

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ BaB₂O₄–NaF

*Е. А. Нигматулина¹, А. Е. Кох², Н. Г. Кононова², Т. Б. Беккер², П. П. Федоров³,
С. В. Кузнецов³*

¹ – Новосибирский Государственный Университет, г. Новосибирск,
e.a.nigmatulina@gmail.com

² – Институт геологии и минералогии СО РАН, г. Новосибирск,
tatyana_bekker@mail.ru

³ – Институт общей физики РАН, г. Москва

Низкотемпературная модификация бората бария β-BaB₂O₄ (ВВО) является важным материалом нелинейной оптики и широко используется для преобразования частоты лазерного излучения в видимой и УФ-области. Ввиду наличия фазового перехода α↔β получение кристаллов ВВО производится методом раствор-расплавной кристаллизации. В работе [Быков и др., 1994] было показано, что для выращивания кристаллов β-BaB₂O₄ весьма эффективным растворителем может быть NaF. Позже, в работе [Roth et al., 1996] были исследованы фазовые равновесия по разрезу BaB₂O₄–NaF. Согласно полученным данным, разрез BaB₂O₄–NaF является квазибинарным с составом и температурой эвтектики 61 мол. % NaF и 754°C, соответственно.

Наши эксперименты по выращиванию кристаллов ВВО с использованием NaF в качестве растворителя привели к обнаружению новой неизвестной ранее кристаллической фазы в системе BaB₂O₄–NaF. Поэтому мы предприняли детальное исследование данной системы методами модифицированного визуально-политермического анализа (ВПА) [Кононова и др., 2004], дифференциально-термического анализа, спонтанной кристаллизации на платиновую петлю, твердофазного синтеза, качественного рентгенофазового анализа.

Модифицированным методом ВПА был исследован концентрационный интервал от 85 до 30 мол. % BaB₂O₄, определена температура начала кристаллизации в раствор-расплавах с заданным составом и построена кривая ликвидуса системы (рис. 1).

Твердофазный синтез проводили в платиновых тиглях с периодическим перетиранием образцов. Соотношение и количество компонентов соответствовали расчетному составу и весу конечного продукта 5 г. В таблице 1 приведены результаты твердофазного синтеза для шести образцов в интервале от 89 до 15 мол. % BaB₂O₄.

Таблица 1

Твердофазный синтез образцов в системе BaB₂O₄ – NaF

Состав (мольные доли)	t, °C	τ, сутки	РФА	Рассчитанное соотношение фаз			
				BaB ₂ O ₄	BaF ₂	Ba ₂ Na ₃ × [B ₃ O ₆] ₂ F	NaF
0.89 BaB ₂ O ₄ – 0.11 NaF	720	6	BaB ₂ O ₄ +BaF ₂ +X	21	1	1	–
0.78 BaB ₂ O ₄ – 0.22 NaF	720	6	BaB ₂ O ₄ +BaF ₂ +X	8	1	1	–
0.665 BaB ₂ O ₄ – 0.335 NaF	720	6	BaB ₂ O ₄ +BaF ₂ + X	3	1	1	–
0.5 BaB ₂ O ₄ – 0.5 NaF	720	6	BaF ₂ +X	–	–	1	1
0.39 BaB ₂ O ₄ – 0.61 NaF	720	6	X+ BaF ₂ + NaF	–	1	1	2
0.15 BaB ₂ O ₄ – 0.85 NaF	720	5	NaF+ BaF ₂ + X	–	1	1	14

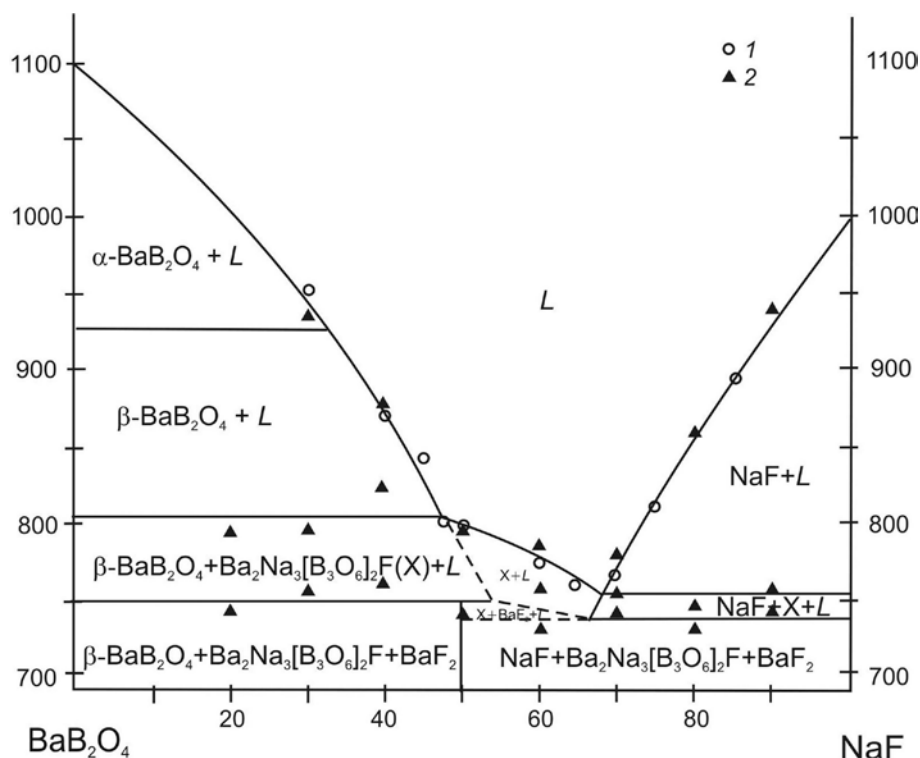


Рис. 1. Фазовые равновесия в системе BaB₂O₄-NaF. Состав дан в мол. %. Данные получены методом ВПА (1); данные получены методом ДТА (2).

Критерием полноты прохождения реакции являлось постоянство соотношений интенсивностей пиков на порошковых рентгенограммах. Примечательно, что на всех рентгенограммах присутствовал набор рефлексов, которые не удавалось отнести к известным фазам. Совокупность этих пиков условно назвали X-фазой.

Методом спонтанной кристаллизации были выращены монокристаллические образцы, пригодные для рентгеноструктурного анализа. В системе BaB₂O₄-NaF был определен концентрационный интервал первичной кристаллизации X-фазы. Этот интервал соответствует 53–43 мол. % BaB₂O₄ (см. рис. 1).

Методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре XCalibur S, Oxford Diffraction Ltd. ($\lambda_{\text{MoK}\alpha} = 0.7107 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор) была расшифрована структура X-фазы. Соединение имеет формульный состав Ba₂Na₃[B₃O₆]₂F и кристаллизуется в гексагональной сингонии, пр. гр. *P6₃/m*, параметры ячейки: $a = 7.346(1)$, $c = 12.636(2) \text{ \AA}$; $Z = 2$ [Кох и др., 2009]. В его кристаллической структуре гофрированные слои из шестерных колец Ва-десятивершинников и плоских кольцевых триортогрупп [B₃O₆]³⁻ объединены через кластеры из трех На-пятивершинников, имеющих один общий атом F между собой, с двумя Ва-полиэдрами из соседних слоёв. Такие слоистые пакеты, размножаясь в структуре винтовой осью b_3 , образуют плотный катионно-анионный каркас (рис. 2).

Из раствор-расплава, имеющего начальный состав 0.5 мол. % BaB₂O₄, на ориентированную затравку (4×4×40 мм) вдоль оси z выращена монокристаллическая буля округлой формы. Проявлена гексагональная симметрия структуры кристалла (рис. 3). Выращивание производилось в конфигурации метода Чохральского в тепловом поле, обладающем осью симметрии третьего порядка.

Методом дифференциально-термического анализа исследован концентрационный интервал от 30 до 90 мол. % NaF с шагом 10 мол. %. На термограммах образцов в области первичной кристаллизации BaB₂O₄ при температуре $805 \pm 5 \text{ °C}$ фиксируются слабые термические эффекты, соответствующие границе между областями кристаллизации

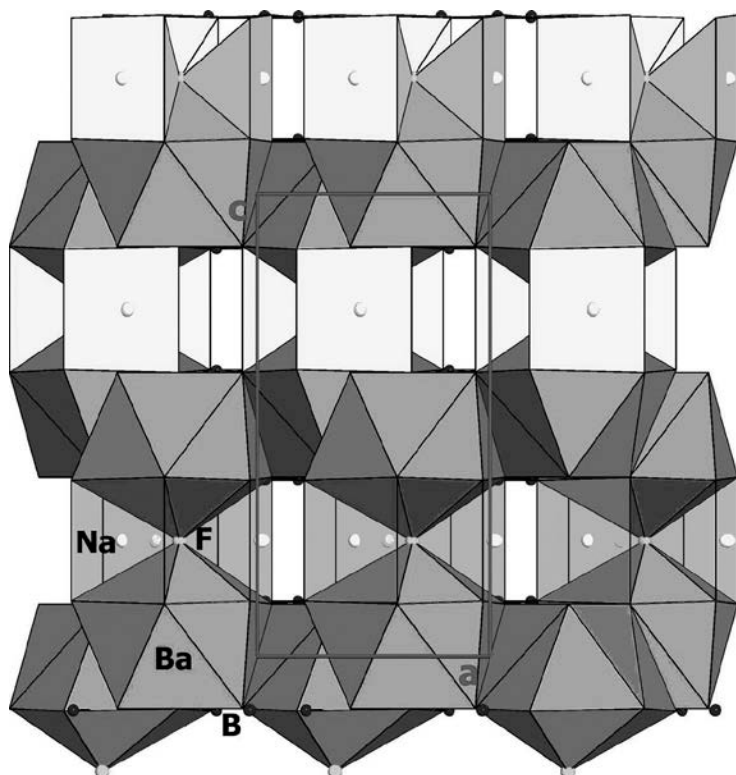


Рис. 2. Структура $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$. Проекция ac .



Рис. 3. Фотография кристалла $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$, выращенного в системе $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{--NaF}$ на ориентированную затравку.

BaV_2O_4 и совместной кристаллизации BaV_2O_4 и $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$. Раздвоение пика начала плавления при концентрациях 70, 80 и 90 мол. % NaF позволило выделить узкую область совместной кристаллизации фаз $\text{NaF}+\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$. Термические эффекты при температуре 750 °С для концентраций меньших 50 мол. % NaF соответствуют четырехфазному невариантному равновесию $\text{BaV}_2\text{O}_4+\text{BaF}_2+\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}+\text{L}$. Для концентраций больших 50 мол. % NaF температура четырехфазного невариантного равновесия $\text{BaF}_2+\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}+\text{NaF}+\text{L}$ составляет 735 °С (см. рис. 1).

Таким образом, система $\text{BaV}_2\text{O}_4 - \text{NaF}$ не является квазибинарной. В интервале концентраций 53–43 мол. % BaV_2O_4 кристаллизуется новое соединение $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2\text{F}$. Получен принципиально новый вид фазовой диаграммы системы $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{--NaF}$.

Литература

- Быков А. Б., Дозмаров В. В., Мельников О. К. // Кристаллография, 1994. Т. 39. № 4. С. 720.
 Кононова Н. Г., Кох А. Е., Федоров П. П. Патент RU №2229702. Бюл. № 15. 27.05.2004.
 Кох А. Е., Кононова Н. Г., Беккер Т. Б., Федоров П. П., Нигматулина Е. А., Иванова А. Г. // Кристаллография, 2009. Т. 54. № 1. С. 125.
 Roth M., Perlov D. // J. Crystal Growth. 1996. V. 169. P. 734.