

Посвящается памяти К.С. Александрова

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В ПРОЦЕССЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СТЕКОЛ СОСТАВА $\text{SrO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$

© 2011 г. А. И. Зайцев^{1,2}, А. В. Замков¹, Н. С. Королева², М. С. Молокеев¹, А. В. Черепакхин¹

¹Институт физики СО РАН, Красноярск

E-mail: az@iph.krasn.ru

²Сибирский федеральный университет, Красноярск

Поступила в редакцию 17.06.2010 г.

Проведены исследования кристаллизации стекол состава $\text{SrO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$. Установлено одновременное и независимое образование на поверхности стекла до четырех различных кристаллических образований: стабильных кристаллов $\alpha\text{-SrB}_4\text{O}_7$ и метастабильных кристаллических форм — $\beta\text{-SrB}_4\text{O}_7$, $\text{Sr}_4\text{B}_{14}\text{O}_{25}$ и сферолитов, предположительно представляющих собой смесь кристаллических фаз. С помощью термоанализа установлены области температурной устойчивости возникающих метастабильных фаз.

ВВЕДЕНИЕ

Ромбические кристаллы состава дибората стронция — $\text{SrO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ (SBO) давно известны исследователям [1] и привлекают к себе внимание сочетанием уникальных свойств: рекордным среди оксидных материалов краем фундаментального оптического поглощения (~130 нм), высокими значениями нелинейнооптических коэффициентов [2–4], хорошими люминесцентными свойствами и стабилизацией двухвалентного состояния ряда редкоземельных элементов (РЗЭ) [5–8]. Структура SBO выделяется среди боратов многими необычными чертами — высокая плотность упаковки, полностью тетраэдрическая координация ионов бора, присутствие ионов кислорода, координированных тремя ионами бора. Точечная симметрия этого кристалла $mm2$, что позволяет применять его как пироэлектрический или пьезоэлектрический материал [4].

Состав дибората стронция (другое название, которое также часто встречается в литературе, образовано от химической формулы этого соединения SrB_4O_7 — тетраборат стронция [2–4, 13]) попадает в область стеклообразования системы $\text{SrO}-\text{B}_2\text{O}_3$ и достаточно легко может быть получен в виде стекла [9]. SBO в стеклообразном состоянии активно изучался. В основном это были исследования люминесценции стекол, легированных РЗЭ в различном валентном состоянии [5, 6]. В последнее время растет интерес исследователей к процессу кристаллизации стронциево-боратных стекол, особенно состава дибората стронция. Целью этих работ являлось как определение параметров процесса кристаллизации [10]

и изучение фазообразования [11], так и получение оптических ситаллов на основе ромбического SBO [12, 13].

В [13] приведены результаты дифференциального термического анализа (ДТА) стекла SBO. Показано, что на ситалле, полученном в результате кристаллизации стекла, происходит эффективная (~1%) генерация второй гармоники (ГВГ) излучения лазера YAG:Nd. На основании этих результатов было сделано предположение об образовании микрокристаллов с известной для SBO ромбической структурой, хотя рентгенофазовый анализ (РФА) ситалла проведен не был, а вид кривой ДТА с несколькими экзотермическими эффектами в области кристаллизации говорит о более сложной картине этого процесса. В [10] на основании ДТА был сделан вывод об объемном характере зародышеобразования в стекле SBO. Наиболее подробное и систематическое исследование, посвященное кристаллизации стекол системы $\text{SrO}-\text{B}_2\text{O}_3$ и уточнению вида фазовой диаграммы этой системы, проведено в [11]. Здесь отмечен поверхностный характер кристаллизации стекол дибората стронция и рентгенографически охарактеризована метастабильная кристаллическая фаза этого же состава, которую авторы предложили называть $\beta\text{-SrO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ (структура этой модификации не была определена), а ранее известную стабильную ромбическую модификацию — $\alpha\text{-SrO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$. Было сделано предположение о первичной кристаллизации стекол дибората стронция в виде β -фазы, распад которой в свою очередь также начинается с поверхности и приводит к образованию α -SBO. В [12] предлагается не-

сколькo другая картина кристаллизации стекла SBO – сначала образуется на поверхности кристаллическая фаза $Sr_4V_{14}O_{25}$, не соответствующая составу стекла, но отличающаяся всего на 3 мол. % SrO (с учетом области ее гомогенности на ~1.5 мол. %) от исходного состава. Эта фаза служит прекурсором для последующей кристаллизации α -SBO. Полученные в этой работе прозрачные поверхности закристаллизованные стекла содержали до 70% α -SBO, но ГВГ от неодимового лазера в них не наблюдалась.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения стекол состава SBO были использованы прозрачные, с ограниченным количеством трещин и без объемных включений монокристаллы α - SrV_4O_7 , выращенные методом Чохральского. Объемное стекло массой ~15 г было получено в закрытом стеклоуглеродном тигле объемом 50 мл. Тигель с расплавом выдерживался при 1050–1070°C в течение 4 ч в проточной атмосфере азота. Стеклование проводилось охлаждением на воздухе до ~500°C с последующим отжигом при 450–480°C в течение 14–16 ч для снятия механических напряжений. Рентгеноаморфность полученных стекол была подтверждена методом РФА. Полученный слиток подвергался следующей механической обработке: резка алмазной дисковой пилой, шлифование поверхности (карбид бора, последовательно – 28, 14 мкм на стеклянном шлифовальнике), полирование поверхности алмазным порошком 3–5 мкм на смоляном полировальнике, промывка поверхности дистиллированной водой, чистым этиловым спиртом, быстрое высушивание сжатым воздухом. Таким образом были приготовлены образцы для термоанализа в виде дисков диаметром 5 мм, массой ~20 мг, а также образцы в виде параллелепипедов (~8 × 10 × 5 мм³) для наблюдения ранней стадии кристаллизации. Кристаллизационный отжиг образцов проводился в атмосфере воздуха в закрытом платиновом тигле при 680 ± 2°C в течение 14–16 ч.

Для идентификации фаз методом РФА расплав, приготовленный по вышеописанной процедуре, был вылит в чашку из стеклоуглерода и выдержан при 730°C в течение часа. В результате был получен почти полностью закристаллизованный слиток стекла толщиной ~5 мм.

Термоаналитические исследования были выполнены на приборе для синхронного термоанализа (СТА) STA 449C Jupiter фирмы Netzch с одновременной записью сигналов дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрии (ТГ) в проточной атмосфере чистого аргона в стандартных платиновых СТА-тиглях (диаметр – 6.8 мм, высота – 3 мм, крышка с микроотверстием). Нагрев проводился со скоростью 10°C/мин до 1050°C. Вес образцов состав-

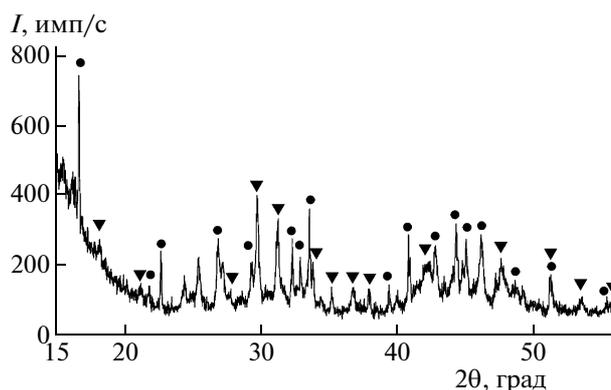


Рис. 1. Часть рентгенограммы поверхности частично закристаллизованного стекла SBO. Кружками отмечены пики, принадлежащие α - SrV_4O_7 , треугольниками – β - SrV_4O_7 .

лял 10–20 мг. Во всех термоаналитических экспериментах не было зафиксировано изменения веса образцов, поэтому далее приводятся только кри- вые ДСК.

Рентгенограммы всех соединений получены на дифрактометре D8-ADVANCE фирмы BRUKER (Cu-K α -излучение, θ -2 θ -сканирование) с использованием линейного детектора VANTEC. Рентгенограммы обрабатывались при помощи программы EVA (2004 выпуска), входящей в состав программного пакета DIFFRAC-PLUS, поставляемого фирмой Bruker. Поиск рентгенограмм известных соединений проводился при помощи лицензионной программы PDFMaint 13.0.0.1, выпущенной Bruker-AXS 1996-2007. Для идентификации фазы β -SBO были использованы данные [11, 15].

Микроскопические исследования проводились на поляризационном микроскопе Karl ZEISS AxioScop 40 с цифровой камерой AxioCam MRc 5.

РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 1 приведена рентгенограмма, снятая с поверхности частично закристаллизованного стекла SBO. Анализ рентгенограммы позволяет предположить наличие на поверхности кристаллов α - и β - SrV_4O_7 . Кроме того, имеются относительно небольшие пики примесей других кристаллических фаз.

На рис. 2 приведена микрофотография в поляризованном свете типичной наблюдаемой картины поверхностной кристаллизации полученных образцов стекла SBO. Здесь можно выделить четыре различных типа кристаллических образований, различающихся по морфологии и оптическим свойствам:

Тип 1. Удлиненные пластинчатые кристаллы с четкой огранкой, обладающие наименьшими размерами среди наблюдаемых форм (длина ~10 мкм, толщина ~1 мкм), прозрачные, оптически

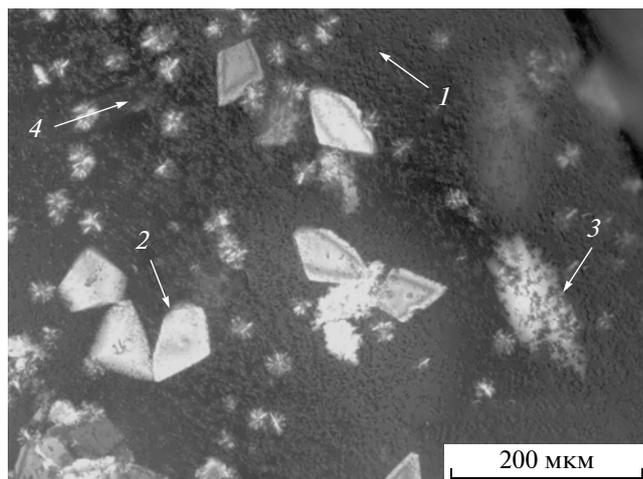


Рис. 2. Типичная картина ранней стадии кристаллизации стекла SBO. Кристаллические образования различных типов: 1 – кристаллы α -SBO, 2 – кристаллы β -SBO, 3 – кристаллы $\text{Sr}_4\text{B}_{14}\text{O}_{25}$, 4 – сферолиты. Скрещенные поляризаторы.

однородные. Двупреломление этой кристаллической фазы мало, так что при данных размерах она выглядит оптически изотропной. Используя известную в минералогии таблицу Мишель–Леви [14], величину максимального двупреломления для кристаллов этого типа можно оценить на уровне ≤ 0.005 .

Тип 2. Кристаллы с габитусом тригонального трапецоэдра, с четкой огранкой. Обладают наибольшим объемом среди наблюдаемых форм (длина ребра ~ 100 мкм), прозрачные, оптически однородные, с высоким двупреломлением (~ 0.03). Правые и левые формы встречаются с равной вероятностью.

Тип 3. Пластинчатые кристаллы удлиненной или ромбовидной формы (размер в максимальном направлении ~ 180 – 200 мкм), оптически неоднородные – «перистые», иногда с ярко выраженным разделением на сектора роста. Их высокое двупреломление позволяет выделять эту фазу на фоне оптически изотропного стекла даже в весьма тонких (~ 1 – 3 мкм) слоях.

Тип 4. Поликристаллические сростки очень мелких дендритных кристаллов (< 1 мкм в поперечнике), растущих из общего центра, имеющие форму шара (диаметром до 50 мкм) – сферолиты. Несмотря на малые размеры отдельных микрокристаллов они уверенно наблюдаются как оптически анизотропные объекты, благодаря высокому двупреломлению.

Идентификация фаз. Кристаллы первого типа (1 на рис. 2; 1 на рис. 3). Двупреломлению этой фазы удовлетворяет двупреломление кристаллов α -SBO [2]. Кроме того, при удалении поверхностно закристаллизованного слоя шлифованием на 10–15 мкм, когда визуальна эта фаза уже не наблюдалась, на рентгенограмме, снятой с поверхности образца, исчезли пики, соответствующие

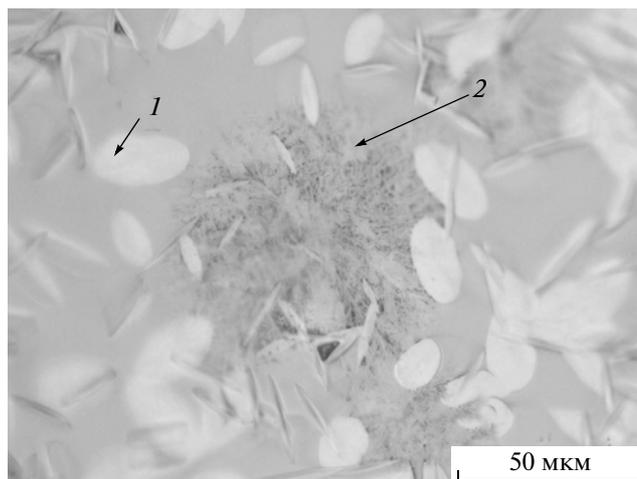


Рис. 3. Кристаллы α -SBO и сферолит на поверхности стекла.

α -SBO. Одновременно с этим была удалена и основная масса кристаллов типа 3, но оптическая однородность, величина двупреломления и дальнейший анализ позволили идентифицировать первый тип кристаллов как α - SrB_4O_7 .

Кристаллы второго типа (2 на рис. 2; рис. 4). Другой режим кристаллизационного отжига ($\sim 700^\circ\text{C}$ в течение суток) позволил получить кристаллы этого типа, достаточные по величине для проведения монокристалльного рентгеноструктурного анализа [15]. За исключением нескольких пиков рентгенограмма этой фазы совпадает с табличными значениями для β -SBO, приведенными в [11]. Учитывая, что там рентгенограмма была получена от порошка быстро закристаллизованного стекла, когда трудно гарантированно исключить присутствие посторонних фаз, кристаллы второго типа были идентифицированы как β - SrB_4O_7 . Установлено, что тригональные кристаллы относятся к классу симметрии 3.

Кристаллы третьего типа (3 на рис. 2; рис. 5). Сравнение микрофотографий этой фазы с приведенными в [12] для поверхностно закристаллизованных стекол SBO показывает значительное сходство наблюдаемых картин на ранней стадии кристаллизации. Удлиненные пластинчатые кристаллы здесь были определены как фаза $\text{Sr}_4\text{B}_{14}\text{O}_{25}$, а ромбовидные (судя по приводимым размерам) – как α - SrB_4O_7 . Однако на рис. 5 можно наблюдать переходные формы от пластинчатой к ромбовидной при общем соответствии оптической неоднородности и величины двупреломления. Вероятно, эти кристаллы соответствуют различным образом ориентированным кристаллам $\text{Sr}_4\text{B}_{14}\text{O}_{25}$. Отсутствие явных пиков этой фазы на рентгенограмме поверхностно закристаллизованного стекла в нашем случае может объясняться ее меньшей, чем в [12] концентрацией на поверхности.

Кристаллы четвертого типа (4 на рис. 2; 2 на рис. 3). На рис. 6 приведена фотография поверх-

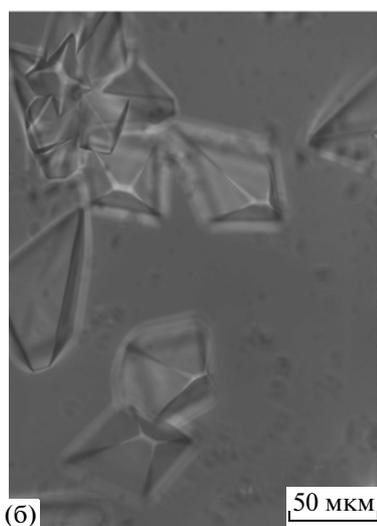
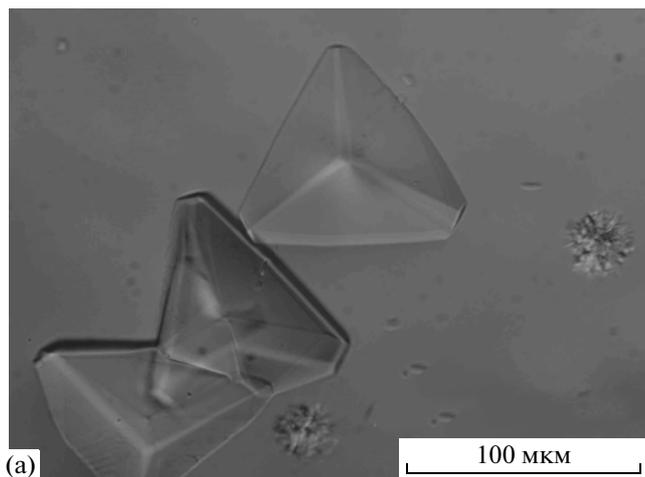


Рис. 4. Кристаллы β -SBO (а), правые и левые формы β -SBO (б).

ности почти полностью закристаллизованного стекла SBO (730°C , 1 ч). На этой стадии почти все кристаллические фазы выглядели как сферолиты. Тем не менее все эти сферолиты имели четкие морфологические различия. Чаще всего зарождение кристаллов происходило в месте контакта с дном, боковыми стенками стеклоуглеродной чашки и на поверхности, на мелкодисперсной примеси углерода. На рис. 6 представлен сросток сферолитов трех типов: 1 – сектор с ровной границей, состоящий из очень мелких кристаллов, обладающий наименьшей прозрачностью; 2 – сектор с крупнокристаллическими полупрозрачными перьевидными кристаллами и неровной зубчатой границей кристалл – стекло; 3 – небольшой отдельный сросток прозрачных пластинчатых кристаллов. Также на поверхности имелись сферолиты наибольшего размера (до 10–15 мм) и максимальной прозрачности среди наблюдаемых образований. Все морфологически однородные сферолиты были механически разделены и из них были приготовлены объемные образцы для СТА и

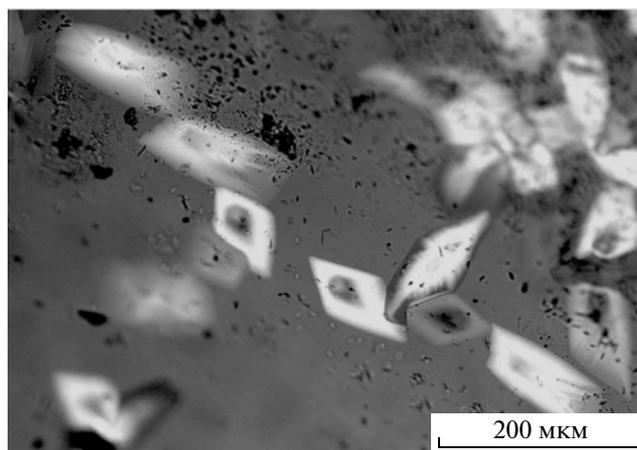


Рис. 5. Кристаллы $\text{Sr}_4\text{B}_{14}\text{O}_{25}$ с различной ориентацией. Скрещенные поляризаторы.

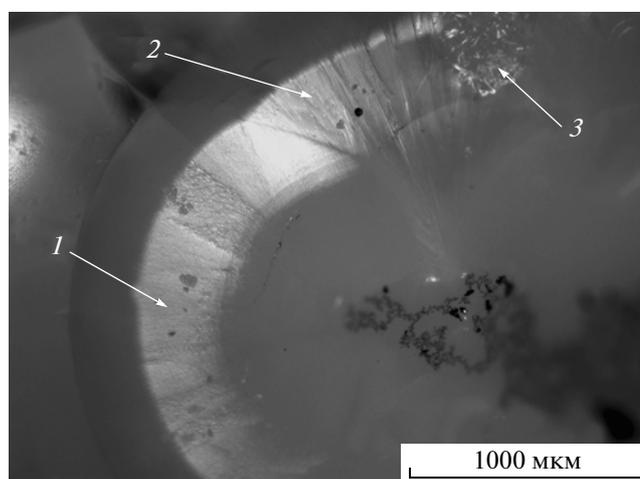


Рис. 6. Сросток сферолитов трех типов: 1 – сектор с кристаллами “исходного” сферолита; 2 – сектор с кристаллами $\text{Sr}_4\text{B}_{14}\text{O}_{25}$; 3 – сросток кристаллов α -SBO. Отраженный свет.

порошки. На основании РФА-порошков самые мелкие образования были идентифицированы как α - SrB_4O_7 , самые крупные – как β - SrB_4O_7 . Сферолиты с крупными перьевидными кристаллами в основном содержали фазу $\text{Sr}_4\text{B}_{14}\text{O}_{25}$. Рентгенограмма образований, соответствующих сектору 1 на рис. 6 (кристаллы типа 4, разросшиеся из «первичных» сферолитов), представлена на рис. 7. Углы, межплоскостные расстояния и относительные интенсивности всех пиков до 50° по углу 2θ представлены в таблице.

Анализ рентгенограммы показал, что это вещество состоит как минимум из двух фаз, так как на рентгенограмме присутствуют как очень широкие, так и узкие пики при близких углах 2θ . Грубая оценка показала, что широкие пики могут соответствовать фазе с малым размером кристаллитов (до 300 \AA), а узкие – с размерами

Углы, межплоскостные расстояния и относительные интенсивности всех пиков до 50° по углу 2θ сферолитов

Пик	Угол 2θ , град	d , Å	I/I_0 , %
1	8.028	11.00463	31.5
2	9.741	9.07272	34.3
3	12.13	7.29031	13.8
4	15.388	5.75353	51.2
5	16.059	5.51469	60.2
6	16.191	5.46999	46.6
7	18.05	4.91059	48.5
8	19.566	4.53347	17
9	20.441	4.34125	17.7
10	21.076	4.21187	26.1
11	21.584	4.11383	21.5
12	23.431	3.79358	17.1
13	24.296	3.66044	63
14	24.763	3.59245	32.4
15	25.309	3.51621	62.7
16	26.698	3.33629	80.8
17	27.084	3.28965	70.2
18	28.205	3.16143	23.9
19	28.467	3.13287	26.6
20	29.258	3.05001	46.2
21	29.6	3.01554	100
22	30.455	2.93278	26.7
23	31.087	2.87458	77.5
24	31.601	2.82895	31
25	32.575	2.74656	44.9
26	33.53	2.67049	31.9
27	34.312	2.61145	25.7
28	36.621	2.45188	33.9
29	37.798	2.37818	20.1
30	39.828	2.26155	25.5
31	41.115	2.19367	41.7
32	42.124	2.14344	51.1
33	42.668	2.11737	49.5
34	44.006	2.05601	40.8
35	44.868	2.01852	36.3
36	45.074	2.00975	35.5
37	45.974	1.97248	46.6
38	47.481	1.91335	42.1
39	48.626	1.87093	30.4
40	49.72	1.8323	22

кристаллитов более 600 Å. Ни одна из этих фаз не была идентифицирована, так как положения пиков не совпадали ни с одним известным на сегодняшний день соединением состава Sr + В + О, ни с оксидами разного вида Sr + О и В + О. Особенно показательное присутствие двух интенсив-

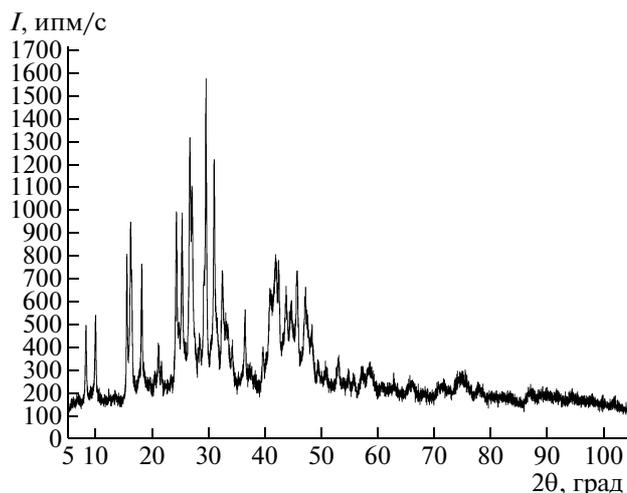


Рис. 7. Рентгенограмма сферолитов, соответствующих сектору 1 на рис. 6.

ных пиков при углах 8.028° и 9.741° (межплоскостные расстояния для этих углов $d = 11.00463$ и $d = 9.07272$ Å соответственно), которые ранее не встречались у стронциевых боратов. Поиск параметров ячеек не проводился из-за присутствия как минимум двух фаз и размытых широких пиков, не позволяющих точно установить их положения.

Температурная устойчивость фаз. Температура плавления α -SrB₄O₇, установленная по результатам СТА монокристаллических образцов, равна $1000 \pm 2^\circ\text{C}$.

Для изучения $\beta \rightarrow \alpha$ -перехода были отобраны оптически однородные монокристаллы β -SrB₄O₇. На рис. 8 представлена кривая ДСК в таком образце. Здесь отмечены две температурные точки *A* и *B*, в которых в двух других экспериментах нагрев останавливался и образцы вынимались для микроскопических исследований. В области температур от 820 до 870°C наблюдается экзотермический пик, соответствующий тепловыделению при необратимом переходе в стабильную ромбическую α -модификацию, далее наблюдается эндотермический пик плавления этой фазы. После нагрева до 800°C , т.е. точки *A*, на поверхности образца β -SBO наблюдается образование многочисленных монокристаллов α -фазы (рис. 9а). Микрофотография образца, нагретого до точки *B* (970°C), после завершения процесса тепловыделения, представлена на рис. 9б. Теперь он представляет собой поликристалл α -SBO, что было подтверждено РФА. Необходимо отметить, что, несмотря на значительную усадку при $\beta \rightarrow \alpha$ -переходе (рентгенографически определенная плотность β -SBO — 3.35 г/см^3 [15], плотность α -SBO — 4.01 г/см^3 [2]) и вполне ожидаемое растрескивание, можно обнаружить оптически однородные кристаллы α -SBO с размерами 20–40 мкм. В целом картина процесса рекристаллизации совпадает с наблюдаемой в [11].

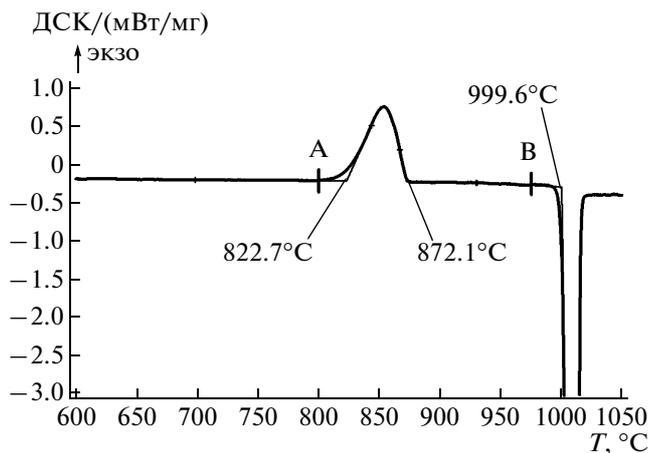


Рис. 8. Кривая ДСК монокристалла β -SBO.

На рис. 10 представлены кривые ДСК для объемных образцов кристаллов типа 3, в основном состоящих из $Sr_4B_{14}O_{25}$. Процесс их преобразования в α -SBO состоит из двух стадий, размытые экзотермические пики наблюдаются от 790 до 847°C и от 847 до 937°C.

Преобразование кристаллов типа 4 (сфероидов) начинается в области 816°C и также протекает в несколько стадий. На кривой ДСК (рис. 11) можно выделить три протяженных перекрывающихся экзотермических эффекта с максимумами при 841, 872 и 937°C. Процесс быстро завершается при 941°C.

На рис. 12 представлена ДСК объемного образца стекла SBO совместно с кривыми распада объемных образцов всех трех типов метастабильных кристаллических образований. Температура стеклования – 635°C, температура начала первого пика кристаллизации – 752°C. Дальнейший процесс тепловыделения условно можно охарактеризовать тремя перекрывающимися экзотермическими пиками с максимумами при 817, 872 и 902°C. При 941°C тепловыделение прекращается и далее наблюдается только сильный эндотермический пик при 1000°C, соответствующий плавлению α -SBO.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Значения, приводимые в литературе для температуры конгруэнтного плавления α -SBO, достаточно разнообразны. В [16] это $994 \pm 10^\circ\text{C}$, в [2] – 970°C , в [17] – $1015 \pm 10^\circ\text{C}$. Наиболее близким к значению, полученному в данной работе, является результат, приведенный в [18] – $998 \pm 7^\circ\text{C}$.

Несмотря на вывод, сделанный в [10], к настоящему времени можно считать надежно установленным гетерогенный характер зародышеобразования при кристаллизации стекол SBO [11, 12]. Причина этого может лежать в больших структурных отличиях стекла и стабильной кристаллической фазы – α -SBO. В первую очередь они отли-

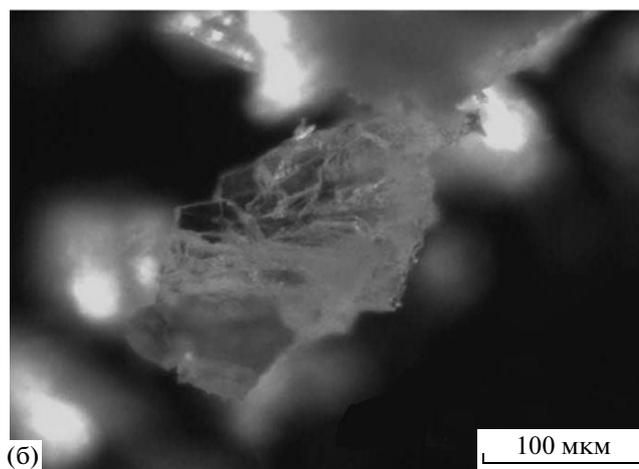
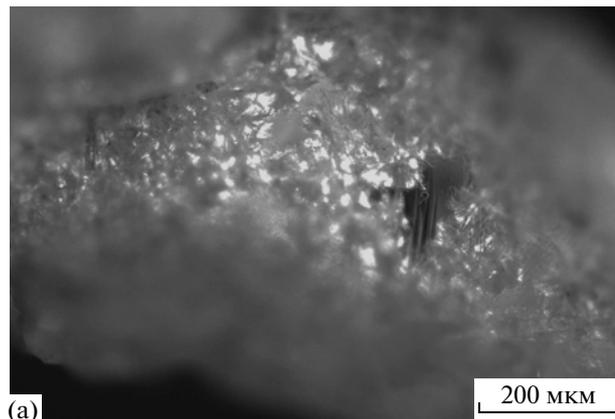


Рис. 9. Ранняя стадия поверхностной рекристаллизации β -SBO (а); скрещенные поляризаторы, положение погасания в образце β -SBO, образовавшиеся вследствие $\beta \rightarrow \alpha$ -перехода кристаллы α -SBO (б); скрещенные поляризаторы, положение погасания.

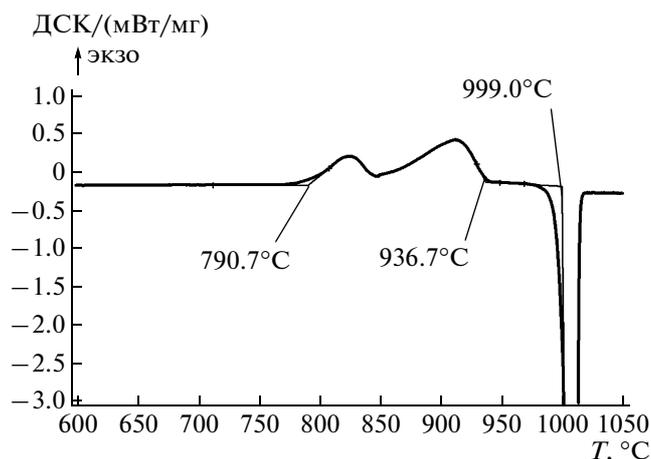


Рис. 10. Кривая ДСК объемных образцов кристаллов, в основном состоящих из $Sr_4B_{14}O_{25}$.

чаются по содержанию четырехкоординированного бора. Доля такого в α -SBO $N_4 = 100\%$, а для стекол этого состава по результатам ЯМР в разных работах приводятся оценки в диапазоне 30–50% [19, 12]. В [12] предложено рассматривать

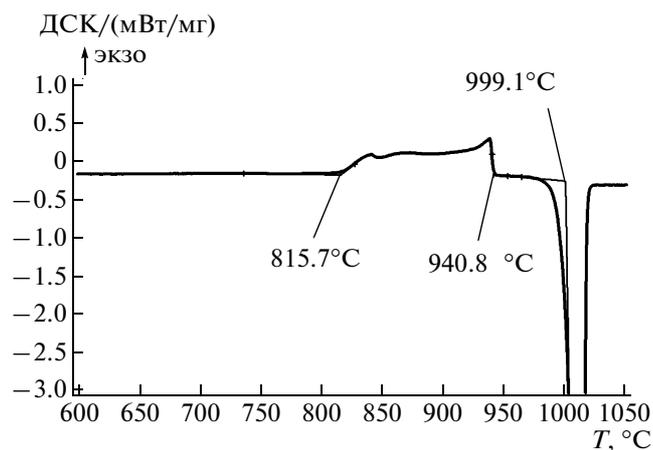


Рис. 11. Кривая ДСК объемных образцов кристаллов типа 4 (сферолитов).

кристаллизацию стекла SBO, согласно правилу ступеней Оствальда, как переход от метастабильного состояния стекла к стабильной α -модификации через промежуточные метастабильные кристаллические фазы с большим структурным соответствием стеклу. В качестве таковой в первую очередь предложена фаза $Sr_4B_{14}O_{25}$, в том числе, исходя из анализа ее структуры. Основной структурной единицей боратного аниона в этом соединении является тройное кольцо, построенное из борокислородного треугольника и двух тетраэдров, общее соотношение этих структурных единиц – 3:4, $N_4 = 57\%$ [20].

Оставаясь в рамках этого подхода, вторым кандидатом на роль промежуточной метастабильной фазы можно предложить β -SBO, что также было сделано в [11] и [12]. Располагая информацией о структуре данной фазы [15], это можно сделать более обоснованно. Анионный каркас β -SBO представляет собой трехмерную борокислородную сетку. Все атомы кислорода являются мостиковыми (координация по бору – 2), число борокислородных тетраэдров и треугольников одинаково – $N_4 = 50\%$. Таким образом, эти кристаллы в первом приближении структурно более соответствуют стеклу, содержащему преимущественно диборатные группы [19]. В отличие от $Sr_4B_{14}O_{25}$, состав стекла и β -SBO совпадает. Для образования и роста этой фазы не требуется даже локального изменения состава, что особенно заметно на скорости и характере ее роста. Хотя кристаллы $Sr_4B_{14}O_{25}$ имеют при данных температурах и временах роста наибольшие видимые размеры, глубина их прорастания в объем стекла, судя по быстрому исчезновению при шлифовании поверхности и интерференционной окраске, существенно меньше, чем у β -SBO. Это может объясняться быстрой кристаллизацией $Sr_4B_{14}O_{25}$ в приповерхностной области из-за приближения состава стекла к стехиометрии этой фазы вслед-

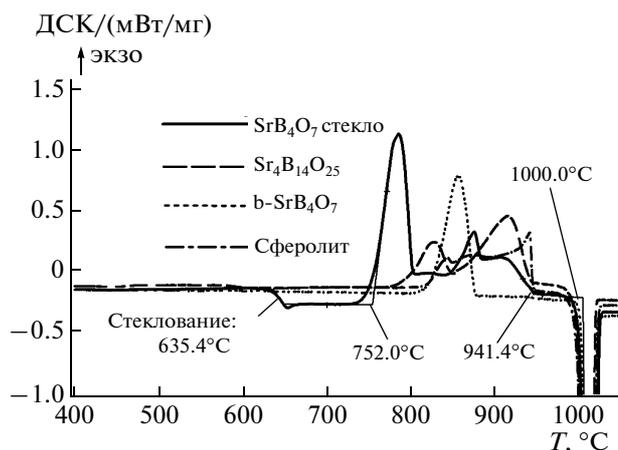


Рис. 12. ДСК объемного образца стекла SBO совместно с кривыми распада всех трех типов метастабильных кристаллических образований.

ствие преимущественного испарения с поверхности оксида бора [21].

Большие различия в структурах α - и β -SBO приводят к тому, что образование зародышей α -фазы при α - β -переходе также носит гетерогенный характер, а сама β -фаза является довольно устойчивой вплоть до 800°C .

Какие-либо причины появления при кристаллизации стекол SBO-сферолитов пока сложно предполагать, поскольку ни составы, ни структуры фаз в этой смеси кристаллов неизвестны. Тем не менее следует отметить, что скорость роста сферолитов сравнима с таковой для β -SBO, а температурная устойчивость является наибольшей из всех метастабильных образований.

Таким образом, у стекла SBO имеется четыре различных варианта перехода к стабильному состоянию: прямой переход – кристаллизация с образованием α -SBO, кристаллизация с первичным образованием β -SBO и последующим переходом в α -SBO, кристаллизация с первичным образованием кристаллов $Sr_4B_{14}O_{25}$ и последующим распадом до α -SBO, кристаллизация с первичным образованием сферолитов и последующим преобразованием в α -SBO. Зародышеобразование во всех этих случаях носит гетерогенный характер, что определяет не только сильную зависимость от состояния поверхности скорости зародышеобразования, но и то, по какому из вариантов будет идти кристаллизация, какой из типов кристаллов появится на поверхности в конкретном месте. Это объясняет видимую картину кристаллизации стекол SBO на ранней стадии. Используемая нами процедура подготовки образцов не исключает того, что на поверхности стекла могут складываться условия для одновременного и независимого образования всех четырех типов кристаллов. В этом случае исходные затравки кристаллов всех фаз формируются практически одновременно, что объясняет приблизительно одинаковые наблюдаемые размеры кристаллов каждого отдельного ти-

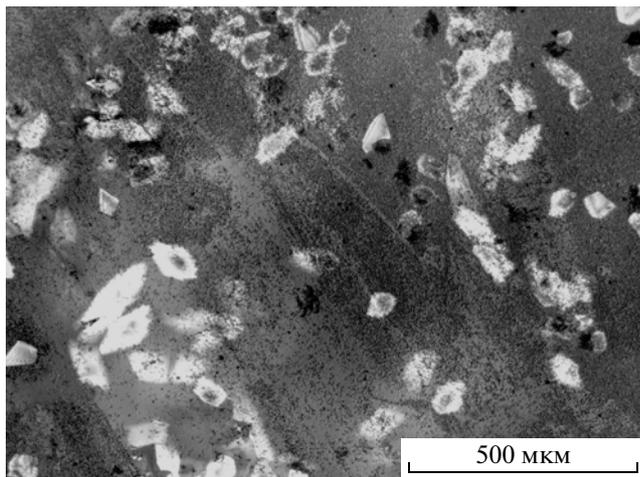


Рис. 13. Неоднородности в распределении кристаллов α -SBO.

па, а разница в размерах между кристаллами разных типов характеризует их скорости роста. На рис. 13 можно заметить наиболее явно выраженную неоднородность в распределении самых мелких кристаллов — α -SBO, отчасти повторяющей царапины на исходной поверхности образца, что выявляет связь условий образования этой фазы с особенностями начального состояния поверхности. Зависимость картины ранней стадии кристаллизации стекол SBO от подготовки и состояния поверхности еще предстоит исследовать.

Метод ДТА был использован во многих работах, связанных с исследованиями кристаллизации стекол SBO, но сами термограммы приводятся только в [10, 13], причем для температур до 900°C . Вид термограмм порошков отличается от объемных стекол, что объяснимо не только различной долей и состоянием поверхности образцов, но и отмеченной в [11] зависимостью стабильности ряда фаз в этой системе от дисперсности. Тем не менее везде заметен второй, дополнительный этап кристаллизации, что соответствует как минимум двухстадийному процессу. Простое суммирование индивидуальных термограмм распада метастабильных фаз, конечно, не дает термограмму стекла SBO в части, соответствующую второму этапу, но позволяет качественно описать наблюдаемую сложную картину (рис. 12).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Стекла состава дибората стронция — $\text{SrO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ кристаллизуются сложным образом, с возможным одновременным и независимым возникновением на поверхности до четырех различных кристаллических образований: стабильных кристаллов α - SrB_4O_7 и метастабильных кристаллических форм — кристаллов β - SrB_4O_7 , кристаллов $\text{Sr}_4\text{B}_{14}\text{O}_{25}$ и сферолитов, предположительно представляющих собой смесь кристаллических фаз неуставленного состава.

Первичная кристаллизация в области 750°C приводит к тому, что стекло переходит преимущественно в метастабильные кристаллические фазы, обладающие более высокими скоростями роста. Второй этап протекает при дальнейшем увеличении температуры (~ 800 – 940°C). В этой температурной области происходит распад первичных метастабильных кристаллов и рост стабильного α - SrB_4O_7 , затравочные кристаллы которого могут образоваться непосредственно на этой стадии.

Распад кристаллов β - SrB_4O_7 — метастабильной тригональной модификации дибората стронция протекает с заметной скоростью выше 800°C , образование зародышей α -фазы происходит на поверхности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Block S., Perloff A., Weir C.E. // Acta Cryst. 1964. V. 17. P. 314.
2. Oseledchik Y.S., Prosvirnin A.I., Starshenko V.V. et al. // Opt. Mater. 1995. V. 4. P. 669.
3. Petrov V., Noack F., Dezhong Shen. et al. // Opt. Lett. 2004. V. 29. P. 373.
4. Зайцев А.И., Александровский А.С., Замков А.В. и др. // Неорг. матер. 2006. V. 42. № 12. P. 1489.
5. Verwey J.W.M., Dirksen G.J., Blasse G. // J. Phys. Chem. Solids. 1992. V. 53. № 3. P. 367.
6. Aleksandrovsky A.S., Krylov A.S., Malakhovskii A.V. et al. // J. Phys. Chem. Solids. 2004. V. 66/1. P. 75.
7. Pei Z., Zeng Q., Su Q. // J. Phys. Chem. Solids. 2000. V. 61. P. 9.
8. Machida K., Adachi G., Shiokawa J. // J. Lumin. 1979. V. 21. P. 101.
9. Imaoka M. // J. Cer. Assoc. Jpn. 1959. V. 67. № 11 (767). P. 364.
10. Vaish R., Varma K.B.R. // Adv. Sci. Lett. 2009. V. 2. P. 319.
11. Полякова И.Г., Литовчик Е.О. // Физика и химия стекла. 2008. Т. 34. № 4. С. 488.
12. Явецкий Р.П., Вовк Е.А., Пархоенко С.В. и др. // Физика и химия стекла. Т. 35. № 4. С. 505.
13. Shankar M.V., Varma K.B.R. // J. Mater. Sci. Lett. 1996. V. 15. P. 858.
14. Татарский В.Б. Кристаллооптика и иммерсионный метод исследования минералов. М.: Недра, 1965. 306 с.
15. Vasiliev A.D., Cherepakhin A.V., Zaitsev A.I. // Acta Cryst. E. 2010. V. 66. P. 48.
16. Chenot C.F. // J. Am. Ceram. Soc. 1967. V. 50. P. 118.
17. Kudrjavitcev D.P., Oseledchik Yu.S., Prosvirnin A.L. et al. // J. Cryst. Growth. 2003. V. 254. P. 456.
18. Mikhail P., Weixelbaumer A., Gaschen A. et al. // Mater. Lett. 2002. V. 54. P. 181.
19. Moon S.J., Kim M.S., Chung S.J. // J. Korean Phys. Soc. V. 29. № 2. P. 213.
20. Lapshin A.E., Litovchik E.O., Polyakova I.G. et al. // Журн. неорган. химии. 2007. Т. 52. № 6. С. 907.
21. Казенас Е.К. Термодинамика испарения двойных оксидов. М.: Наука, 2004. 37 с.