

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ НОВОГО СОЕДИНЕНИЯ $\text{NaBaSc}(\text{VO}_3)_2$ В СИСТЕМЕ ScVO_3 – BaV_2O_4 – $\text{Na}_2\text{V}_2\text{O}_4$.

Т. Н. Светлякова¹, Н. Г. Кононова², Ю. В. Сереткин², Т. Н. Дребуца¹, К. А. Кох²

¹ – Новосибирский Государственный Университет, г. Новосибирск,
svetlyakovatn@gmail.com

² – Институт Геологии и Минералогии СО РАН, г. Новосибирск,
k.a.kokh@gmail.com

Многие редкоземельные бораты и их производные обладают лазерными и нелинейно-оптическими свойствами. Основные трудности получения их монокристаллов связаны с высокой вязкостью расплава и, зачастую, с инконгруэнтным характером плавления. Помимо этого, высокие температуры кристаллизации требуют использования сложных технических устройств. Выходом из ситуации является рост из раствора-расплава, что приводит к понижению температуры кристаллизации, а также уменьшению вязкости расплава. Подбор растворителя – исключительно важный момент, определяющий возможность получения высококачественного монокристалла необходимых размеров.

Многообещающим материалом для нелинейной оптики являются кристаллы с приблизительным составом $\text{Y}_{0.57}\text{La}_{0.72}\text{Sc}_{2.71}(\text{VO}_3)_4$ (YLSB). Впервые рост этих кристаллов осуществили из растворителя $\text{Li}_6\text{B}_4\text{O}_9$ в пропорции YLSB – 2.5 $\text{Li}_6\text{B}_4\text{O}_9$ на ориентированной по [0001] заправке при снижении температуры высокотемпературного расплава (1050 °С) со скоростью 2 °С/сутки [Ye et al., 2006].

Методом раствор-расплавной кристаллизации нами получены кристаллы простых боратов InVO_3 , YbVO_3 , YVO_3 и LaVO_3 с использованием эвтектики системы BaV_2O_4 – $\text{Na}_2\text{V}_2\text{O}_4$ (1:1) в качестве растворителя. Эффективность данного растворителя позволила нам провести экспериментальные исследования по его применимости к выращиванию кристаллов сложного бората YLSB. Смесь растворителя и YLSB в концентрации 15 % нагревалась в платиновом тигле до температуры 950 °С. В качестве YLSB брались оксиды Y_2O_3 , La_2O_3 , Sc_2O_3 и HVO_2 . Методом ВПА была определена температура начала кристаллизации 930 °С. Затем на платиновую петлю были выращены спонтанные кристаллы путем охлаждения расплава со скоростью 0.1 °С/час (рис. 1). По данным РФА полученные кристаллы соответствуют не искомому соединению YLSB, а некоторому новому ранее не описанному соединению (рис. 2а).

Был проведен также опыт по росту кристаллов ScVO_3 из Ba-Na -растворителя. Результаты РФА полученного в ходе данного эксперимента соединения (рис. 2б) очень близки к приведенным на рисунке 2а.

При помощи программы SHELXS расшифрована и уточнена вероятная структура нового соединения. Параметры тригональной элементарной ячейки: $a = 5.2420(10)$, $c = 34.612(7)$ Å, $V = 823.666$ Å³, пространственная группа $R\bar{3}m$. Структура представлена чередованием парных слоев BaO_3 и NaO_3 перпендикулярно оси c . Катионы Na^+ располагаются в слое практически на одной высоте с O-атомами и имеют плоскую шестерную координацию. Ba^{2+} несколько приподняты над O-слоем, приобретая к шести ближайшим O-атомам слоя еще три из соседнего NaO_2 -слоя. Атомы V^{3+} размещены в плоскости



Рис. 1. Фотография кристаллов $\text{NaBaSc}(\text{VO}_3)_2$.

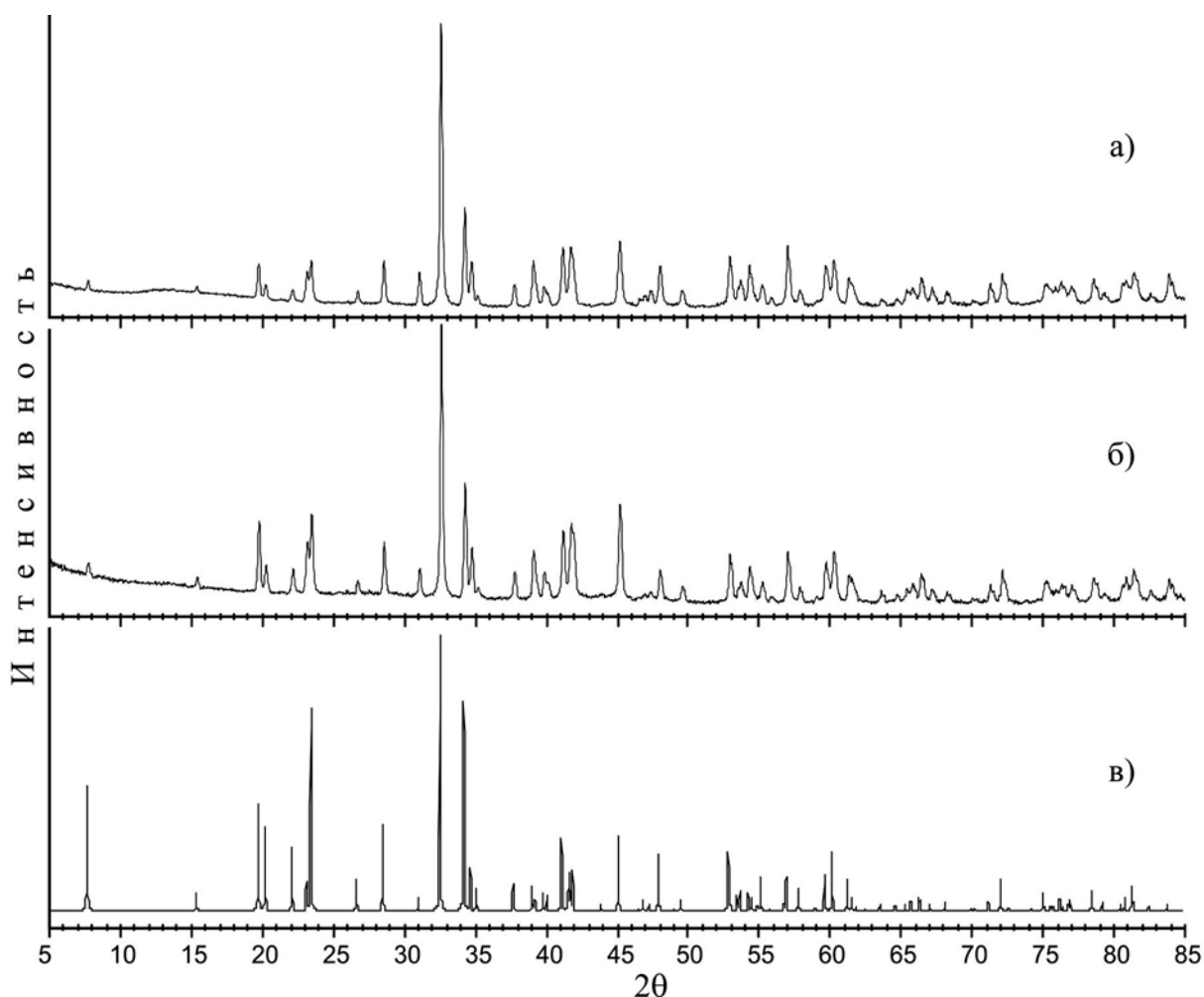


Рис. 2. Рентгенограммы образцов, полученных при кристаллизации расплава с составом YLSB + BaB₂O₄ + Na₂B₂O₄ (а), ScBO₃ + BaB₂O₄ + Na₂B₂O₄ (б); в – расчетная дифрактограмма соединения NaBaSc(BO₃)₂.

слоя в тройной координации. Катионы Sc³⁺ занимают четверть октаэдрических пустот псевдоплотнейшей (Na,Ba,O)-упаковки между «сэндвичами» из спаренных Ba- и Na-слоев. Количество спаренных слоев на периоде повторяемости равно 6. Состав соединения по результатам определения структуры NaBaSc(BO₃)₂, Z = 6. Расчетная дифрактограмма представлена на рисунке 2в.

Таким образом, получение кристаллов YLSB раствор-расплавной кристаллизацией с использованием BaB₂O₄–Na₂B₂O₄ (1:1) в качестве растворителя невозможно ввиду реакции с компонентами растворителя и образования нового соединения. Определены структура и состав нового химического соединения NaBaSc(BO₃)₂.

Литература

Ning Ye, Yang Zhang, Wei Chen, Douglas A. Keszler, Gerard Aka. Growth of nonlinear optical crystal Y_{0.57}La_{0.72}Sc_{2.71}(BO₃)₄. // J. Cryst. Growth. 2006. V. 292. P. 464–467.