{C}$ , состав эвтектики не указан. С целью снижения вязкости раствор-расплава, авторы [3] добавляли до 10 мас. %  $\text{BaF}_2$  к составу 80 мол. %  $\text{BaV}_2\text{O}_4$ , 20 мол. %  $\text{Na}_2\text{O}$ , используемому для выращивания кристаллов  $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$ . Но к существенному снижению вязкости расплава и улучшению качества кристаллов это не привело.

В [4] с помощью методов вибрационного фазового анализа (**ВФА**) и термического анализа исследованы характеристики системы  $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{--BaF}_2$ . Метод ВФА позволяет определить в ряду других характеристик температуры ликвидуса и спонтанной кристаллизации, а также оценить вязкость расплава при различных температурах. Было исследовано 12 образцов в интервале от 30 до 100 мол. %  $\text{BaV}_2\text{O}_4$ . Полученные результаты существенно отличаются от данных [2] (рис. 1). Определен состав эвтектики 43 мол. %  $\text{BaF}_2$ , 57 мол. %  $\text{BaV}_2\text{O}_4$ , температура –  $890 \pm 5^\circ\text{C}$ . На термограммах образцов отмечены тепловые эффекты при  $770 \pm 10^\circ\text{C}$ , происхождение которых авторы не комментируют. Интервал кристаллизации  $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$  очень узок и равен  $35^\circ\text{C}$ , концен-

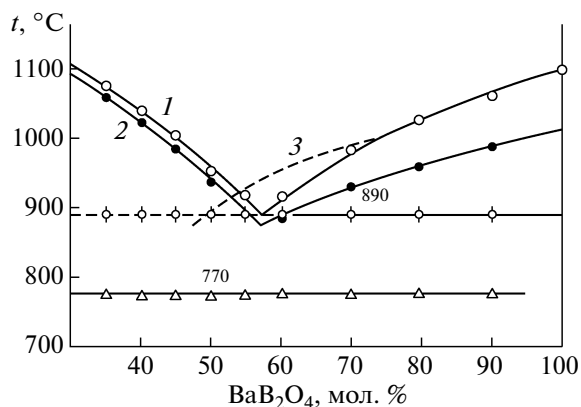
трация – 4 мол. %. Примечательно, что состав, используемый для выращивания кристаллов  $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$  в [2], лежит в области первичной кристаллизации фторида бария. Предприняты попытки выращивания кристаллов в системе  $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{--BaF}_2$  методами спонтанной кристаллизации и выращивания на затравку. Полученные кристаллы были низкого качества. Согласно оценкам, в области кристаллизации  $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$  вязкость на кривой ликвидуса изменяется от 59 до 67 мПа·с, что существенно ниже вязкости системы  $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{--NaF}$ , широко используемой для выращивания кристаллов ВВО [5–7]. По данным [5], вязкость системы  $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{--NaF}$  на кривой ликвидуса увеличивается от 86 при  $940^\circ\text{C}$  до 190 мПа·с при  $780^\circ\text{C}$ .

Расхождения в интерпретации фазовых равновесий – причина провести исследование.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования фазовых равновесий в системе  $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{--BaF}_2$  проводили модифицированным методом визуально-политермического анализа (**ВПА**) [8], методами спонтанной кристаллизации расплава на платиновую петлю, твердофазного синтеза, термического и рентгенофазового анализа. В качестве исходных веществ использовали  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{VO}_3$  и  $\text{BaF}_2$  марок “ос.ч.”.

Модифицированный метод ВПА позволяет построить кривую ликвидуса. Эксперименты проводили в прецизионной нагревательной печи, обладающей высокой симметрией и стабильностью теплового поля. Расплав в количестве 40 г готовили в платиновом тигле диаметром 40 мм через промежуточные стадии твердофазного синтеза. Температуру в печи снижали ступенчато по  $5^\circ\text{C}$ , причем на каждой температурной ступени раствор-расплав выдерживали 1–2 ч с введением



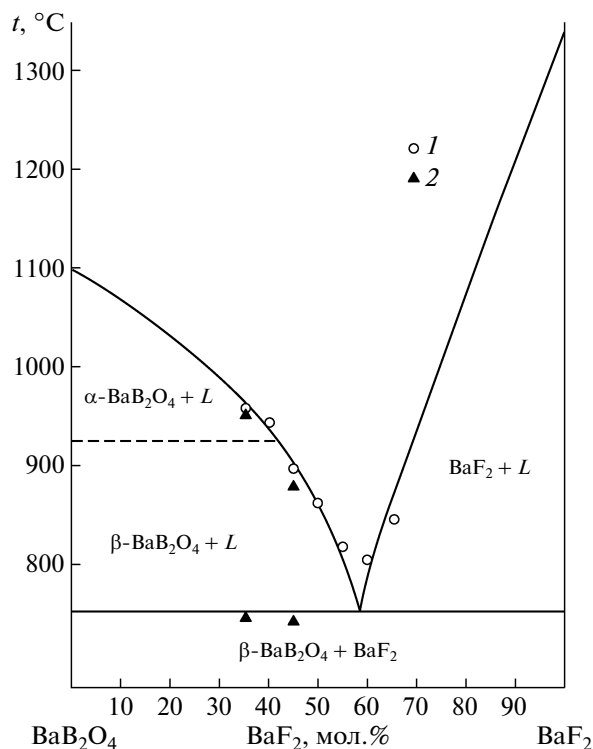
**Рис. 1.** Диаграмма состояния системы  $\text{BaF}_2\text{--BaB}_2\text{O}_4$  [4]: 1 – ликвидус, 2 – начало кристаллизации, 3 – данные [2]. Эффекты при температуре  $890 \pm 5^\circ\text{C}$  соответствуют невариантному эвтектическому равновесию. Происхождение эффектов при температуре  $770 \pm 10^\circ\text{C}$  в [4] не комментируют.

затравочного материала, что позволяло эффективно снимать переохлаждение. Затравочный материал представлял собой сколы спонтанных кристаллов размером 0.5–1 мм в поперечнике. Температура сохранения скола соответствует равновесной температуре, точность метода –  $\pm 5^\circ\text{C}$ .

Для осуществления спонтанной кристаллизации в центральную часть поверхности расплава при температуре сохранения скола помещали платиновый стержень с петлей. Охлаждение раствор-расплава проводили со скоростью 2 град/сут в течение 5–10 сут для укрупнения спонтанных кристаллов.

Твердофазный синтез проводили в платиновых тиглях с периодическим перетирианием образцов. Соотношение и количество компонентов соответствовали расчетному составу и массе конечного продукта 5г. Условия синтеза –  $700^\circ\text{C}$ , 2 сут. Критерий полноты прохождения твердофазной реакции – постоянство соотношений интенсивностей пиков.

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-3 с использованием  $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Дифференциальный термический анализ (ДТА) проводили на дериватографе ориги-



**Рис. 2.** Фазовые равновесия в системе  $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{--BaF}_2$ . Данные получены методами ВПА (1) и ДТА (2).

нальной конструкции [9]. Термопары калибровали по температурам плавлений соединений  $\text{NaCl}$  ( $800^\circ\text{C}$ ) и  $\text{LiF}$  ( $845^\circ\text{C}$ ). Точность определения температуры термических эффектов  $\pm 5^\circ\text{C}$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В твердом состоянии система  $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{--BaF}_2$  является квазибинарной, так как рентгенограммы образцов, полученных методом твердофазного синтеза, представляли собой смесь  $\text{BaB}_2\text{O}_4$  и  $\text{BaF}_2$ . Результаты исследований системы модифицированным методом ВПА и ДТА приведены в табл. 1 и на рис. 2. Следует отметить, что для каждого исследуемого состава готовили новый расплав. Полученные данные по температурам ликвидуса и эвтектики достаточно хорошо согласуются с ре-

**Таблица 1.** Исследования системы  $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{--BaF}_2$  модифицированным методом визуально-политермического анализа (ВПА)

Состав, мол. %	Температура начала кристаллизации, ВПА, $^\circ\text{C}$	Состав, мол. %	Температура начала кристаллизации, ВПА, $^\circ\text{C}$
70 $\text{BaB}_2\text{O}_4$ –30 $\text{BaF}_2$	>970	50 $\text{BaB}_2\text{O}_4$ –50 $\text{BaF}_2$	865
65 $\text{BaB}_2\text{O}_4$ –35 $\text{BaF}_2$	960	45 $\text{BaB}_2\text{O}_4$ –55 $\text{BaF}_2$	815
60 $\text{BaB}_2\text{O}_4$ –40 $\text{BaF}_2$	945	40 $\text{BaB}_2\text{O}_4$ –60 $\text{BaF}_2$	805
55 $\text{BaB}_2\text{O}_4$ –45 $\text{BaF}_2$	897	35 $\text{BaB}_2\text{O}_4$ –65 $\text{BaF}_2$	845

**Таблица 2.** Экспериментальные данные по выращиванию кристаллов ВВО в системе  $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{--BaF}_2$

Опыт	Интервал снижения температуры, °С	Интервал вытягивания, мм	Масса кристалла, г	Коэффициент выхода, г/(кг °С)	Характеристика кристалла
1	85	15.13	62.4	1.05	ограниченный кристалл (рис. 2)
2	85	15.71	42.5	0.72	неограниченный блочный кристалл
3	35	17.6	17.5	0.72	мелкокристаллический агрегат

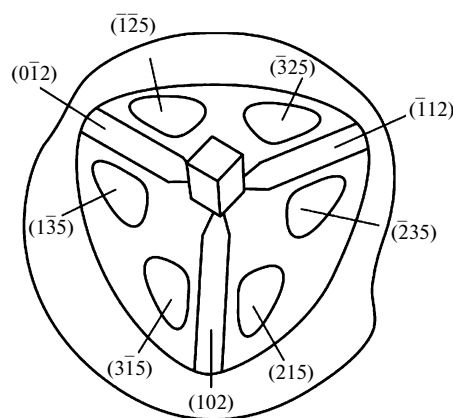
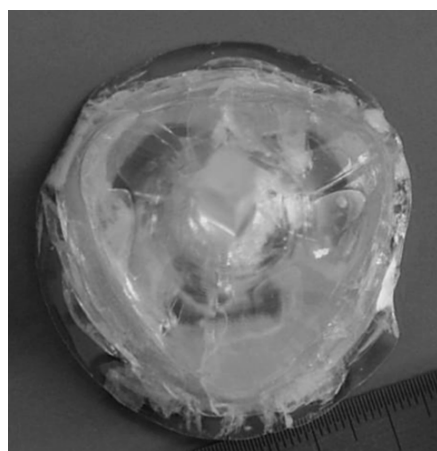
зультатами китайских исследователей [2]. Из состава 55.6 мол. %  $\text{BaV}_2\text{O}_4$  – 44.4 мол. %  $\text{BaF}_2$ , соответствующего ростовому составу, указанному в [2], методом спонтанной кристаллизации на платиновую петлю выращены кристаллы низкотемпературной модификации бората бария. Таким образом, разрез  $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{--BaF}_2$  является квазибинарным, состав эвтектики 41 мол. %  $\text{BaV}_2\text{O}_4$ , 59 мол. %  $\text{BaF}_2$ , температура 760°С.

Проведены три последовательных эксперимента по выращиванию кристаллов  $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$  в системе  $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{--BaF}_2$  модифицированным методом Чохральского (TSSG – *top-seeded solution growth*) в условиях теплового поля с симметрией  $L_3$  [10, 11]. Кристаллы выращивали в прецизионной нагревательной печи с вертикальным расположением нагревательных элементов. В платиновый тигель диаметром 80 мм наплавливали раствор-расплав состава 54.4 мол. %  $\text{BaV}_2\text{O}_4$ , 45.6 мол. %  $\text{BaF}_2$  массой 0.7 кг. Выращивание кристаллов проводили на монокристаллическую затравку с сечением  $5 \times 5 \text{ мм}^2$ , ориентированную вдоль оптической оси. После определения равновесной температуры при касании затравкой в центре поверхности раствор-расплава проводили ее разращивание с постоянным односторонним вращением 1 об/мин при изменении скоростей снижения температуры и вытягивания от 1 до 2 град/сут и от 0.43 до 0.17 мм/сут соответственно.

Для многократного использования приготовленного раствор-расплава после каждого ростового цикла добавляли синтезированный  $\text{BaV}_2\text{O}_4$ , масса которого соответствовала массе выращенного кристалла.

В табл. 2 приведены экспериментальные данные по выращиванию кристаллов ВВО в системе  $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{--BaF}_2$ . Вследствие достаточно крутого наклона линии ликвидуса теоретическое значение коэффициента выхода, рассчитанное по отношению к эвтектическому составу, относительно невелико – 1.58 г/кг °С. Экспериментально полученные значения оказались существенно ниже теоретических. В первом ростовом цикле коэффициент выхода составил 1.05 г/кг °С, в последующих двух – 0.72 г/кг °С.

Фотография кристалла, полученного в первом ростовом цикле, приведена на рис. 3. В огранке кристалла присутствуют три грани ромбоэдра  $R\{102\}$  и шесть граней дитригональной пирамиды  $\{215\}$ . Отметим, что рассеяния лазерного луча в объеме кристалла не наблюдалось. Во втором ростовом цикле был получен блочный практически неограниченный кристалл. Рентгенограмма кристалла соответствовала  $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$ . В третьем ростовом цикле получен белый мелкокристаллический агрегат, рентгенограмма которого представлена на рис. 4. На рентгенограмме можно видеть наборы рефлексов, соответствующие двум фа-



**Рис. 3.** Фотография кристалла, выращенного в системе  $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{--BaF}_2$  (вид сверху), масса кристалла 62.4 г и схема огранения.

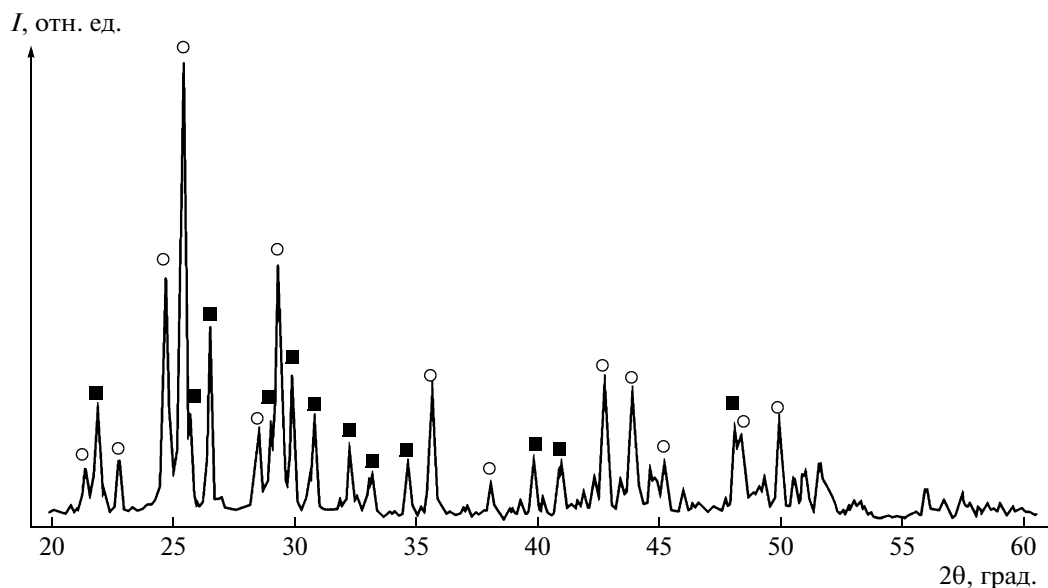
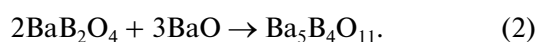
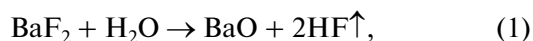


Рис. 4. Рентгенограмма мелкозернистого агрегата, закристаллизованного в системе  $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{--BaF}_2$ : 1 –  $\text{BaV}_2\text{O}_4$ , 2 –  $\text{Ba}_5\text{V}_4\text{O}_{11}$ .

зам –  $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$  и  $\text{Ba}_5\text{V}_4\text{O}_{11}$ . Соединение  $\text{Ba}_5\text{V}_4\text{O}_{11}$  ( $\text{Ba}_5(\text{VO}_3)_2(\text{V}_2\text{O}_5)$ ,  $\text{BaO} : \text{V}_2\text{O}_3 = 2.5 : 1$ ) обнаружено при исследовании системы  $\text{BaO--V}_2\text{O}_3\text{--Na}_2\text{O}$  [12, 13]; пр. гр.  $P2_12_12_1$ ,  $a = 9.590$ ,  $b = 16.66$ ,  $c = 22.92 \text{ \AA}$ ,  $Z = 12$  (*International center for diffraction data*, PDF 00-058-0115); соединение  $\text{Ba}_5\text{V}_4\text{O}_{11}$  инконгруэнтно плавится при температуре  $1170^\circ\text{C}$ .

Полагаем, что наблюдаемые в системе процессы связаны с характерным для фторидов явлением пирогидролита [14, 15]. Этот процесс, происходящий при нагревании, заключается во взаимодействии с парами воды с выделением  $\text{HF}$ . В [16] установлено, что по устойчивости к пирогидролиту фториды образуют следующий ряд:  $\text{NaF} > \text{SrF}_2 > \text{BaF}_2 > \text{LiF} > \text{CaF}_2 > \text{MgF}_2 > \text{LnF}_3 > \text{AlF}_3 > \text{BiF}_3 > \text{ZnF}_2 > \text{ThF}_4 > \text{UF}_4$ . При этом время, необходимое для полного гидролиза при  $1000^\circ\text{C}$ , для фторидов щелочных и щелочно-земельных (кроме магния) металлов и бериллия превышает 20 мин, а для остальных оно меньше 20 мин. Отметим, что обменные реакции замещения атома фтора на атом кислорода термодинамически невыгодны, поэтому в сухом воздухе фториды устойчивы даже при нагревании [14]:

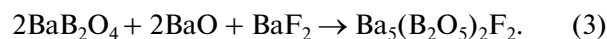


В изучаемой системе вследствие пирогидролита происходит образование  $\text{BaO}$ , согласно (1). Следующей стадией, ведущей к образованию соединения  $\text{Ba}_5\text{V}_4\text{O}_{11}$  и последующей сокристаллизации с  $\text{BaV}_2\text{O}_4$ , является взаимодействие  $\text{BaO}$  с  $\text{BaV}_2\text{O}_4$ , согласно (2). При полном пирогидролите  $\text{BaF}_2$

возможен переход от исходного состава 54.5 мол. %  $\text{BaV}_2\text{O}_4$ , 45.5 мол. %  $\text{BaF}_2$  к составу 54.5 мол. %  $\text{BaV}_2\text{O}_4$ , 45.5 мол. %  $\text{BaO}$  или 35.3 мол. %  $\text{V}_2\text{O}_3$ , 64.7 мол. %  $\text{BaO}$ . Согласно фазовым равновесиям в системе  $\text{BaO--V}_2\text{O}_3$ , состав 35.3 мол. %  $\text{V}_2\text{O}_3$ , 64.7 мол. %  $\text{BaO}$  соответствует области первичной кристаллизации соединения  $\text{Ba}_5\text{V}_4\text{O}_{11}$  [11]. Температура эвтектики системы  $\text{Ba}_5\text{V}_4\text{O}_{11}\text{--BaV}_2\text{O}_4$  составляет  $905 \pm 7^\circ\text{C}$ . Полагаем, что наблюдаемые в [4] эффекты при температуре  $890 \pm 5^\circ\text{C}$  могут быть связаны с длительной выдержкой расплава на воздухе в условиях высоких температур и, соответственно, переходу к системе  $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{--BaO}$ .

## ВЫВОДЫ

С целью уточнения фазообразования в системе проведен эксперимент по спонтанной кристаллизации на платиновую петлю из состава, близкого к эвтектическому, 55 мол. %  $\text{BaF}_2$ , 45 мол. %  $\text{BaV}_2\text{O}_4$  после тридцатидневной выдержки расплава на воздухе. Рентгенограмма закристаллизованного образца соответствовала соединению  $\text{Ba}_5(\text{V}_2\text{O}_5)_2\text{F}_2$  (PDF 81-2442) и не содержала каких-либо дополнительных пиков. Соединение  $\text{Ba}_5(\text{V}_2\text{O}_5)_2\text{F}_2$  кристаллизуется в моноклинной сингонии  $C2/c$ ,  $a = 20.726$ ,  $b = 7.115$ ,  $c = 8.589 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 95.05^\circ$ , температура конгруэнтного плавления  $767^\circ\text{C}$  [17]. Образование соединения в системе  $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{--BaF}_2\text{--BaO}$  происходит в соответствии с реакцией



Таким образом, с течением времени происходит постепенный переход от системы  $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{—BaF}_2$  к системе  $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{—BaF}_2\text{—BaO}$ . Состав кристаллизуемой фазы определяется исходным составом расплава системы  $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{—BaF}_2$  и временем выдержки расплава на воздухе, определяющим степень протекания пирогидролитического процесса. При этом состав кристаллизуемой фазы будет соответствовать полям первичной кристаллизации фаз системы  $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{—BaF}_2\text{—BaO}$ , уточнение которых требует дальнейших исследований. Важно отметить, что выращивание качественных кристаллов  $\text{BaV}_2\text{O}_4$  в системе  $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{—BaF}_2$ , по-видимому, возможно лишь в сухой атмосфере.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chen C., Wu B., Jiang A.-D., You G.* // *Sci. Sinica B.* 1985. V. 28. P. 235.
2. *Jiang A., Cheng F., Lin Q. et al.* // *J. Cryst. Growth.* 1986. V. 79. P. 963.
3. *Feigelson R.S., Raymakers R.J., Route R.K.* // *J. Cryst. Growth.* 1986. V. 97. P. 352.
4. *Каплун А.Б., Галашов Е.Н., Вшивкова Г.Д.* // Неорг. материалы. 1991. Т. 27. № 8. С. 1723.
5. *Roth M., Perlov D.* // *J. Cryst. Growth.* 1996. V. 169. P. 734.
6. *Kokh A.E., Кононова Н.Г., Беккер Т.Б. и др.* // Кристаллография. 2009. Т. 54. № 1. С. 125.
7. *Федоров П.П., Кох А.Е., Кононова Н.Г.* // Успехи химии. 2002. Т. 71. № 8. С. 741.
8. *Кононова Н.Г., Кох А.Е., Федоров П.П.* Патент RU № 2229702. Бюл. № 15, 27.05.2004.
9. *Tsvetkov E.G., Tyrikov E.G.* SPIE Conference Lase 2001, San Jose, CA, January 2001; Proc. SPIE 4668 (2001) 186.
10. *Kokh A.E., Popov V.N., Bekker T.B. et al.* // *J. Cryst. Growth.* 2005. V. 275. № 1–2. P. e669.
11. *Kokh A.E., Bekker T.B., Vlezko V.A., Kokh K.A.* // *J. Cryst. Growth.* 2011. V. 318. P. 602.
12. *Kokh A.E., Кононова Н.Г., Беккер Т.Б. и др.* // Неорг. материалы. 2005. Т. 50. № 11. С. 1868.
13. *Фурманова Н.Г., Максимов Б.А., Молчанов В.Н. и др.* // Кристаллография. 2006. Т. 51. № 2. С. 248.
14. *Раков Э.Г., Тесленко В.В.* // Пирогидролит неорганических фторидов. М.: Энергоатомиздат, 1987. С. 152.
15. *Кузнецов С.В., Осико В.В., Ткаченко Е.А., Федоров П.П.* // Успехи химии. 2006. Т. 75. № 12. С. 1193.
16. *Warf J.C., Cline W.C., Tevebaugh R.D.* // *Anal. Chem.* 1954. V. 26. P. 342.
17. *Alekel T., Keszler D.A.* // *J. Solid State Chem.* 1993. V. 106. P. 310.