

**Федеральное государственное образовательное
учреждение высшего профессионального образования
"Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова"**

На правах рукописи

Мальцев Виктор Викторович

**ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ КУПРАТОВ, БОРАТОВ И
РОДСТВЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ И ИХ ГЕНЕТИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ С
ПРИРОДНЫМИ ПРОТОТИПАМИ**

Специальность 25.00.05 - минералогия, кристаллография

Диссертация на соискании ученой степени доктора химических наук

Научный консультант – доктор химических наук, профессор Н.И. Леонюк

Москва 2014

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
Глава 1. КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ БОРАТЫ, КУПРАТЫ И ДРУГИЕ МАТЕРИАЛЫ С ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ (аналитический обзор)	
1.1. КУПРАТЫ	14
Типы Cu-содержащих высокотемпературных сверхпроводников	14
Фазовые соотношения в системах CuO-BaO-Y ₂ O ₃ и Bi ₂ O ₃ -SrO-CaO-CuO	15
Синтез высокотемпературных сверхпроводников	22
<i>Общая характеристика методов</i>	22
<i>Соединения типа 123</i>	23
<i>Bi-содержащие купраты типа 2201, 2212, 2223</i>	27
<i>Несоразмерные фазы</i>	30
Кристаллохимические особенности купратов	31
1.2. БОРАТЫ	41
Физико-химические свойства кристаллообразующих боратных сред	41
Ортобораты $RM_3(BO_3)_4$ (R – Y или Ln, M-Al, Ga, Cr)	45
Кристаллизация тугоплавких боратов	57
Структура и морфология кристаллов $RA_3(BO_3)_4$ ($R=Y, Pr-Lu$)	75
1.3. КРИСТАЛЛЫ СО СТРУКТУРНО СХОДНЫМИ АНИОНАМИ	85
Купратобораты	85
Метагерманат меди	89
Ванадаты кальция	93
Титанил-фосфат калия	97
Глава 2. ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА	
2.1. ОСНОВНЫЕ МЕТОДИЧЕСКИЕ ПРИЕМЫ	108
2.2. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПЕЧИ	108
2.3. СОПУТСТВУЮЩАЯ ОСНАСТКА КРИСТАЛЛИЗАЦИОННЫХ УСТАНОВОК	110
2.4. МЕТОДИКА РОСТОВЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ	113
Купраты	113

Бораты	116
Стеклокристаллические композиты на основе р.з. боратов	120
Купратобораты	121
Ванадаты кальция	122
Титанил-фосфат калия	123
2.5. МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ СОСТАВА, СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ	124
<i>Основные публикации (статьи) автора к главе 2</i>	127

Глава 3. КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ КУПРАТОВ ИЗ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ

3.1. СОЕДИНЕНИЯ СО СТРУКТУРНЫМ ТИПОМ $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	128
Получение кристаллических 123-купратов	128
3.2. СИСТЕМА Bi-Sr-Ca-Cu-O	130
Фазовые соотношения при выращивании монокристаллов типа 2212	130
Состав, строение и свойства кристаллов 2212	134
Раствор-расплавная кристаллизация, структурные особенности и свойства несоразмерных фаз	139
<i>Основные публикации (статьи) автора к главе 3</i>	151

Глава 4. ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ КУПРАТОБОРАТОВ, ВАНАДАТОВ, ГЕРМАНАТОВ И ФОСФАТОВ

4.1. КУПРАТОБОРАТЫ	155
Синтез и раствор-расплавная кристаллизация $SrCu_2(BO_3)_2$	155
Морфология кристаллов $SrCu_2(BO_3)_2$	160
Особенности комплексообразования в системе Na-Sr-Cu-B-O	163
4.2. КАЛЬЦИЕВЫЕ ВАНАДАТЫ	165
Фазообразование в системе $CaO-V_2O_3-VO_2-V_2O_5$	165
4.3. МЕТАГЕРМАНАТ МЕДИ	169
4.4. КАЛИЙ-ТИТАНИЛ-ФОСФАТ	174
<i>Основные публикации (статьи) автора к главе 4</i>	182

Глава 5. РАСТВОР-РАСПЛАВНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ БОРАТОВ $RM_3(BO_3)_4$ ($R - Y$ и Ln , $M - Al, Ga, Cr$)

5.1. СПОНТАННАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ	184
Выращивание кристаллов $YAl_3(BO_3)_4$, $NdAl_3(BO_3)_4$ и $GdAl_3(BO_3)_4$	184
Морфология и состав кристаллов $RM_3(BO_3)_4$	187
Кристаллизация р.з.-хромовых боратов	190
Кристаллохимические особенности р.з.-хромовых боратов	191
5.2. ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ НА ЗАТРАВКАХ	195
5.3. ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ $RA_3(BO_3)_4$	198
Оптические характеристики	198
Спектроскопические и лазерные свойства кристаллов $(Er, Yb, Y)Al_3(BO_3)_4$	201
Спектроскопические и лазерные свойства кристаллов $(Er, Yb, Gd)Al_3(BO_3)_4$	204
5.4. СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ $(Y, RE)(Al, Ga)_3[BO_3]_4$	206
<i>Основные публикации (статьи) автора к главе 5</i>	211
Глава 6. СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КРИСТАЛЛОГЕНЕЗИСА В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ РАСПЛАВАХ	
6.1. КУПРАТЫ, ОКСИДЫ И ОКСОСОЛИ МЕДИ	213
Базовые структурные модули	213
Структуры с островными (Cu-O)-мотивами (нульмерные)	214
Цепочечные и ленточные структуры (одномерные)	215
Слоистые купраты с CuO_2 -плоскостью (двумерные)	216
Купраты с плоскостью Cu_2O_3 (леддерные структуры)	218
Каркасные купраты (трехмерные)	220
Влияние типа катиона на конфигурацию (Cu-O)-мотива	221
Природные и синтетические оксосоли меди	224
Структурная аналогия купратов, титанатов и силикатов	235
6.2. ЗАКОНОМЕРНОСТИ КРИСТАЛЛОГЕНЕЗИСА В РАСПЛАВАХ БОРАТОВ	238
Кристаллохимия высокотемпературных боратов	237
Особенности фазообразования в расплавах боратов	240
Роль катионных мотивов	241
Природные минералообразующие боратные системы	245
6.3. КРИСТАЛЛОХИМИЯ КУПРАТОБОРАТОВ	265
6.4. СЛОИСТЫЕ ВАНАДАТЫ	268
6.5. БОРАТЫ И РОДСТВЕННЫЕ ИМ СТЕКЛООБРАЗУЮЩИЕ СИСТЕМЫ	

КАК РАСПЛАВЫ-РАСТВОРИТЕЛИ	268
Кристаллизация танталатов из растворов-расплавов на основе $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$, KB_5O_8 и $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\text{-B}_2\text{O}_3$	269
Система $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{B}_4\text{O}_7$	271
Система $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\text{-B}_2\text{O}_3$	272
Особенности кристаллизации KTiOP_4 из вязких расплавов	273
<i>Основные публикации (статьи) автора к главе б</i>	277
ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ	278
Приложение	283
Список цитируемой литературы	338

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы

Кристаллизация многокомпонентных расплавов, масштабно проявляющаяся в природе на первых стадиях магматического процесса формирования минералов, в последнее время все активнее используется при поиске новых материалов с лазерными, нелинейно-оптическими, пьезоэлектрическими, магнитными и другими функциональными характеристиками. Весьма привлекательны в этом плане сложные стеклообразующие силикатные, боратные и фосфатные системы, в которых могут кристаллизоваться многочисленные фазы. Катионный состав и разнообразная анионная конфигурация в этих средах предполагают образование кристаллов с широким спектром физических свойств. В этой связи особенно актуально получение новых сведений по вязким расплавам боратов, изучение которых в методическом плане более доступно, например, по сравнению с силикатами, из-за относительно умеренных температур их плавления. Немаловажным аргументом для детального экспериментального исследования кристаллогенезиса, в частности, редкоземельных (р.з.) соединений в «сухих» боратных системах (безводных расплавах) является и недавняя находка первого природного безводного р.з. бората пепроссиита, хотя десятилетием раньше существование такого минерала даже не предполагалось. Не исключено, что в подобной геологической обстановке могут быть обнаружены и другие р.з.-представители, родственные синтезированным в лабораторных условиях боратам.

Другим примером многообразия состава и строения являются купраты, для расплавов которых не столь характерно стеклообразование. «Взрыв» научной активности в мире, последовавший после открытия в 1986 году И. Беднорцем и К. Мюллером высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП), инициировал синтез большого числа новых фаз этого семейства неорганических соединений. Надо заметить, что, несмотря на различную природу поликонденсации анионов в достаточно «жидких» расплавах купратов и вязких боратных системах, просматривается генетическая связь между этими группами соединений, по крайней мере – в формировании купратоборатных полианионов. Вместе с тем, эмпирические данные по этим кристаллам в большинстве своем фрагментарны и, несмотря на обилие экспериментальных результатов, до сих пор не ясен ряд ключевых моментов, связанных с механизмом их образования.

Реальные же успехи в получении любых функциональных кристаллов зависят от степени изученности условий образования, от воспроизводимости их свойств, а вовлечение в сферу практического использования – от доступности методов выращивания. Следовательно, на этом пути всестороннее изучение фазообразования в сложных системах является приоритетной задачей. Все это подчеркивает рациональность комплексного подхода при изучении процессов кристаллизации и для создания более адекватных представлений о кристаллогенезисе минеральных индивидов в природных системах, основанного на сопоставлении экспериментальных данных по синтезу кристаллов с результатами полевых наблюдений, непосредственно касающихся генезиса их прототипов.

В общем плане, актуальность темы определяется необходимостью накопления и анализа физико-химических и кристаллохимических данных по подобным сложным системам. Поэтому системное исследование условий кристаллизации многокомпонентных расплавов является востребованной, но трудоемкой междисциплинарной задачей в области кристаллографии, минералогии, физики и химии неорганических материалов, физики твердого тела и др.

Основная цель работы – выявление общих закономерностей кристаллогенезиса в сложных расплавах с конденсированными анионами как прогностической основы поиска новых функциональных кристаллических материалов и оценки генетической связи с их природными прототипами и структурными аналогами. В этих рамках решались следующие задачи:

- разработка и совершенствование методов исследования процессов кристаллизации в высокотемпературных многокомпонентных расплавах при высокостабильных тепловых параметрах;
- комплексное экспериментальное изучение фазообразования в сложных системах на основе купратов, боратов и других инкогнгруэнтно плавящихся соединений, а также условий роста, состава, кристаллохимических особенностей, морфологии и свойств кристаллических фаз в различных условиях;
- оптимизация режима выращивания новых и мало изученных кристаллов;
- установление корреляций между условиями кристаллизации, составом, структурой и свойствами синтезированных соединений и их природных аналогов.

Объекты исследования: Четырех-, пяти- и шестикомпонентные растворы-расплавы на основе купратов, боратов, фосфатов, ванадатов. В семействе купратов и родственных им по кристаллохимическим признакам инконгруэнтно плавящихся соединений основное внимание акцентировалось на медьсодержащих высокотемпературных сверхпроводниках (ВТСП) типа 123, 2212, несоразмерных фазах, природных оксокупратах, щелочноземельных купратоборатах и слоистых кальциевых ванадатах. Из боратов это, прежде всего, обширная группа р.з. представителей с общей формулой $RM_3(BO_3)_4$, где R – Y и лантаноиды, а M – Al, Ga, Cr, со структурой хантита. Также в число изучаемых кристаллических материалов входил и титанил-фосфат калия (КТР) в связи с выяснением влияния минерализаторов на его морфологические особенности при кристаллизации из вязких растворов-расплавов.

Защищаемые положения:

- Управляемая кристаллизация (выращивание монокристаллов) из многокомпонентных расплавов купратов с заданными составами и свойствами обеспечивается специально разработанными методическими приемами.
- Прецизионные исследования условий роста ортоборатов структурных прототипов минерала хантита реализовались в получении монокристаллов $(Er^{3+}, Yb^{3+}):RAl_3(BO_3)_4$ (R -Y, Gd), применяемых в высокоэффективных компактных твердотельных лазерах для медицины и телекоммуникаций ИК диапазона.
- Исследование фазообразования в зависимости от природы растворителя и его концентрации обеспечило выращивание кристаллов купратоборатов, метагерманата меди, слоистых кальциевых ванадатов, КТР с легирующими примесями.
- Выявленные закономерности фазообразования в сложных системах на основе купратов, боратов, ванадатов и других классов соединений могут служить базовыми прогностическими критериями для поиска новых кристаллических материалов, а выявленные у этих соединений структурные признаки позволяют установить генетическую связь между отдельными группами природных и синтетических соединений.

Научная новизна представленных на защиту результатов исследования:

- Разработаны и реализованы оригинальные методы «расплавленного пояса» и «декантации раствора-расплава» для воспроизводимого выращивания кристаллов ВТСП с ожидаемыми свойствами. Оптимизированы прецизионные технологические

приемы выращивания на «точечных» затравках в автоматическом режиме монокристаллов (Er,Yb):RAB ($R=Y,Gd$) оптического качества с заданными концентрациями активаторов.

- Систематически исследованы закономерности кристаллизации, состав, кристаллохимические особенности, морфология и свойства ВТСП типа 123 - $YBa_2Cu_3O_{7-y}$, 2212 - $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$, несоразмерных фаз $[M_2Cu_2O_3]_m[CuO_2]_n$ ($M = Sr, Ca, m/n=7/10$), метагерманата меди $CuGeO_3$, купратобората $SrCu_2(BO_3)_2$ и слоистых кальциевых ванадатов CaV_3O_7 и CaV_4O_9 . Выявлено несколько рядов твердых растворов фазы 2212 в системе (Bi,Pb)-Sr-(Ca,Y,Ln)-(Cu,Al)-O, в пределах которых монотонно меняется состав, кристаллографические параметры и физические свойства.
- Предложена рациональная схема выделения близких по кристаллохимическим особенностям групп в природных и синтетических системах, открывающая дополнительные возможности интерпретации экспериментальных данных и оценки ориентиров для поиска новых соединений, а также эффективные методы их получения.
- Используя разработанные методики и кристаллохимический алгоритм «конструирования» купратов, оптимизированы условия получения монокристаллов со сверхпроводящими свойствами.
- Изучены условия воспроизводимого выращивания кристаллов $(Pr,Y)Al_3(BO_3)_4$, $(Tm,Y)Al_3(BO_3)_4$, $(Yb,Y)Al_3(BO_3)_4$, $(Er,Yb,Y)Al_3(BO_3)_4$ (YAB), $(Er,Yb,Gd)Al_3(BO_3)_4$ (ГАБ), $NdAl_3(BO_3)_4$ (NAB), $Y(Ga,Al)_3(BO_3)_4$, и $(Nd,Y)(Ga,Al)_3(BO_3)_4$ из многокомпонентных молибдатных растворов-расплавов, экспериментально установлено пороговое вхождение галлия в кристаллы р.з.-алюминий-галлиевых боратов в этих системах, а также выявлена корреляция между условиями кристаллизации, составом и морфологическими особенностями твердых растворов.

Практическое значение:

- В результате системного исследования процессов высокотемпературной раствор-расплавной кристаллизации созданы основы лабораторной технологии выращивания монокристаллов с регламентированным составом, структурой и свойствами - элементной базы нового поколения современных оптических систем. В частности, в сотрудничестве с кафедрой лазерной техники и технологии Белорусского национального технического университета убедительно продемонстрировано, что полученные в рамках данной работы

кристаллы (Er,Yb):RAB ($R=Y,Gd$) обладают рекордными параметрами для генерации лазерного излучения в области 1.5 мкм, эффективность генерации и выходная мощность которых значительно выше по сравнению с известными материалами. Благодаря использованию диодной накачки применение этого кристалла в медицинских установках вместо традиционного эрбий-иттербиевого фосфатного стекла позволяет уменьшить их габариты и энергопотребление, снизить стоимость конечного серийного продукта.

- Полученные в ходе работы монокристаллы типа 123 - $(R)(Ca+x)_2(Cu+y)_3O_7$ ($x=Ln, y=Al, Fe, Zn$), 2212 - $(Bi,Pb)_2(Sr,Ca)_2(Ca,Y,Ln)(Cu,Al)_2O_{8+y}$, несоизмерных фаз $[M_2Cu_2O_3]_m[CuO_2]_n$, $CuGeO_3$, $SrCu_2(BO_3)_2$ и CaV_3O_7 и CaV_4O_9 стали основой для изучения сверхпроводящих и магнитных свойств совместно с рядом российских научно-исследовательских институтов и вузов, а также зарубежных научных центров - Институтом физики полупроводников, Вильнюс, Литва, Институтом физики Польской национальной академии наук, Варшава, Польша, Институтом материаловедения, г. Нант, Франция и др.
- Выполненные исследования с привлечением средств по конкурсным грантам по этой тематике укрепили экспериментальную базу лаборатории кристаллографии и роста кристаллов кафедры кристаллографии и кристаллохимии МГУ.
- Материалы диссертации используются в многосеместровом учебном курсе «Рост и морфология кристаллов» для студентов кафедры кристаллографии и кристаллохимии геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова и нашли отражение в учебных пособиях «Выращивание монокристаллов и моделирование процессов минералообразования», изд. МГУ, М, 2005, 103 с. (соавторы - Н.И. Леонюк, В.И. Лютин) и «Зарождение, рост и морфология кристаллов», изд. МАКС Прес, М, 2010, 143 с. (соавторы – Н.И. Леонюк, Е.В. Копорулина, Е.А. Волкова).

Достоверность результатов подтверждается экспериментальными данными, полученными с использованием комплекса дополняющих друг друга современных физико-химических методов. Суммарно проведено свыше 1000 опытов по высокотемпературной кристаллизации продолжительностью каждого от нескольких часов до 50 суток в зависимости от специфики исследуемой системы и требований к однородности и размерам выращиваемых кристаллов. Самые длительные циклы были связаны с выращиванием на затравках из вязких растворов-расплавов монокристаллов р.з.-алюминиевых боратов оптического качества для лазерных экспериментов.

Использовались современные приемы характеристики кристаллических фаз, такие как оптическая и электронная микроскопия, рентгенофазовый, микронзондовый анализ и др. Предлагаемые методы и подходы по техническому обеспечению соответствуют современному мировому уровню экспериментальных исследований вещества.

Апробация работы. Основные материалы диссертации в период с 1993 по 2012 гг. доложены на различного уровня национальных и международных конференциях, в том числе: International Conferences on Crystal Growth: ICCG-12 (Jerusalem, Israel, 1998); ICCG-13 (Kyoto, Japan, 2001); ICCG-14 (Grenoble, France, 2004); ICCG-15 (Salt Lake City, USA, 2007); ICCG-16 (Beijing, China, 2010); ICCG-17 (Warsaw, Poland, 2013); Национальные конференции по росту кристаллов НКПК-2002, НКПК-2006, НКПК-2010; The Congresses and General Assemblies of the International Union of Crystallography: XVIII (Glasgow, Scotland, UK, 1999); XX (Florence, Italy, 2005); European Crystallographic Meetings: ECM-17 (Lisboa, Portugal, 1997); ECM-18 (Prague, Czech Republic, 1998); ECM-19 (Nancy, France, 2000); American Conferences on Crystal growth and Epitaxy: ACCGE-15, (Keystone, 2003); ACCGE-14, (Seattle, Washington, 2002); ACCGE-13 (Vermont, 2001); ACCGE-12 (Vail, Colorado, 2000); ACCGE-11 (Tucson, Arizona, 1999); Международные конференции «Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение», Александров, Россия: V – 2001 и VI – 2003; Конференции стран СНГ по росту кристаллов “Crystal Materials”, Харьков, Украина: ICCM’2007, ICCM’2010 и ICCM’2012; International Conferences “Laser Optics”, С.-Петербург, Россия: 2006, 2008 и 2010; 5th International Symposium on Laser, Scintillator and Non Linear Optical Materials - ISLNOM-5 (Pisa, Italy, 2009).

Публикации. Результаты исследований, представленных в диссертации, отражены в 98 полноформатных статьях, опубликованных в рецензируемых национальных и международных научных журналах, и 155 тезисах докладов на разного уровня научных конференциях, а также в отчетах по проектам РФФИ, INTAS, CRDF, ISF, Президента РФ, ФЦП «Интеграция», «Университеты России», ГНТП РФ «Сверхпроводимость», МНП-МГУ-2005.

Структура и объем диссертации. Работа состоит из введения, шести глав, выводов, списка цитированной литературы из 703 наименований и приложения. Она изложена на 348 страницах, включая 62 таблицы и 227 рисунков.

Исследования выполнены на кафедре кристаллографии и кристаллохимии геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова в рамках госбюджетной тематики фундаментального профиля по приоритетному направлению IV – Синтез

кристаллов с уникальными свойствами; кристаллохимия (геолого-минералогические науки – 04.00.00):

- 1996-2000 гг. - «Исследование процессов роста тугоплавких монокристаллов» (№ государственной регистрации - 01.960.0 09513);
- 2001-2005 гг. - «Исследование процессов кристаллообразования и разработка новых методик синтеза и выращивания монокристаллов из растворов и расплавов» (№ государственной регистрации - 01.200.1 13413);
- 2006-2010 гг. - «Кристаллогенезис в многокомпонентных системах» (№ государственной регистрации - 0120.0600033);
- 2011-н/вр. - «Кристаллогенезис в высокотемпературных растворах и расплавах» (№ государственной регистрации – 0120115836).

На разных этапах работа поддерживалась грантами: РФФИ - 00-05-65350-а, 04-05-64709-а, 04-05-39001_гфен, 05-05-39003_гфен, 05-05-08021_офи, 06-05-08103_офи, 07-05-00680-а, 08-05-12038_офи, 08-05-90010_бел, 08-05-92200_гфен, 12-05-00912-а, 12-05-90010_бел, 13-05-90450_укр.; Президента РФ - №№ МК-1430.2003.05 и МК-2794.2005.5; НТП-МГУ - № 2005-15; ФЦП «Интеграция» - № 211/3.1-2001; «Университеты России» - № 5451 (1997-02); ГНТП РФ «Сверхпроводимость», № 94/034 (1994-97); INTAS - №№ 97-0515 и 97-1371; CRDF - № RUC2-2627-MO-04; ISF - № NCA000/NCA300; «Соросовский студент» (1995,1996); «Соросовский аспирант» (1996, 1997, 1998). Работы по выращиванию монокристаллов ВТСП отмечены премиями Европейской академии для молодых ученых (1998) и Международного Союза Кристаллографов для молодых исследователей «За значительные достижения в области роста кристаллов» (1998). Исследования по кристаллам (Er^{3+} , Yb^{3+}): $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ удостоены Международной организацией роста кристаллов (IOCG) Премии Шибера «За выдающиеся публикации молодых ученых в области роста кристаллов» (2010).

Личный вклад соискателя. В основу диссертации положены результаты работы, выполненной с 1993 по 2013 год самим автором или совместно с коллегами из лаборатории кристаллографии и роста кристаллов кафедры кристаллографии и кристаллохимии геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, а также студентами, защитившими под его руководством дипломные и бакалаврские работы. Часть исследований проведена соискателем в Институте материаловедения в г. Нант, Франция. Ряд данных по характеристике кристаллов получено в сотрудничестве с Научно-исследовательским институтом оптических материалов и технологий, а также

кафедрой лазерной техники и технологии БНТУ, Минск, Беларусь, Департаментом химии Университета Пармы, Италия, Институтом кристаллических материалов Шаньдунского университета, Цзинань, КНР, Институтом физики полупроводников, Вильнюс, Литва, Институтом физики Польской национальной академии наук, Варшава, Польша.

Автор выражает благодарность доктору химических наук, профессору Николаю Ивановичу Леонюку за многочисленные научные консультации и практические советы при выполнении и написании работы, инженеру Жилиевой Анне Ивановне за постоянную помощь в оформлении работы, академику В.С. Урусову, доцентам Е.В. Копорулиной и Е.А. Волковой за помощь в исследованиях, а также всем сотрудникам и студентам кафедры за поддержку и оказанную в процессе работы над диссертацией помощь. Автор признателен руководству Минералогического музея РАН им. А.Е. Ферсмана за предоставление для исследования образцов природных купратов и выражает особую благодарность его директору профессору В.К. Гаранину за ценные советы и консультации. Исследование ряда полученных кристаллов выполнено в сотрудничестве с зарубежными коллегами - проф. Н.В. Кулешовым и его коллективом (БНТУ, Минск, Белоруссия), проф. Г.-Ю. Бабонасом (Институт физики полупроводников, Вильнюс, Литва), проф. Р. Шымчак (Институт физики, ПАН, Варшава, Польша), докторами Г. Бочелли и Э. Кавалли (Университет г. Парма, Италия), доктором Э. Жано (Институт материалов, Нант, Франция), которым автор выражает искреннюю признательность.

Глава 1. КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ БОРАТЫ, КУПРАТЫ И ДРУГИЕ МАТЕРИАЛЫ С ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ (аналитический обзор)

1.1. КУПРАТЫ

Основные типы Cu-содержащих высокотемпературных сверхпроводников

После открытия явления высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП) реальные успехи в познании природы этого феномена зависели от воспроизводимости свойств сверхпроводящих материалов, а вовлечение в сферу практического использования, как отмечалось во введении, от доступности технологических приемов их изготовления. Создание же на их основе электронных устройств предполагает оптимизацию состава, всестороннее изучение условий кристаллизации, структуры и сверхпроводящих характеристик.

Двухвалентная медь входит в состав множества кислородсодержащих анионов и полианионов кристаллических структур [1], которое встречается у других элементов, в частности, у кремния [2]. Ряд соединений меди выделяется своими необычными физическими характеристиками. Примерами могут служить две широко известные системы на основе оксида меди: с иттрием и барием - $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ и с висмутом, стронцием и кальцием - $Bi_2Sr_2CaCu_2O_y$. Несомненно, основным их свойством, которому посвящено большинство исследований, является высокотемпературная сверхпроводимость. Соединение $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ было одним из первых, на котором обнаружили явление ВТСП. Распространенное название этого структурного типа (123) соответствует стехиометрическим коэффициентам Y, Ba и Cu в химической формуле $YBa_2Cu_3O_{7-y}$, так же как и для другого - 2212 ($Bi_2Sr_2CaCu_2O_y$) [3]. В 1989 году впервые был описан еще один представитель - структурный тип «несоразмерной фазы» $[M_2Cu_2O_3]_m[CuO_2]_n$ (M - Bi, Sr), полученной как сопутствующей фазы при кристаллизации Bi-2212 [4]. Однако интерес к кристаллам $[M_2Cu_2O_3]_m[CuO_2]_n$ ($m=5, 7, n=7, 10$ соответственно) возник только в 1996 году, когда у них также была обнаружена высокотемпературная сверхпроводимость, экспериментально подтвердившая теоретические предсказания, сделанные несколькими годами раньше.

В системе Bi-Sr-Ca-Cu-O соединения со структурным типом 2212 являются более легкоплавкими по сравнению с несоизмерными фазами $[M_2Cu_2O_3]_m[CuO_2]_n$, однако они были открыты раньше и долгое время оставались самыми популярными высокотемпературными сверхпроводниками в висмутсодержащей системе. Предполагалось, что довольно быстро можно будет использовать такие материалы для изготовления сверхпроводящих устройств, антенн, резонаторов, трансформаторов, обмоток соленоидов. Особенно перспективными для практических целей казались керамические образцы, из которых реальным казалось изготовление проволок, а также коротких дипольных антенн. Температура сверхпроводящего перехода в 2212 изменяется в зависимости от концентрации свободных носителей заряда, т.е. от плотности дырок в плоскости Cu-O их кристаллической структуры [5]. Их плотность в свою очередь меняется в зависимости от легирования иттрием и от изменения кислородного содержания при замене Bi на Pb. Для фаз 2212 (а также еще одного соединения в этой системе – 2223) плотность дырок практически одинакова и выше, чем в сверхпроводниках типа Y-123. Купрат же со стехиометрией 2201 обладает металлическими свойствами, но не более того.

Фазовые соотношения в системах CuO-BaO-Y₂O₃ и Bi₂O₃-SrO-CaO-CuO

Сложность построения изо- и политермических разрезов в системе Y₂O₃-BaO-CuO связана с переменным значением количества кислорода, зависящего от атмосферы и кинетики кристаллизации. Фазовые соотношения в системе изучались многими авторами. Во всех работах достоверно установлено образование двух тройных оксидов - YBa₂Cu₃O_{6.5} [6-8] и Y₂BaCuO₅ [9]. Относительно других соединений литературные сведения крайне противоречивы. Например, в ряде публикаций упоминались следующие фазы: YBa₃Cu₂O_{6.5} [10], YBa₄Cu₂O_{7.5} [11], YBa₂CuO_{4.5} [12], Y₂BaCu₃O₇ [13], YBa₂Cu₄O₈ [14], YBa₈Cu₅O_{14.5} [15], YBa₅Cu₂O_x, Y₂Ba₅Cu₃O_x [16], YBa₃Cu₆O_x [17], YBaCu₂O_x - метастабильная [18], YBa₄Cu₃O_x - метастабильная [16].

Согласно наиболее распространенной диаграмме фазовых соотношений в системе Y₂O₃-BaO-CuO в открытой системе при 900-959°C [19] (рис.1.1), соединение YBa₂Cu₃O_{6.5} находится в равновесии с BaCuO₂, CuO, Y₂BaCuO₅, а YBa₃Cu₂O_{6.5} - с BaCuO₂, Ba₂CuO₃, Y₂BaCuO₅, BaY₂O₄ и Ba₃Y₄O₉. В работах [20,21] рассматривался характер плавления YBa₂Cu₃O_y и схема его разложения: $2YBa_2Cu_3O_{7-y} \rightarrow Y_2BaCuO_5 + 5CuO + 3BaO + (0.5-y)O_2$.

В публикациях представлены разнообразные данные, связанные с определением температуры плавления тройных оксидов на воздухе. Так для фазы типа 123 приводятся противоречивые значения: 925°C [22], 970°C [12], 990°C [23], 993°C [24], 1000°C [21], 1015°C [25], 1270°C [20], 1030°C [21]. По данным [21], при избытке CuO температура разложения фазы типа 123 понижается на 60°C.

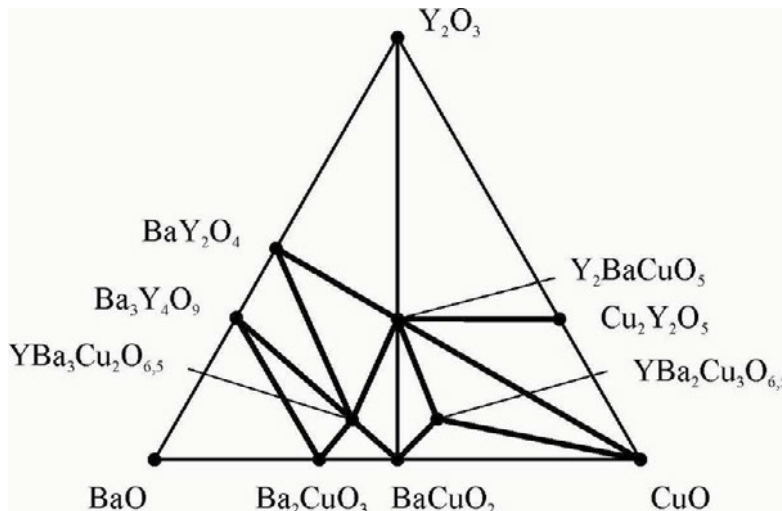


Рис.1.1. Фазовые соотношения в системе CuO-BaO-Y₂O₃ на воздухе при 950°C [19].

Самая низкая температура плавления для тройной эвтектики в сечении YBa₂Cu₃O_{7-x}-BaCuO₂-CuO системы CuO-BaO-Y₂O₃ составляет 895±10°C [26]. Ее значение близко к температуре плавления эвтектического состава e₂ (3% YO_{1.5}-30% BaO-67% CuO [27]) и соответствует 920°C, Ba:Cu=3:7 [28]. Для различных элементов диаграммы составов возможны равновесные состояния (рис.1.2, табл.1.1) [19].

Изоморфные замещения меди цинком в соединениях типа Y-123 отрицательно влияют на их сверхпроводящие свойства [29], в то время как Ca в позициях Ba и Y способствует повышению температуры сверхпроводящего перехода [30], но в то же время механизм совместного легирования цинком и кальцием не совсем ясен.

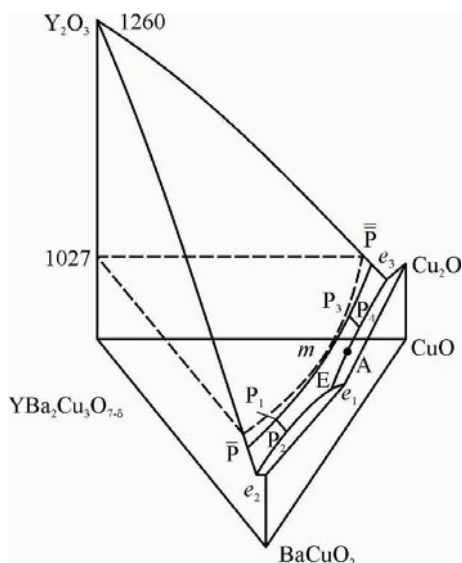


Рис.1.2. Пространственная модель поверхности ликвидуса в системе CuO-BaCuO₂-YBa₂Cu₃O_{6.5} [19].

Таблица 1.1. Равновесные состояния для различных полей кристаллизации для рис.1.2.

Точки	E	$L \Leftrightarrow BaCuO_2 + YBa_2Cu_3O_{7-\delta} + CuO$
	P ₁	$L + Y_2O_3 \Leftrightarrow Y_2BaCuO_5 + YBa_2Cu_3O_{7-y}$
	P ₂	$L + Y_2BaCuO_5 \Leftrightarrow BaCuO_2 + YBa_2Cu_3O_{7-y}$
	P ₃	$L + Y_2O_3 \Leftrightarrow Y_2Cu_2O_5 + YBa_2Cu_3O_{7-y}$
	P ₄	$L + Y_2BaCuO_5 \Leftrightarrow CuO + YBa_2Cu_3O_{7-y}$
Линии	e ₁ E	$L \Leftrightarrow BaCuO_2 + CuO$
	e ₂ P ₂	$L \Leftrightarrow BaCuO_2 + Y_2BaCuO_5$
	$\bar{p}P_1$	$L \Leftrightarrow Y_2O_3 + Y_2BaCuO_5$
	P ₁ P ₂	$L \Leftrightarrow Y_2BaCuO_5 + YBa_2Cu_3O_{7-y}$
	P ₂ E	$L \Leftrightarrow BaCuO_2 + YBa_2Cu_3O_{7-y}$
	P ₄ E	$L \Leftrightarrow CuO + YBa_2Cu_3O_{7-y}$
	e ₃ P ₄	$L \Leftrightarrow CuO + Y_2Cu_2O_5$
	$\bar{p}P_3$	$L \Leftrightarrow Y_2O_3 - Y_2Cu_2O_5$
	P ₃ P ₄	$L \Leftrightarrow Y_2Cu_2O_5 + YBa_2Cu_3O_{7-y}$
	Поля	Y ₂ O ₃ pP ₁ P ₃ pY ₂ O ₃
e ₁ EP ₂ e ₂ BaCuO ₂ e ₁		$L \Leftrightarrow BaCuO_2$
e ₂ pP ₁ P ₂ e ₂		$L \Leftrightarrow Y_2BaCuO_5$
P ₁ P ₂ EP ₄ P ₃ P ₁		$L \Leftrightarrow YBa_2Cu_3O_{7-y}$

Изучение многокомпонентной системы Bi-Sr-Ca-Cu-O также оказалось не тривиальным из-за ее сложности. Поскольку двойные или тройные диаграммы (при отсутствии одного или двух компонентов) практически не давали представления о процессах, происходящих в полной системе, исследования проводились по «трехкомпонентной схеме» при фиксированной концентрации одного из четырех оксидов. Большое значение имела и максимальная температура, до которой разогревалась исходная шихта. Она составляла, как правило, 800 или 1000°C, т.е. была достаточной для проведения как твердофазного синтеза, так и для выращивания монокристаллов из расплава методом охлаждения.

Первая диаграмма состояния была опубликована уже менее чем через полгода после открытия ВТСП в Bi-купрате, в мае 1988 г. [31]. При заданном соотношении Bi и Cu были изучены разные соотношения Ca/Sr и отмечено, что увеличение количества Ca положительно влияет на сверхпроводящие свойства.

В системе $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{-CaCuO}_2$ выделены три политипа - 2201, 2212 и 2223, различающихся количеством Cu-O плоскостей в их структурах, однако монофазных образцов получено не было. Слоистый характер их структур и связанная с этим высокая интенсивность отражений от базальных плоскостей позволили оценить относительное содержание этих фаз по соотношению интенсивностей 100 % пиков $2\Theta = 22.0, 23.1, 24.0^\circ$, соответственно, для 2201, 2212 и 2223 (при использовании Cu-излучения). При этом изучались образцы с 2-мя (2201+2212) и с 4-мя (2212+2223+ CaCuO_2 +CuO) фазами.

Согласно [32], кислород играет значительно меньшую роль в висмутовых ВТСП-купратах, для которых, однако, также характерны кислородно-дефицитные сверхпроводящие фазы.

В дальнейшем, помимо уточнения диаграмм состояния, в которых формируются фазы 2212 номинального состава, исследовались образцы, легированные Pb, Cd, Ag, что позволило получить достаточно разрозненные, но чрезвычайно важные данные. Так, по результатам дифференциально-термического анализа (ДТА) в случае свинца кривые нагревания/охлаждения фазы 2212 содержат расщепляющиеся пики, свидетельствующие о неоднородности материала [33]. Примесь Cd не приводила к образованию новых фаз, но температура сверхпроводящего перехода (T_c) увеличивалась на 6-8 К по сравнению с нелегированными [34], а в обогащенном висмутом расплаве может раствориться до 10 мол.% Ag [35].

Исследование фазовых соотношений в системе Bi-Sr-Ca-Cu-O с фиксированным отношением Sr:Ca = 2:1 и температурах 850, 855, 860°C показало, что при закалке фаза 2212 не образуется (рис.1.3) [36].

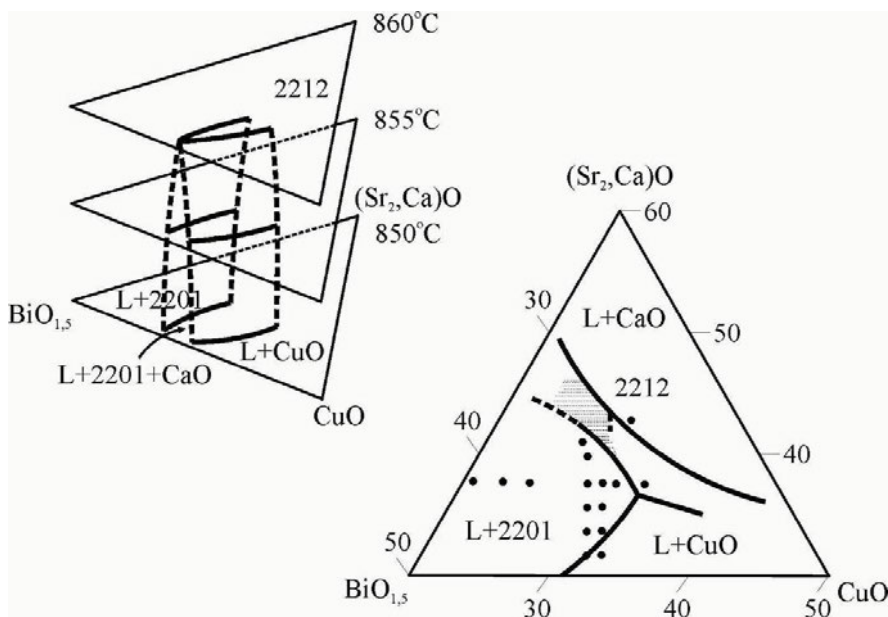


Рис.1.3. Изотермические сечения и первичные фазы в системе $\text{BiO}_{1.5}\text{-CuO-}(\text{Sr},\text{Ca})\text{O}$ при $\text{Sr}/\text{Ca}=2$ [36].

Установлены лишь сочетания 2201+L, CuO+L, CuO+2201+L, L+(M₁₄Cu₂₄O₄₁), L+CuO+2201+(M₁₄Cu₂₄O₄₁) и L+CaO (L – расплав). Авторами [37], изучавшими составы от Bi_{2.06}Sr_{2.09}Ca_{0.83}Cu_{2.01}O_y до Bi_{2.09}Sr_{1.13}Ca_{1.79}Cu_{1.99}O_y при 800°C, обнаружена медь-дефицитная фаза, подобная [M₂Cu₂O₃]_m[CuO₂]_n с m/n=7/10 и сделан вывод о том, что область твердых растворов при получении керамических образцов медленно уменьшается с возрастанием температуры. Большинство их образуется между Sr и Ca, в то время как замещений Sr и Ca на Bi не наблюдалось.

В висмут-содержащей системе с Sr:Ca=1:1 и Sr:Ca=2:1 при максимальном нагреве до 1000°C после охлаждения раствора-расплава до 400°C фиксировались фазы 2201, 2212, купраты со структурными типами CaCuO₂ (структура «бесконечного слоя») и Ca₂CuO₃, а также монокристаллы CuO - при повышенных содержаниях оксида двухвалентной меди в расплаве [38] (рис.1.4). Принципиальным в этом случае было доказательство существования изоструктурных фаз типа 2212 с разным химическим составом и коррелирующим с ним параметрами элементарной ячейки. Для признанного оптимальным при выращивании монокристаллов 2212 расплава состава 4334 сопутствующая фаза [M₂Cu₂O₃]_m[CuO₂]_n с m/n=7/10, или как ее тогда называли 14-24-41 (M₁₄Cu₂₄O₄₁) была получена только при перегреве исходной шихты выше 1000°C.

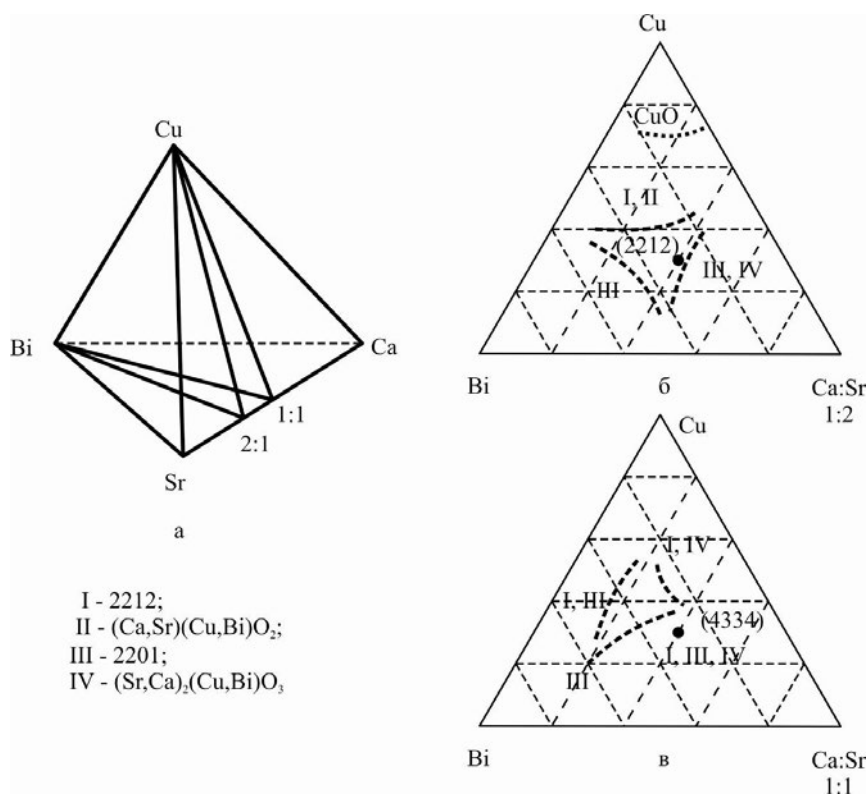


Рис.1.4. Схемы фазовых соотношений в системе оксидов Bi-Sr/Ca-Cu:
а - изученные сечения псевдочетверной системы; б - сечение с Sr/Ca=2:1; в - сечение с Sr/Ca=1/1 [38].

Важное дополнение к двойной диаграмме состояния системы $\text{Bi}_2(\text{Sr,Ca})\text{CuO}_4 - (\text{Sr,Ca})\text{CuO}_2$ сделано авторами [39], позволившее заключить, что: (1) эвтектика наблюдается в системе при 800°C ; (2) фазы 2201 и 2212 стабильны при температуре около 660°C ; (3) фаза 2201 не образуется выше 800°C (это противоречило данным работы [38], но было подтверждено позже в [40]); (4) соединение 2212 плавится инконгруэнтно выше 900°C .

При сопоставлении данных разных работ некоторые утверждения могут показаться спорными, однако они подчеркивают сложность системы и, в частности, возможность существования и других тугоплавких фаз, например, изоструктурной 2212, хотя в дальнейших экспериментах она не была зафиксирована.

Кроме соединений с несоразмерным типом структуры, в висмутсодержащих купратных системах обнаружены и другие: Ca_2PbO_4 (в системах со свинцом, чаще всего - в стеклах) [41]; Bi_2CuO_4 [42]; $(\text{Ca,Sr})_2\text{CuO}_3$, Ca_2CuO_3 [43, 44]; $(\text{Ca,Sr})\text{CuO}_2$ [44]; CuO [43, 44]; оптически изотропная «желтая фаза», для которой по данным работы [43] имеет состав $\text{Bi}_{1.22}\text{Sr}_{1.95}\text{Ca}_{1.02}\text{Cu}_{0.10}\text{Al}_3\text{O}_{9.4}$, а в других публикациях она фигурирует как $(\text{Bi,Sr,Ca})\text{Al}_2\text{O}_5$ [44]; алюминаты $(\text{Bi,Sr,Ca})_2\text{Al}_2\text{O}_5$, SrAl_2O_4 и $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ [44]; «красная фаза» [43] (вероятно, это Cu_2O); $\text{Bi}_4\text{Sr}_{1.45}\text{Ca}_{2.31}\text{Cu}_{0.37}\text{O}_{10.13}$ с параметрами элементарной ячейки $a=21.61(2)$, $b=4.40(1)$, $c=12.97(6)$, $\beta=103.2^\circ$ [43] (по-видимому, изоструктурная фаза $\text{Bi}_2\text{SrCaO}_5$, у которой $a=21.87$, $b=4.385$, $c=13.02$, $\beta=103.04^\circ$, $C2/m$); $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaO}_7$ с $a=11.108(1)$, $b=5.9847(1)$, $c=19.838(3)$, $\beta=101.5^\circ$ [45]; Sr_2CuO_3 (структурный тип Ca_2CuO_3); игольчатые частицы до 1.5 мм длиной и диаметром 100 μm обнаружены в керамике 2212 при 880°C , хотя по мнению авторов работы [46] они не содержат фазу 2212; с повышением максимальной температуры до $1150-1200^\circ\text{C}$ при выращивании вискеро́в зафиксированы: сложный оксид $\text{Bi}_2(\text{Sr,Ca})\text{O}_4$ [47], фаза леддерного типа $(\text{Sr,Ca})_3\text{Cu}_5\text{O}_8$ [48] и моноклинный висмутат $\text{Ca}_{0.2}\text{Bi}_{0.8}\text{O}_{1.5}$ с $a=12.843$, $b=21.644$; $c=4.362$; $\beta=102.5^\circ$ [44].

Из анализа приведенных выше данных следует: при максимальных температурах, не превышающих 1000°C , в системе Bi-Sr-Ca-Cu-O формируются три основные Bi -содержащие фазы со структурными типами 2201, 2212 и 2223 (последняя образуется только под давлением кислорода и идентифицируется по нескольким отражениям на рентгеновской порошкограмме [43]; все образцы, как правило, многофазны, при этом число фаз увеличивается с добавлением Pb ; (4) введение Cd не способствует образованию новых фаз, но повышает T_c ; при плавлении 2212 образуются $(\text{Sr,Ca})\text{CuO}_2$, $(\text{Ca,Sr})_2\text{CuO}_3$, $(\text{Sr,Ca})\text{O}$; «побочная» фаза $[\text{M}_2\text{Cu}_2\text{O}_3]_m[\text{CuO}_2]_n$ устойчива в

перегретых выше 1000°C расплавах, которая при твердофазном синтезе образуется в случае дефицита меди в системе.

Для несоизмерных фаз $[M_2Cu_2O_3]_m[CuO_2]_n$ доминирующей является система SrO-CuO (рис.1.5), которая интенсивно исследовалась с 1988 года, т.е. сразу после открытия явления ВТСП в фазах типа Bi-2212, в связи с тем, что среди промежуточных соединений, сокристаллизующихся с фазой 2212 могли оказаться купраты стронция. Кроме известных задолго до 1988 года двух купратов стронция - Sr_2CuO_3 (пр.гр. *Immm*, $a=12.68$, $b=3.91$, $c=3.48$ А [49]) и $SrCuO_2$ (пр.гр. *Стст*, $a=3.56$, $b=16.32$, $c=3.92$ [50]), в литературе появились сведения еще о трех соединениях с близкими параметрами элементарной ячейки и сходным набором рефлексов на порошковых дифрактограммах - $SrCu_2O_3$ [51], $Sr_3Cu_5O_8$ [52,53] и $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$ [54]. Авторы исследования диаграммы состояния системы [55] предполагали, что все три купрата на самом деле представляют собой одно соединение, отвечающее формуле $Sr_3Cu_5O_8$. Кроме того, в работе [55] установлены температуры и характер плавления индивидуальных соединений: Sr_2CuO_3 и $SrCuO_2$ плавилась с разложением соответственно при 1245 и 1084°C, а $Sr_3Cu_5O_8$ при 980°C распалось по реакции $Sr_3Cu_5O_8 \Rightarrow 3SrCuO_2 + 2CuO$.

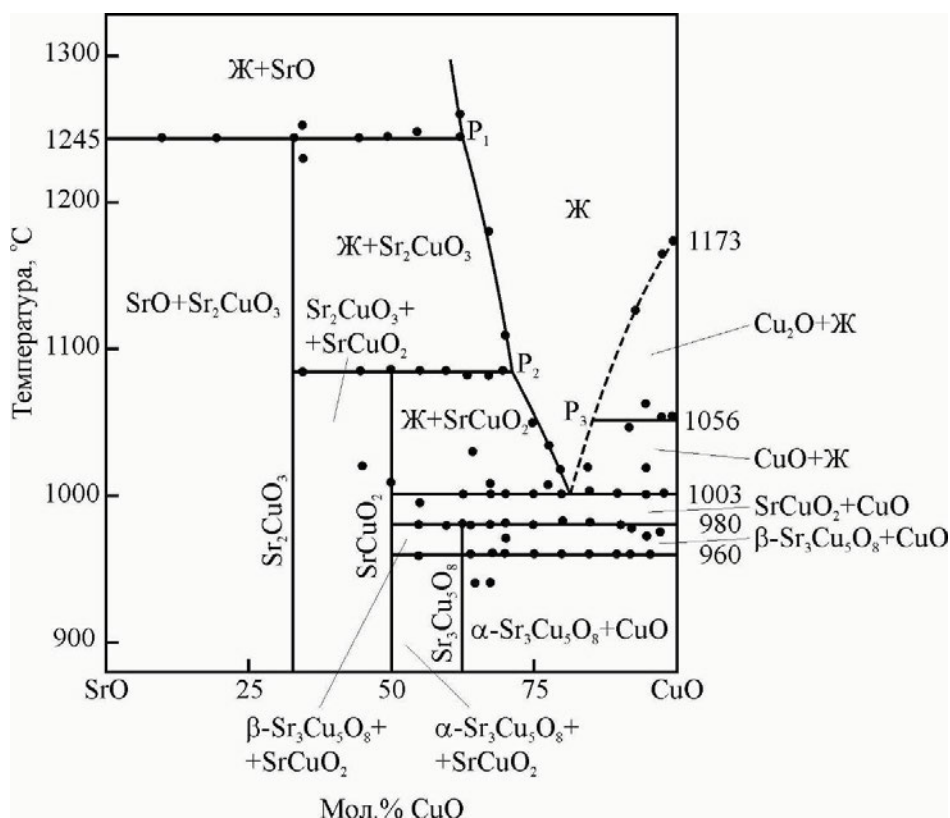


Рис.1.5. Диаграмма состояния системы SrO-CuO [55].

Было показано, что $\text{Sr}_3\text{Cu}_5\text{O}_8$ при 960°C претерпевает полиморфное превращение, однако установить, в чем оно заключается, как и стабилизировать высокотемпературную фазу авторам удалось. В работе приведены межплоскостные расстояние и относительные интенсивности рефлексов для низкотемпературной фазы с параметрами ромбической ячейки $a=3.956$, $b=13.399$ и $c=11.464$ Å.

В более поздних исследованиях [36,37] эту фазу стали называть $M_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ - «14-24-41» или даже «телефонный номер» - по-видимому, следуя широко известным работам [56,57].

Синтез высокотемпературных сверхпроводников

Общая характеристика методов

Получение керамических образцов по традиционной схеме твердофазного синтеза возможно для всех классов ВСП прежде всего благодаря своей простоте и температурам, не превышающим точку плавления или разложения для инконгруэнтно плавящихся соединений. Преимущество методики — ее простота, отсутствие тигля, из-за частичного растворения которого ухудшается качество кристаллов, отсутствие строгих требований к условиям процесса (варьирование в широких пределах таких параметров, как температура и продолжительность эксперимента), относительно невысокие температуры. Недостатки метода — его неуправляемость, низкие скорости роста из-за медленной диффузии в твердой фазе, малые размеры получаемых кристаллов (обычно до 500 мкм), трудности выделения их без повреждения из общей массы. Возможны два варианта использования метода твердофазного синтеза для получения поликристаллических образцов. Первый из них - прямой синтез при обжиге механической смеси оксидов или легко разлагающихся при нагревании солей, содержащих компоненты требуемой матрицы. Второй путь - отжиг закаленных расплавов (как стехиометричных, так и нестехиометричных по отношению к требуемой фазе) при определенных температурах в разных атмосферах. Во втором случае размер получаемых кристаллов несколько больше по сравнению с первым. Твердофазный синтез применим для всех исследуемых оксидных сверхпроводников.

Сходство структурных и химических характеристик определяет и особенности технологических решений при получении монокристаллов ВСП [58]: кристаллизация из стехиометрических и нестехиометрических расплавов (частичное плавление нестехиометрических составов, метод Бриджмена, зонная плавка, метод пьедестала, метод Чохральского), кристаллизация из раствора в расплаве (плавление

стехиометрической или нестехиометрической шихты в присутствии минерализатора), частичная рекристаллизация стекла, гидротермальный синтез, золь - гель метод. Отдельно следует отметить набор различных методик получения эпитаксиальных пленок ВТСП, здесь работают практически все приемы, используемые для «классического» эпитаксиального роста с учетом конкретных технологических возможностей.

Из-за инконгруэнтного характера плавления большинства ВТСП наиболее подходящим для выращивания монокристаллов является раствор-расплавный метод. В то же время отрицательное влияние примесей на сверхпроводящие характеристики (за исключением примеси свинца в Bi -системах) заставило искать растворитель среди наиболее легкоплавких соединений исследуемых систем. Таковыми оказались оксиды меди, висмута, купраты бария. При сравнительно невысоких температурах в этих случаях меньше вероятность загрязнения монокристаллов из-за частичного растворения материалов тиглей, что, наряду с высокой растворяющей способностью, объясняет предпочтительное использование эвтектических смесей в качестве растворителя. Для сложных систем также лучшим оказался метод кристаллизации из раствора в расплаве избыточных относительно стехиометрии выращиваемого соединения легкоплавких компонентов системы. В отличие от классического метода кристаллизации из раствора в расплаве легкоплавкого вещества, этот способ логичнее называть методом кристаллизации из собственных нестехиометрических расплавов.

Соединения типа 123

Среди примеров синтеза этих фаз можно отметить работу [59], где керамические образцы состава $Pt(Ba_{1-x}Sr_x)_2Cu_3O_{7-y}$ с $x = 0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3$ и 0.4 были изготовлены, используя стандартную технологию твердофазного синтеза. Также поликристаллический образец 123 синтезирован методом твердофазного синтеза в [60]. Температура сверхпроводящего перехода составила 90-92 К. Керамический образец, полученный по стандартной методике твердофазного синтеза является, как правило, многофазным, содержит фазы 211 и CuO на уровне от 2-10 об.% и большое количество двойниковых прослоек [61]. Кроме того, фиксируются примеси фаз $BaCuO_2$, 234 и 132 [62, 63]. Синтез всегда проводится в несколько стадий и в разнообразных температурных режимах, при различных выдержках, с промежуточной гомогенизацией. Из других методов получения керамических образцов можно назвать соосаждение из смеси растворов солей [64,65], $T_c=92-95K$.

Известны два приема синтеза керамик 123, позволяющие регулировать содержание и распределение фазы 211, влияющей на критическую плотность тока J_c в материале. Во первых, это метод закаливания, представляющий собой двухстадийный процесс [66,67]. Первоначально шихта нагревается до 1450°C, что приводит к тонкому, равномерному распределению частиц состава 211. На второй стадии, при нагреве до 1200°C, эти частицы служат центрами зарождения 211. Также используется метод плавления с добавлением 0.5 мас.% платины [68,69]. При нагреве до 1150°C частицы Pt равномерно распределяются в расплаве и также являются центрами кристаллизации 211. На качество и T_c образцов также влияет и скорость закаливания [70]. При закаливании в жидком азоте материал получается более упорядоченным с большим значением T_c , чем в случае высокоскоростного закаливания в специальной печи (5×10^4 К/сек).

При синтезе фаз 123 применялись достаточно сложные приемы, в результате которых получались поликристаллические слитки 123, как, например, это делали авторы [71], применяя температурный градиент 15°C/см в методе закалки (QMG) при получении поликристаллических образцов размером 20x1.5мм с $T_c=77$ К. Недостаток таких подходов - высокие температуры, что увеличивает взаимодействие с материалом тигля, и дороговизна (в случае использования Pt-контейнера). В работе [72] предлагалась модифицированная методика, обеспечивающая уменьшение размера частиц 211 и большую гомогенность их распределения: скорость нагрева $>10^5$ К/ч до 1030°C, выдержка 1ч, остывание до 970°C со скоростью 3К/ч и наконец – по 1К/мин.

Для получения поликристаллических образцов 123 часто применяется также бестигельный метод плавающей зоны с разными способами нагрева (TSFZ) [73-75]. Основной его недостаток - проникновение расплава в кристаллизирующийся стержень и его загрязнение. Поэтому стали использовать технику «двойного сканирования» [74], т.е. дважды «прогонять» стержень через горячую зону. При низком парциальном давлении кислорода (10^{-2} - 10^{-4} атм.) получают були до 6x12мм и 5x15мм с размером зерен до 1.5x1.5мм и $T_c=90$ -94К (после отжига в потоке кислорода при 500°C).

Наиболее перспективным расплавом-растворителем для Y-123 оказалась смесь хлоридов калия и натрия, как правило, эвтектическая смесь NaCl:KCl [76-78]. В этом случае кристаллы размером 4x3x2мм с $T_c=90$ К получены при отношении кристаллизующей фазы 123 к растворителю 5:1. Температура нагрева не превышала 1000°C. Использование обогащенного хлористым натрием растворителя, при отношении 123:растворитель = 4:1 и скорости охлаждения <1 С/час, дало возможность

получить поликристаллическую булю с максимальными размерами кристаллитов 5x5x2мм [79].

При использовании в качестве растворителя K_2CO_3 или KCl образовывались монокристаллы размером до 3x3x2мм [80], обладающие низкой T_c , что авторы связывали с вероятностью замещения атомов кислорода атомами хлора. Отрицательной стороной эксперимента являлась высокая вероятность загрязнения кристаллов алюминием из материала тигля, ввиду высокой температуры нагрева (до 1270-1330°C). Наибольшие успехи были достигнуты при выращивании монокристаллов 123 из нестехиометрического расплава, т.е. с избытком в растворе-расплаве одного или нескольких кристаллообразующих компонентов. В случае 123 растворителем служила эвтектическая смесь оксидов бария и меди: 28%BaO+72%CuO, концентрация которой составляла 75-94% от кристаллизующего вещества [76]. Кристаллизация осуществлялась в разных температурных режимах, при длительных выдержках, фиксированных температурах и в условиях больших температурных градиентов. Значительное количество кристаллов 123 с разнообразными примесями, полученных с применением этого метода, охарактеризовано в работе [81]. Их морфология и свойства существенно зависят от состава расплава [82]. Как правило, кристаллы, полученные из обогащенных медью расплавов, тонкопластинчатые и имеют большую площадь поверхности. Они характеризуются более низкой T_c и загрязнены материалом тигля.

Наиболее часто используемые материалы контейнера - Al_2O_3 , Pt, Au, Y_2O_3 , ThO_2 , SnO, MgO, ZrO_2 , HfO_2 , $Al_2Ti_2O_5$, Ir, Nb [83-86]. Во всех случаях наблюдалась коррозия тигля в процессе роста, что приводило к изменению состава и вязкости расплава и в свою очередь негативно влияло на условия кристаллизации 123. Такие тигли не выдерживали длительной эксплуатации, что затрудняло проводить в них эксперименты, связанные с малыми скоростями роста кристаллов 123. В этом смысле очень важен способ стабилизации продуктов коррозии на стенках тигля, предложенный в работе [85]. При кристаллизации 123 в алуновом тиглях применяли быстрое охлаждение расплава с 1020° до 1010°C со скоростью 1°C/ч, что вызывало выпадение устойчивой «желтой фазы» – и препятствовало дальнейшему разрушению контейнера. При этом снижалось содержание Al в расплаве и, следовательно, в фазе 123. Наиболее приемлемыми для получения качественных кристаллов считаются тигли из продуктов коррозии оксидов ZrO_2 , HfO_2 , SnO_2 при их взаимодействии с расплавом - $BaZrO_3$, $BaHfO_3$, $BaSnO_3$ [85]. Освобождение выращенных кристаллов от остаточного расплава

обычно производилось механически, т.е. при раскалывании тигля или декантацией расплава.

Как модификацию кристаллизации 123 из нестехиометрического расплава можно рассматривать выращивание на затравках (TSSG) [87,88]. В работе [82] получены монокристаллы Nd-123 до $1 \times 1 \times 1$ см с $T_c = 95-96$ К при контроле парциального давления O_2 и состава жидкой фазы. Низкое парциальное давление кислорода способствует получению образцов с высокой T_c вследствие минимизации замещения позиции Ва атомами неодима. Авторы [88] показали, что низкие скорости роста приводят к более равномерному распределению 211 частиц в кристалле 123. Авторами [89] монокристаллический 123 получен методом спонтанной кристаллизации путем частичного плавления заранее синтезированного керамического образца в виде таблетки состава $Y_{1.5}Ba_2Cu_3O_x$. Видоизмененный вариант выращивания объемных монокристаллов Gd-123 из предварительно синтезированной методом твердофазных реакций шихты предложен в [90]. Для уменьшения количества паразитной несверхпроводящей фазы 211 предложено в шихту добавлять наночастицы оксидов олова или циркония. В результате удалось получить на затравках объемные кристаллы с температурой сверхпроводящего перехода $T_c = 77$ К. Технология «вытягивания» монокристаллов размерами 3×3 и 4×4 мм с $T_c = 93.5$ К применена в работе [91]. Интересный вариант выращивания монокристаллического купрата 123 предложен авторами [92] с использованием так называемого LIG процесса (liquid infiltration growth) и предварительного синтеза шихты Y-211 из оксидов с соотношением Y:Ba:Cu = 2:1:1 при 1200°C на воздухе (в таблетке). При этом в качестве источника (precursor) расплава-растворителя использовалась таблетка из оксидов бария и меди (Ba:Cu = 3:5), приготовленная аналогичным образом при 800°C . Далее на подложку из монокристаллического MgO с тонким слоем Yb_2O_3 (для уменьшения взаимодействия с подложкой) помещалась таблетка – источник расплава, а на нее таблетка состава Y-211 и наконец – кристалл Sm-123 в качестве затравки. Рост кристалла происходил в диапазоне $1040-980^\circ\text{C}$. Полученные образцы отжигались в атмосфере кислорода. В итоге получен качественный цилиндрический монокристалл диаметром около 30 мм с $T_c = 77$ К. Аналогично, по технологии LIG, процесс выращивания кристаллов 123 описан в работе [93]. Авторами использованы «источники расплава» разного состава.

Определенное внимание уделяется и соединениям с близкими к 123 структурами (отличающимися лишь дополнительными CuO цепочками или CuO_2 плоскостями) и составом, но с отличной стехиометрией. Примерами могут служить фазы Y-124 или

358 с формулами $Y_3Ba_5Cu_8O_{18}$ или $Y_3Ba_5Ca_2Cu_8O_{18}$ с зависимости от наличия атомов кальция в структуре. Данные соединения в отличие от классических 123 обладают более высокой T_c и не требуют дополнительного отжига в кислороде, т.к. обладают высокой стабильностью по содержанию кислорода в структуре. Для получения данных соединений также использовался золь-гель метод [94], в результате чего получены керамические образцы заданного состава.

Определенный интерес представляют не только объемные монокристаллы и керамические образцы, но и сверхпроводящие эпитаксиальные пленки, выращенные на подложках того или иного состава. Так, например, авторами работы [95] описывается получение сверхпроводящих пленок 123 на подложках из монокристаллов MgO. Пленки $GdBa_2Cu_3O_y$, $(Nd, Eu, Gd)Ba_2Cu_3O_y$ и $SmBa_2Cu_3O_y$ показывают $T_c=94K$. Авторами другой статьи [96] пленки $(Y_{0.74}Ca_{0.26})Ba_2Cu_3O_y$ и $(Y_{0.84}La_{0.16})(Ba_{1.74}La_{0.26})Cu_3O_y$ (YBCO/YLBCO) выращивались на подложках из монокристаллического $SrTiO_3$, ориентированного по (100). Использовался метод лазерного нагрева источника вещества и его испарения в вакууме с последующим осаждением на подложку. Температура сверхпроводящего перехода для таких пленок составила 83 K.

Bi-содержащие купраты типа 2201, 2212, 2223

Синтез поликристаллических образцов 2212 по своей сути аналогичен получению керамик 123, хотя, как правило, повышаются максимальные температуры разогрева исходной шихты и уменьшаются скорости охлаждения, что приводит к увеличению размеров зерен (см. Приложение табл.1). Авторами [97] таким образом получен образец 2212 размером 12x5x1 мм. Показана возможность проследить последовательность образования фаз 2201, 2212, 2223, причем последняя формируется только в присутствии жидкой фазы [98]. Добавление растворителя делает эту методику родственной выращиванию кристаллов из растворов в расплавах [99].

Образцы керамик с общей формулой $(Bi,Cu)Sr_2(Y, Ca)Cu_2O_z$, так называемые 1212, структурно схожие с 2212 и относящиеся к хорошо известным типам сверхпроводящих купратов, синтезированы из предварительно подготовленной и спрессованной в таблетки шихты на воздухе при 1040°C [100]. Соединение $(Pb_{0.5}Fe_{0.5})Sr_2(Y_{0.5}Ca_{0.5})Cu_2O_z$ также относится к типу 1212. Полученные в работе [101] методом твердофазного синтеза керамические образцы этого состава для улучшения сверхпроводящих свойств отжигались в атмосфере кислорода.

Из других методов получения поликристаллических образцов можно назвать осаждение из пара [102,103] на подложках SrTiO_3 - $T_c=80-90\text{K}$; соосаждение - T_c до 120K [104-107]; золь-гель метод - $T_c=98-110\text{K}$ [108]; образование корок на поверхности щелочных расплавов - $T_c=80\text{K}$ [109]; метод окисления расплава - T_c до 125K при легировании Sb [110-113].

Выращивание монокристаллов состава 2212 осуществлялось в основном двумя способами: охлаждением нестехиометрического расплава с избытком $\text{Bi}_2\text{O}_3+\text{CuO}$ и классическим раствор-расплавным методом – с добавлением чистых и смешанных галогенидов в качестве растворителей [114]. Материалом для тиглей чаще всего служит алунд, иногда платина. Из бестигельных методов наиболее часто использовался метод плавающей зоны и плавление в электрической дуге. Основной фазой при кристаллизации, как правило, была 2212. В качестве примесей присутствовали 2201, 2223, CaPbO_4 , CuO [115-121].

Принципиальной трудностью при выращивании монокристаллов фазы 2212 является сегрегационный характер их роста [122], что делает проблематичным выделение индивидуального образца. В связи с этим количество методов, с одной стороны, достаточно ограничено, а с другой - ни один из них не свободен от недостатков и не может быть признан идеальным (см. Приложение таблица 2).

Из более поздних публикаций по кристаллизации этих фаз стоит отметить, например, работу [123], где получен монокристаллический PbBi-2212 из нестехиометричного расплава. Молярное соотношение компонентов в шихте составляло $1/2\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{PbO}:\text{SrCO}_3:\text{CuO} = 1.8:0.2:2:1.2$. Рост происходил методом спонтанной кристаллизации в алундовом тигле в диапазоне температур $1000-800^\circ\text{C}$. Получены кристаллы состава $\text{Bi}_{1.9}\text{Pb}_{0.1}\text{Sr}_{2.1}\text{Ca}_{0.8}\text{Cu}_{2.0}\text{O}_{8+y}$, уточнен параметр $c = 3.09\text{ nm}$ и температура сверхпроводящего перехода 85 K , измеренная стандартным 4-х контактным методом. Недопированные кристаллы 2212 получены из нестехиометричного расплава авторами [124].

Широкое применение для получения ВТСП-материалов получили различные варианты направленной кристаллизации (зонной плавки или зонной перекристаллизации - горизонтальной или вертикальной, кристаллизации в условиях температурного градиента и др.). Применение этих методик для получения монокристаллов нестехиометрических соединений с инконгруэнтным плавлением приводит к образованию текстурированных образцов, из которых для ряда систем

возможно выделение монокристаллов. Отмечены попытки вырастить высококачественные кристаллы $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ таким методом в работах [125,126].

Авторами публикации [127] монокристаллы (вискеры) выращивались из заранее подготовленных путем закаливания пластин состава $\text{Bi}_2\text{SbSr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, используя их нагрев при разных температурах. Для изготовления пластинок шихта соответствующего состава плавилась в алундовом тигле при 1250°C , затем расплав декантировался на охлаждаемую медную пластину и прижимался другой пластиной. Таким образом, получены пластины толщиной от 0.7 до 1.4 мм. Далее фрагменты пластин нагревались в интервале от 400 до 860°C и выдерживались несколько часов. При 820°C начиналось прораствание из пластины вискером 2212 длиной до 1-3 мм. Температура сверхпроводящего перехода у полученных кристаллов составила 95К.

Достаточно известными стали и сверхпроводники типа 2223. Для них, как и для близких им 2212, могут применяться как метод твердофазного синтеза, и раствор-расплавная кристаллизация. В работе [128], например, показано влияние количества р.з.-элемента на физические свойства сверхпроводников 2223. Поликристаллические образцы получены методом твердофазных реакций. Концентрация р.з.-элемента (Gd) в керамике $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.35}\text{Sr}_{1.9}\text{Ca}_{2.1}\text{Cu}_3\text{Gd}_x\text{O}_y$ составляла $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ и 0.5 . В результате измерений отмечено уменьшение T_c с увеличением количества р.з.э. В работе [129] получены керамические образцы Gd-2223 состава $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.35}\text{Sr}_{1.9}\text{Ca}_{2.1}\text{Cu}_3\text{Gd}_x\text{O}_y$ ($x = 0.0, 0.1, 0.3$ и 0.5) методом твердофазного синтеза с последующим отжигом на воздухе. Авторами отмечено увеличение количества фазы 2223 и уменьшение 2212 с увеличением концентрации р.з.э. Интересная разновидность синтеза 2223 предложена авторами [130]. Шихта состава $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.33}\text{Sr}_{1.87}\text{Ca}_{2.0}\text{Cu}_{3.0}\text{O}_{10}$ помещалась в трубку из никеля с серебряным покрытием. Трубка с шихтой раскатывалась до плоского состояния и отжигалась при низком парциальном давлении кислорода при 837°C . Получен керамический образец состава $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ (Bi-2223).

В работе [131] кристаллы 2223 с температурой сверхпроводящего перехода 110К получены упомянутым выше методом плавающей зоны. Аналогично выращивались монокристаллы 2223 и авторами [132]. После выращивания пластинчатые кристаллы подвергались отжигу в атмосфере воздуха при $400-600^\circ\text{C}$ для стабилизации сверхпроводящих свойств.

Отдельно следует отметить применение золь-гель метода. Основное его преимущество заключается в высокой степени гомогенизации исходных компонентов. Это достигается благодаря растворению солей и оксидов исходных веществ в растворе.

Такой метод по сравнению с традиционной схемой синтеза веществ обладает упрощенной технологической схемой, а полученные керамики характеризуются прежде всего монофазностью и стехиометрическим составом. Так, в [133] керамические образцы состава висмутового купрата с необозначенной стехиометрией получены авторами именно таким образом. В [134] для получения поликристаллов висмутового 2223 состава $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2.5}\text{Cu}_{3.5}\text{O}_y$ использован золь-гель метод и ацетаты соответствующих химических элементов. У полученного объемного сверхпроводящего образца $T_c=77$ К.

Пленки Bi-2223, ориентированные вдоль оси c , выращивались методом напыления в вакууме [135]. Источником вещества служил заранее синтезированный методом твердофазного синтеза керамический образец состава $\text{Bi}_2\text{PbSr}_2\text{Ca}_{2.2}\text{Cu}_{3.2}\text{O}_y$. В качестве подложки для получения эпитаксиальной пленки Bi-2223 служила специально подготовленная ориентированная монокристаллическая пластинка MgO. Состав пленок по данным РФА определен как смесь фаз 2212 и 2223 с явным преобладанием последней.

Несоразмерные фазы

При выращивании кристаллов несоразмерной фазы следует учитывать схему условий кристаллизации купратов Ca, Sr. Из рис.1.6 видно, что несоразмерные фазы могут быть синтезированы при нормальных условиях. Однако, учитывая, что температура эвтектики в системе SrO-CuO превышает 1000°C , часто синтез проводится при повышенном давлении кислорода, что помогает предотвратить разложение $4\text{CuO} \Leftrightarrow 2\text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_2\uparrow$.

Из трех методов выращивания монокристаллов несоразмерных фаз первым в хронологическом порядке, по-видимому, надо считать метод охлаждения нестехиометрического расплава состава 4334, используемого обычно для выращивания кристаллов Bi-2212, но перегретого выше 1000°C , в результате чего были получены первые кристаллы несоразмерных фаз [136-138].

В методе, использованном в работе [139], исходный материал смешивался и отжигался при 950°C в течение 4 суток на воздухе с неоднократной промежуточной гомогенизацией. В результате синтезирована многофазная смесь, которой авторы этой работы, тем не менее, приписывают единую формулу $\text{Sr}_{0.4}\text{Ca}_{13.6}\text{Cu}_{24}\text{O}_y$, хотя она отвечает только валовому составу исходной шихты. Полученный спек нагревался до 1200°C в течение 24 часов в смеси из 80% Ar и 20% O_2 под давлением в 2000 кг/см².

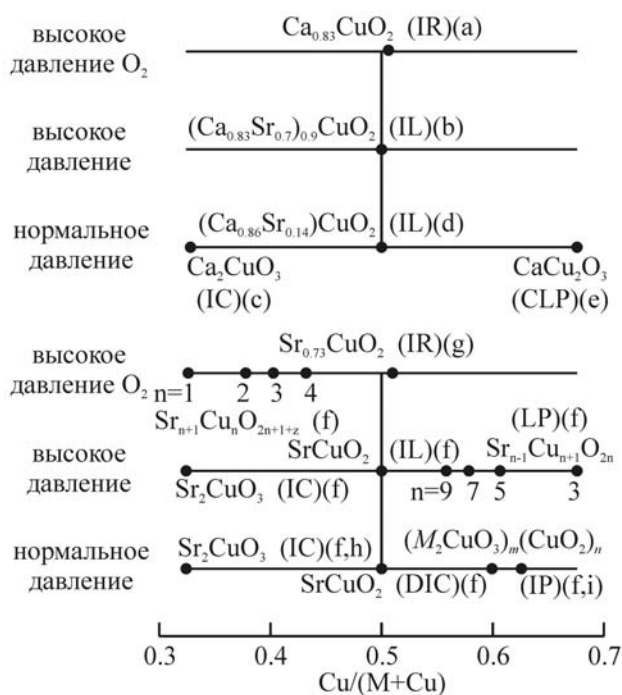


Рис.1.6. Фазы, полученные в системе Ca(Sr)-Cu-O при различных условиях [139].

Достаточно широко используется и метод плавающей зоны под давлением кислорода в 2-10 атмосфер [140]. Предварительно синтезированные стержни соответствующего несоразмерной фазе состава перекристаллизовывались в печи с оптическим нагревом [141,142]. Температура эксперимента всегда превышала 1000°C. В целом же анализ литературных данных указывает на отсутствие четкой методики, позволяющей добиться воспроизводимого синтеза кристаллов несоразмерной фазы.

Кристаллохимические особенности купратов

Известные в неорганических соединениях четыре основные типа координации меди кислородом [143] далеко не одинаково представлены в структурах Cu-содержащих оксидов. Одновалентная медь с кислородом образует в них две коллинеарные связи типа «гантели», которые выявлены у Cu_2O и CuMO_2 , где $M = \text{Fe, Cr, Al}$ и т.д. [1]. Для Cu^{2+} характерны четыре сильные компланарные связи, представляющие собой плоский четырехугольник [50] или сплюснутый тетраэдр [144], символы которых даны в соответствии с предложенными в работе [145] обозначениями координационных полиэдров, дополняемыми одной или двумя более слабыми связями. С учетом последних образуется существование рассмотрение в этих структурах меди в четверном окружении с характерным расстоянием Cu-O, равным приблизительно 1.9 Å. Среди сложных оксидов координация меди, близкая к

октаэдрической, образуется только у LaCuO_3 со структурой перовскита с ромбоэдрическим искажением. В остальных случаях и пирамиды, и октаэдры оказываются существенно удлинёнными [146].

Медь-кислородный плоский четырехугольник устойчив для большинства Cu-содержащих соединений. Основные мотивы, цепочка и лента, показанные на рис.1.7, возникают при объединении (Cu-O)-четырёхугольников и принципиально различаются между собой типом связи. В случае лент каждый из них связан с соседними двумя сторонами, тогда как при образовании цепочек этот контакт обеспечивается двумя вершинами. Вследствие этого различным оказывается и расстояние Cu-Cu, равное 3.8 или 2.8 Å, соответственно. Со связующими А-катионами эти структурные элементы образуют два основных структурных модуля (“лучевых”, согласно [29]) Mch и Mrb, которые представляют собой основу всех структурных типов купратов. Приведённые символы определяются аббревиатурой английских слов: module (M) - модуль, chain (ch) - цепочка и ribbon (rb) - лента.

Многие купраты содержат атомы кислорода, не входящие в медь-кислородный мотив, что приближает их к собственно оксидам. С другой стороны, даже простые оксиды меди можно рассматривать как купраты: структуру куприта Cu_2O , как состоящую из плоскостей, выполненных (Cu-O)-ромбами в плоскости (110), а структуру тенорита CuO , как образованную из связанных между собой (Cu-O)-лент. Вместе с тем, несмотря на то, что граница между купратами и собственно оксидами меди не является однозначной.

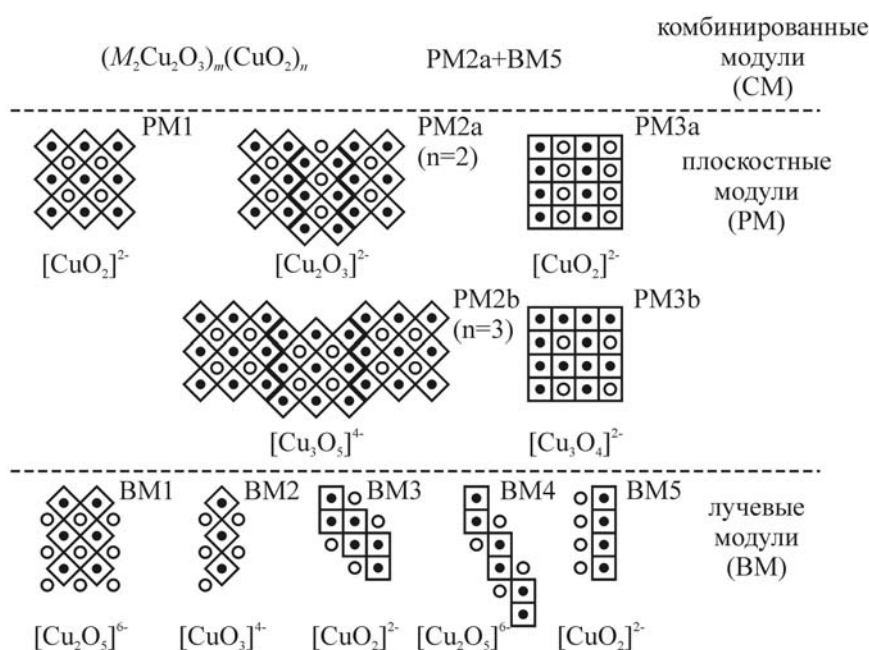


Рис.1.7. Основные медь-кислородные модули в структурах купратов [29].

Анализ связи структур купратов с их химическим составом [147] показывает, что достаточно обширная группа соединений Ca и Sr, к которым относится и большинство наиболее интенсивно изучаемых ВТСП, может быть описана всего лишь 10-ю структурными типами, включая слоистые или псевдо-слоистые купратные комплексы. Последняя особенность проявляется благодаря слоистому виду исходной строительной единицы - Cu-O квадрата или прямоугольника, и соответствующих структурных построек.

Различаются три группы Sr-Ca купратов: фазы CaCuO_2 , Sr_2CuO_4 и SrCu_2O_3 содержат только одну структурную единицу Cu-O; к этой же группе можно отнести и CaCu_2O_3 с гофрированной плоскостью леддерного типа; соединения Y-123, Y-247 и несоразмерные фазы ближе к Ca,Sr-купратам, содержащим несколько структурных единиц Cu-O, одна из которых имеет двумерный тип; фазы $M_{1-x}\text{CuO}_2$, SrCuO_2 и в меньшей степени Ca_2CuO_3 с одномерными Cu-O структурными единицами.

Учитывая особенности условий образования перечисленных купратов, можно утверждать, что наиболее характерно для кальциевых соединений сочленение Cu-O-квадратов вершинами, а для стронциевых - вершинами и сторонами, т.е. образование, соответственно, ординарных и леддерных строительных единиц.

Согласно такой схеме, соединения типа 123 и несоразмерные фазы являются аналогами - слоистыми купратами со смешанными одномерными и двумерными структурными единицами Cu-O, что обуславливает их физические свойства.

Кристаллическую структуру $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ обычно рассматривают в сравнении со структурой перовскита CaTiO_3 : ячейка Y-123 как утроенная по оси *c* перовскитовая подъячейка или как состоящая из двух перовскитоподобных фрагментов, объединенных Cu-содержащим слоевым блоком с цепочками из Cu-квадратов [19]. Ромбическая и тетрагональная модификации $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$, характеризуются различным содержанием и распределением кислорода в анионной подрешетке.

Кроме этого, строение $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ можно представить как чередование двух слоевых фрагментов одной базовой структуры $M\text{CuO}_2$, где $M=\text{Ca}, \text{Sr}$ [148] с тетрагональной симметрией и параметрами $a \approx 3.86_{(\text{Ca})} \div 3.93_{(\text{Ba})} \text{ \AA}$, $c \approx 3.2_{(\text{Ca})} \div 3.8_{(\text{Ba})} \text{ \AA}$. Первый фрагмент - слой (PT) состава $M\text{CuO}_2$ структуры $M\text{CuO}_2$, перпендикулярный оси 4-ого порядка и ограниченный катионами *M*, имеет тетрагональную слоевую симметрию с векторами трансляций $a=b \approx 3.9 \text{ \AA}$ (рис.1.8 а). Второй слой состава $A\text{CuO}_2$ - ромбический (PR) с $a_R = a_{A\text{CuO}_2} = 3.9 \text{ \AA}$, $b_R = c_{A\text{CuO}_2} = 3.2-3.8 \text{ \AA}$, в зависимости от сорта катиона *M*, перпендикулярный оси 2-ого порядка, ограничен катионами *M* и анионами

кислорода (рис.1.8 б). Благодаря равенству параметров a_T и a_R и близким значениям b_T и b_R в случае $M=Ba$ возможно сочетание упомянутых слоевых фрагментов в одной структуре путем обобществления крупных катионов на их границах при совмещении осей 2-го и 4-го порядков. Сочетание в трехмерном каркасе двух слоев с осевой симметрией разных порядков (2 и 4), должно привести к образованию ромбической, либо тетрагональной трехмерных решеток. В первом случае неизбежно ромбическое искажение тетрагонального слоя, во втором – псевдотетрагональность ромбического.

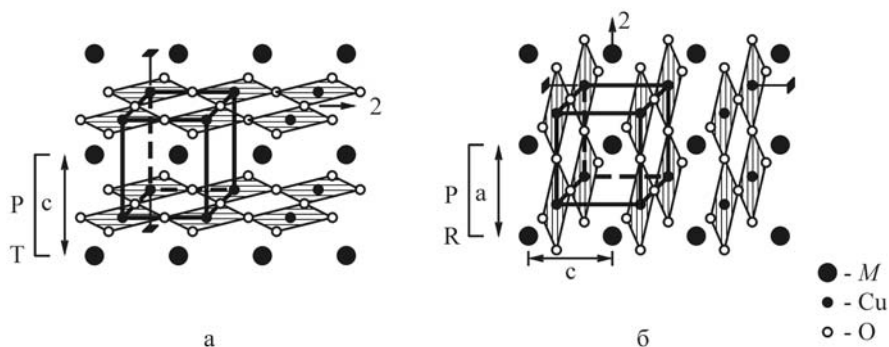


Рис.1.8. Взаимосвязь структуры $MCuO_2$ со структурами Y-123 фаз.
а- $MCuO_2$; б - $YBa_2Cu_3O_7$.

Структуру ромбической модификации Y-123 можно представить как чередование вдоль оси c двух описанных слоевых фрагментов в последовательности $P_R P_T P_T$, причем крупные катионы на границе $P_R P_T$ $M = Ba$, а на границе $P_T P_T$ $M=Y$ (рис.1.9 а). Ромбическая модификация имеет стехиометрическую формулу $YBa_2Cu_3O_7$ [81]. «Тетрагонализация» ромбического слоя происходит в результате потери части атомов кислорода, окружающих атомы меди в позиции Cu(1). При этом цепочки медных квадратов заменяются цепочками из гангельно координированных атомов меди. Тетрагональная модификация Y-123 фазы ($YBa_2Cu_3O_6$) может быть представлена как чередование псевдотетрагонального фрагмента (P_R) нового состава $MCuO$ с двумя тетрагональными (рис.1.9 б).

Таким образом, различие между тетрагональной и ромбической модификациями заключается в разном кислородном окружении позиции Cu(1). В последнем случае она имеет квадратное ($k_{Cu} = 4$) кислородное окружение, а в первом - гангельное ($k_{Cu} = 2$) (рис.1.9). В обеих модификациях квадратная координация второй позиции атомов меди – Cu(2) дополняется пятым атомом кислорода до пирамиды. Ввиду того, что дополнительный атом O расположен существенно дальше от Cu(2) ($\approx 3.2_{(Ca)} \div 3.8_{(Ba)} \text{ \AA}$

по сравнению с $\approx 1.93 \text{ \AA}$), в последующем изложении при описании координационного полиэдра предпочтение отдается термину "Cu(2)-квадраты" вместо "Cu(2)-пирамиды".

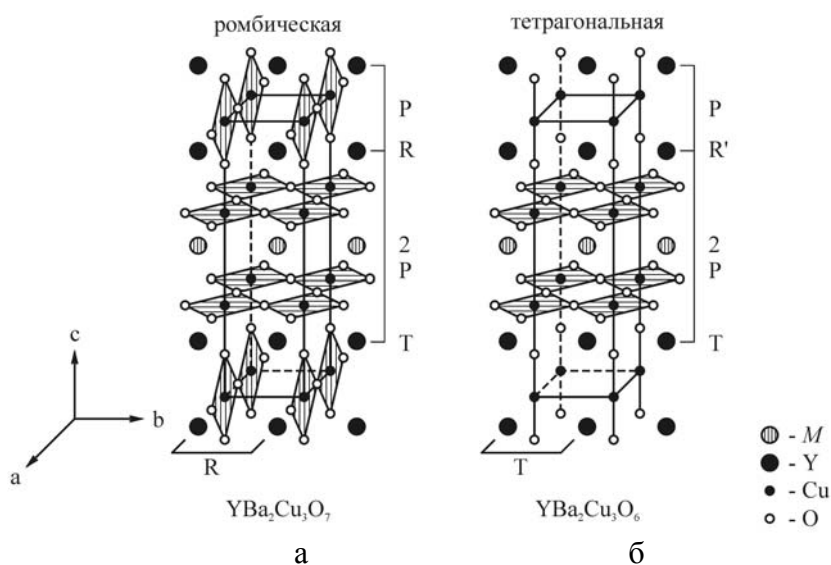


Рис.1.9. Структурные модификации Y-123 фаз [81]. а- ромбическая; б- тетрагональная.

Некоторые соединения типа 123 склонны к образованию сложных структур. Согласно литературным данным, образование ВТСП фаз типа 123 может быть вызвано двумя причинами: упорядочением атомов кислорода или вакансий по кислороду в анионной подрешетке или упорядочением в катионной подрешетке. В первом случае образуются так называемые ромбическая-II или ромбическая-III фазы (R-II и R-III соответственно). В структурах каждой из них благодаря упорядочению вакансий по кислороду в базальной плоскости бесконечные цепочки из Cu(1)-квадратов чередуются с цепочками из Cu(1)-гантелей, что приводит к увеличению параметра b в два или три раза по сравнению с обычной ромбической модификацией (R-I) (рис.1.10).

Существование ромбической-II фазы с $T_c=60 \text{ K}$ было зафиксировано несколькими группами исследователей [148,149]. Позднее, в работе [150] теоретически подтверждена её стабильность. Авторами [151] у фазы состава $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ обнаружено смещение атомов Ba на 0.03 \AA по направлению к цепочкам Cu(1)-квадратов, вызванное асимметричным кислородным окружением атомов Ba [151]. Экспериментально зафиксировано 28 дополнительных независимых рефлексов. В работах [152,153], отмечались также и смещения атомов Y, Cu(2), O(1), а ромбическая-II фаза наблюдалась при $0.40(3) \leq y \leq 0.63(3)$ в химической формуле $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+y}$.

Авторами статьи [154] обнаружена орто-III фаза при $x=0.70(3)$, в которой бесконечные цепочки из Cu-O гантелей чередуются с двумя цепочками из CuO-квадратов, а также выявлены смещения позиций атомов Y, Ba, Cu(1) (в цепочках из

квадратов), Cu(2), апикального кислорода O(1) и кислорода цепочек O(4). Наибольшими оказались сдвиги атомов Ва вдоль оси x по направлению к цепочкам из Cu-O-квадратов ($0.059(2)\text{\AA}$), и вдоль оси z по направлению к цепочкам, будучи между двумя из них ($0.040(4)\text{\AA}$). Смещения атомов Y вдоль оси x составило $0.010(1)\text{\AA}$, Cu(1)- $0.034(2)\text{\AA}$.

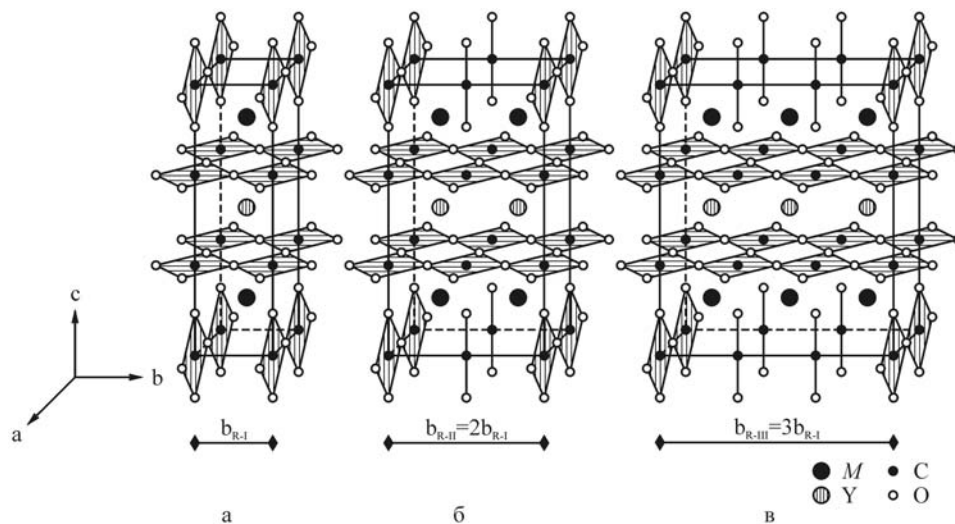


Рис.1.10. Кристаллические структуры фаз типа 123.

а - ромбическая-I; б - ромбическая-II; в - ромбическая-III [81].

В результате рентгеноструктурных исследований монокристаллов у фазы состава $Y_{0.8}Tb_{0.129}Ba_2(Cu_{2.725}Tb_{0.053})Al_{0.11}O_{6.4}$ установлено упорядочение атомов Al и Tb в тетрагональной элементарной ячейке фазы Y-123 с утроенным параметром $a=3.8687 \times 3=11.606\text{\AA}$; $c=11.702\text{\AA}$ [155]. Атомы Al располагаются в вершинах псевдокубической элементарной ячейки в позициях Cu(1) в октаэдрическом окружении. Tb находится в структуре в двух степенях окисления: Tb^{+3} занимает собственную кристаллографическую позицию в центре псевдокубической ячейки в одном из положений Y, а Tb^{+4} упорядоченно замещает Cu(2). Авторы полагают, что "кубизация" ячейки Y-123 фазы посредством упорядочения атомов Al в значительной степени связана с присутствием атомов Tb в собственной кристаллографической позиции.

Что касается системы Bi-Sr-Ca-Cu-O, то целесообразно исходить из общепринятого положения о существовании 3-х фаз – 2201 (22K), 2212 (85 K) и 2223 (110K) [156] (рис.1. 11). Наиболее полно изучен средний член ряда, Bi-2212 [157], признанный аналогом Tl,Ba-2212 [158]. Нестабильность кристаллической решетки фазы состава 2212 (дефицит в позициях Ca/Sr) отмечалась уже при 200°C [159]. Политипная структура висмутовых сверхпроводников обсуждалась в [160]. Отмечено, что

температура перехода в сверхпроводящее состояние возрастает с количеством CuO-плоскостей, но стабильность различных политипов зависит от изменений в двойном Bi-O слое. К особенностям фазы 2212 - $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ относится переменное содержание кислорода (величина δ меняется от 0 до 2.0 в зависимости от катионного состава и метода синтеза), а также несоразмерная сверхструктура, толчок к образованию которой дает избыточный кислород [157]. Предполагается, что фаза содержит «экстра-кислород» в форме кислородных димеров, которые являются эффективными резервуарами носителей заряда.

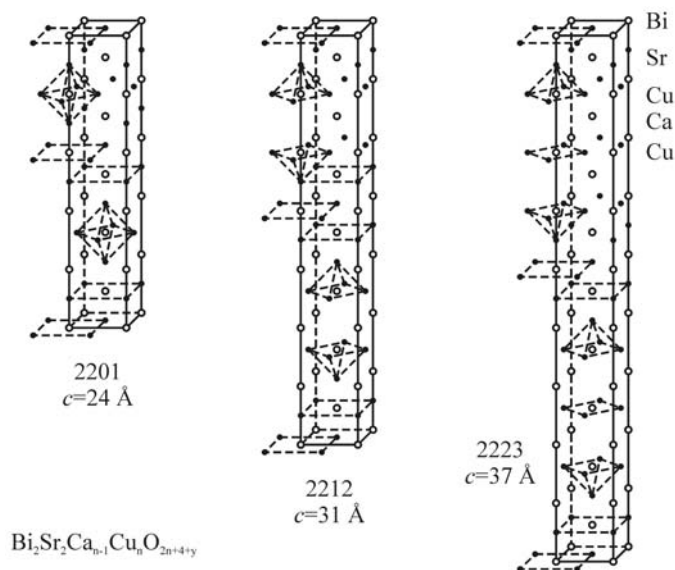


Рис.1.11.
Кристаллические структуры фаз 2201, 2212 и 2223 [156].

Модуляции в направлении $[110]$ признаны характерной чертой фазы 2212 [161]. Поскольку многие сверхпроводники имеют модуляционные структуры, электронные или кристаллические, то предполагалось, что модулированность структур связана со сверхпроводимостью, влияя на формирование куперовских пар [162]. Они могут быть связаны с вакансиями в позиции Bi [163], с замещением Bi на Sr, которое выглядит под электронным микроскопом как дефицит Bi-позиций [164] или с периодическим смещением атомов Bi с их позиций [165]. Соразмерные и несоразмерные модуляции наблюдались также и вдоль $[010]$ [166-172].

Важным фактом является то, что модуляции в 2201 приводят к образованию моноклинной ячейки, а в таллиевых соединениях их меньше или нет вообще [170]. Они обычно описываются как несогласованность между двойным Bi-O слоем и геометрией CuO_2 . На них также влияют кислородные вакансии, экстра-кислород и катионные замещения. Так, замещение висмута на свинец ($\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x$) приводит к соразмерной модуляции $5b$ вместо $4.8b$ [170], что подтверждено в [173]: при концентрации до 10% Pb наблюдалась соразмерная модуляция $4b$. При $0.2 < x < 0.3 \rightarrow 4.5b$, а при $x > 0.4$

модуляционная структура не обнаружена. Позже было показано, что существуют 2 типа модуляций, зависящих и не зависящих от содержания Pb [174].

Многочисленные публикации по этой теме можно суммировать следующим образом: все висмутовые сверхпроводники имеют модуляции [175] с симметрией сверхрешетки от ромбической до моноклинной [174,176] и триклинной [177]; безмедные соединения содержат модуляции, если в них входит висмут [173,178]; политипы 2201, 2223 и 2234 также модулированы, характер модуляции усложняется при срастании этих фаз с 2212 [179-185] и также теоретически обосновано, что сверхпроводящие свойства зависят от количества CuO_2 -плоскостей [186]; модуляции в безвисмутовых соединениях имеют иной характер, чем в висмут-содержащих фазах [187-190]; отсутствие модуляций характерно для фаз 2212 и политипов 2201 с высокой концентрацией свинца (50% в позиции Bi) и иттрия [191-194], а также для их аналогов - $(\text{Bi,Pb})_2(\text{Sr}_{1.25}\text{Ln}_{0.75})_2\text{CuO}_6$ ($\text{Ln}=\text{La,Pr,Nd}$) и $\text{Bi}_{2-x}\text{La}_x\text{Ba}_{2.5}\text{La}_{0.5}\text{Cu}_2\text{O}_{8.25}$ $x>0.20$ [195]; структура Bi-O слоя, характерную разупорядоченность которого в 2212 подчеркивали авторы [196], тесно связана с наличием экстра-кислорода, который является причиной структурных модуляций и по расчетам может находиться либо внутри Bi-O, либо между Bi-O слоями [197], при этом валентность Bi по расчетам оказывается равной 2.8-2.9⁺ и должны появляться вакансии в плоскости Cu-O [198]; аналогично положение экстра-кислорода в фазе 2201 [197] и в Fe-аналоге 2212, $\text{Bi}_{2+x}\text{Sr}_{3-x}\text{Fe}_2\text{O}_{9+y}$, где все аномалии локализованы в Bi-слое; фрагмент $[\text{FeO}_2]$ не изменен, как и CuO_2 в 2212 [199].

В работе [200] показано, что периодический сдвиг атомов Bi приводит к изменению расстояния между висмутовыми слоями. Вследствие этого образуются узкие и широкие секции Bi-O слоя - карманы. Добавление кислорода образует в слое блоки фаз Ауривиллиуса и типа NaCl. Формирование блоков Ауривиллиуса, т.е. коротких Bi-O связей, может быть обусловлено образованием пятивалентного висмута Bi^{5+} . Внутри расширенных зон типа NaCl остается висмут преимущественно в состоянии Bi^{3+} . При этом подчеркивается, что любая модификация двойного Bi-O слоя влияет на величину температуры сверхпроводящего перехода (T_c) [201].

Внедрение йода также происходит между каждой второй парой Bi-O слоев, увеличивая расстояние между ними до 3.6 Å [202]. Положение йода в структуре 2212 стабильно при гидростатическом давлении 1.2 GPa [203].

При нагревании до 250°C структура фазы 2212 становится неустойчивой и в ней появляются напряжения вдоль *a* и *b* осей, в интервале 300-400°C начинается

двойникование, в промежутке 400-450°C происходит потеря кислорода, а выше 460°C - локальные моноклинные искажения решетки, связанные с дефицитом кислорода или изменением кислородной конфигурации [176].

В фазах 2212 атомы Cu, Pb, Bi могут иметь различную валентность - $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{3+}$, $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}^{4+}$, $\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}^{5+}$. При этом: Pb^{2+} замещает Bi^{3+} до $x=0.3$, Pb^{2+} меняет валентность до Pb^{4+} и замещает Cu или Ca [204]; концентрация Cu^{3+} уменьшается с введением Pb [205]; валентность $\text{Cu}^{2.188+}$ и $\text{Cu}^{2.312+}$, соответственно, для фаз 2223 и 2212 [206]; имеет место разложение поверхности при рентгеновском облучении с образованием Cu^+ [207]; когда Sr, Ca частично замещены на трехвалентный элемент, компенсация заряда, возможно, происходит за счет экстра-кислорода [208]; степень окисления Ca, Sr, Ba в купратах меньше, чем в оксидах [209].

Фрагментарный характер структуры фаз 2212 обращал на себя внимание уже на первых этапах ее исследования. Предполагалось, что она состоит из сверхпроводящих и изолирующих слоев [210-212], причем слоистый характер материала отражался на сверхпроводящих свойствах [213]. Выделялся перовскитовый фрагмент и фрагмент $\text{Bi}_2\text{O}_{2+y}$ [214,215], существующие как отдельные единицы. Трехмерные сверхструктуры образованы перовскитовым и висмутовым фрагментами [216]. В самом Bi-O слое друг относительно друга сдвинуты соседние Bi-плоскости [217], а Bi-O слой смещен в диагональном направлении по отношению к псевдоперовскитовой ячейке. Двумерные модуляции представляют собой сочетания Sr,Ca слоев с Bi-слоями.

Для фазы 2212 характерен чрезвычайно широкий изоморфизм, влияющий на ее свойства. Замещения Sr, Ca на Bi не наблюдалось [218], хотя по данным [219], в моноклинных 2212 около 10% Bi может находиться в позициях Ca, а Ca замещается на Sr вблизи областей локализации экстра-кислорода в висмутовом слое.

Первые структурные исследования несоизмерных фаз с общей формулой $[\text{M}_2\text{Cu}_2\text{O}_3]_m[\text{CuO}_2]_n$ были проведены на сокристаллизующихся с Bi-2212 кристаллах. Они отнесены к группе леддерных структур, характерной чертой которых является присутствие леддерной (анатазовой) ленты из Cu-O квадратов, соединенных сторонами и вершинами [220]. Ленты могут быть изолированными (SrCuO_2 , $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_y$) или объединяться в слои (SrCu_2O_3 , $[\text{M}_2\text{Cu}_2\text{O}_3]_m[\text{CuO}_2]_n$). Таким образом, в конкретном структурном типе леддерный фрагмент может быть единственной Cu-O структурной единицей или сосуществовать с другими медь-кислородными конструкциями. Структурный тип $[\text{M}_2\text{Cu}_2\text{O}_3]_m[\text{CuO}_2]_n$ является наиболее сложным из всех леддерных соединений из-за многообразия возможных изоморфных замещений в катионной

позиции M , что сопровождается искажением структуры (без смены структурного типа) и изменением свойств.

После работ [221,222] стало очевидным, что соединения SrCu_2O_3 и $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ представляют собой индивидуальные структурные типы. Первое из них было структурным аналогом CaCu_2O_3 [223], а второе состояло из двух несоизмерных фрагментов, один из которых представлял собой SrCu_2O_3 , а другой содержал изолированные CuO_2 ленты из Cu-O квадратов, соединенных сторонами. Ленты могли смещаться друг относительно друга и деформироваться в зависимости от типа катиона M . Несоразмерность проявлялась из-за того, что вдоль одного из направлений параметром первого фрагмента была диагональ Cu-O квадрата, а другого - сторона этого квадрата. Формула $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ представляла собой вполне конкретное соотношение фрагментов, $m/n=7/10$ [223-232]. В дальнейшем выявлена другая модификация этой несоизмерной фазы с $m/n=5/7$ [233,234].

Получение кристаллов и определение кристаллических структур фаз $M_{1-x}\text{CuO}_2$ (структурный тип LiCuO_2) [235,236] позволило представить строение несоизмерных фаз как сочетание фрагментов $M\text{Cu}_2\text{O}_3$ (A) и $M_{1-x}\text{CuO}_2$ (B), т.е. $[M\text{Cu}_2\text{O}_3]_m[M_{m/n}\text{CuO}_2]_n = mAnB$ (рис.1.12).

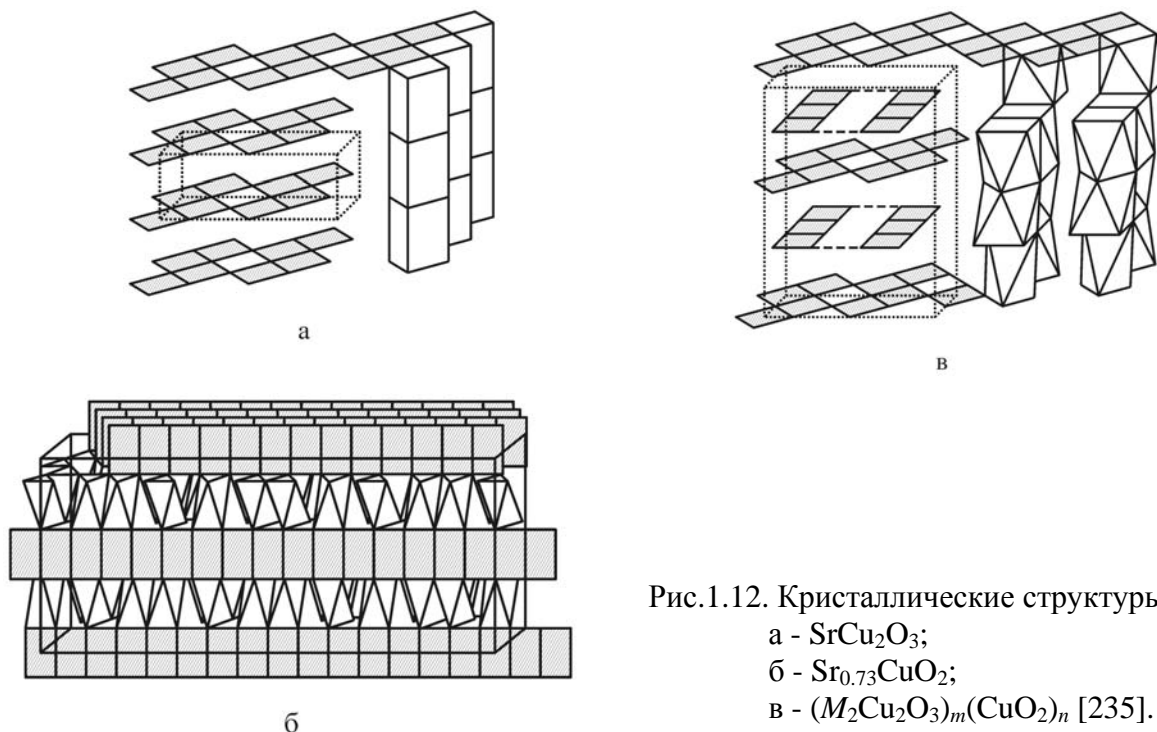


Рис.1.12. Кристаллические структуры.
 а - SrCu_2O_3 ;
 б - $\text{Sr}_{0.73}\text{CuO}_2$;
 в - $(M_2\text{Cu}_2\text{O}_3)_m(\text{CuO}_2)_n$ [235].

Учитывая возможность существования смешанных, Ca-Sr соединений, можно полагать, что структура с леддерной лентой (стр.т. SrCuO_2) более устойчива, т.к.

допускает замещение Sr на Ca до 0.6, т.е. более 50%, чем с ординарной цепочкой (стр.т. Ca_2CuO_3), где максимальная возможность замещения не превышает 5% Sr [236]. В то же время, при отношении Sr/Ca=1/1 формируется структурный тип CaCuO_2 [237] с упорядоченным распределением Ca и Sr в структуре. По-видимому, координационные полиэдры - тетрагональные призмы - Ca и Sr здесь достигают максимально возможного для этих катионов размера.

1.2. БОРАТЫ

Физико-химические свойства боратных систем

настоящему времени синтезировано в лабораториях и обнаружено в природе свыше 540 только безводных боратов и их структурных разновидностей. Среди простых боратов больше всего фаз с литием, натрием, магнием, марганцем и цинком. В их атомных структурах обнаружены различные борокислородные полианионы, построенные исключительно из двух типов атомных групп - BO_3^{3-} и BO_4^{5-} , по своей геометрической конфигурации напоминающие треугольники и тетраэдры. Их предрасположенность к полимеризации реализуется в высокой вязкости расплавов, что ведет к стеклообразованию при охлаждении и в большинстве случаев является серьезным барьером при выращивании кристаллов. Так, вязкость расплава борного ангидрида в интервале 800-1100°C составляет соответственно 400-60 пуаз, а у расплавов, например, боратов одно- и двухвалентных элементов в этом же температурном диапазоне она меняется преимущественно от 15 до 1 пуаза (для сравнения вязкость воды при 20-50°C равняется 0.01-0.005 пуазам [238]). Следовательно, анализ механизма формирования новых структур в поликомпонентных расплавах боратов представляется полезным для понимания кристаллогенезиса как природных, так и синтетических соединений этого класса.

В связи с развитием высоких технологий возрастает интерес к синтетическим кристаллам безводных р.з.-боратов. Они по разнообразию и ряду характеристик превосходят природные аналоги, а именно: обладают значительной механической и термической устойчивостью, из-за высокой плотности структуры практически не растворяются в кипящих кислотах и щелочах любой концентрации. Благодаря широкому спектру возможных изоморфных замещений в катионных позициях из этих

кристаллических материалов можно конструировать эффективные минилазеры и другие современные электронно-оптические приборы нового поколения.

Одной из важнейших предпосылок управления процессами кристаллизации безводных боратов является информация о свойствах кристаллизационной среды. Поэтому оценка ее физико-химических параметров, принципиально значимых для выращивания кристаллов, для такого рода вязких расплавов возможна на основе кристаллохимического анализа их кристаллизационной способности [239].

Поскольку доминирующую роль у борсодержащих оксидных расплавов играет вязкость, резко возрастающая с увеличением концентрации борного ангидрида [240], то с ней напрямую связана и их склонность к застекловыванию. Поскольку связи между атомами в расплавах боратов перераспределяются медленно, то приготовленные при быстрой закалке стекла несут определенную информацию о замороженных процессах, происходивших при высоких температурах [241]. Автор [242], например, сумел показать экспериментально с помощью высокотемпературной ИК-спектроскопии сходство структур Li и Na-боратных стекол с их расплавами при температурах до 1150°C. Им отмечается сохранение количественных соотношений между тетраэдрическими и треугольно координированными атомами бора. В работе [243] рентгенографическими и спектрометрическими методами продемонстрирована высокая упорядоченность небольших фрагментов структур стекловидного и расплавленного борного ангидрида. Таким образом, борсодержащие оксидные стекла можно рассматривать в первом приближении как модели расплавов боратов. Изучение таких стекол – один из немногих доступных способов получения сведений о структуре, свойствах расплавов и механизме кристаллизации боратов.

По данным рентгеновских исследований и ИК-спектроскопии, у боратов с щелочными катионами, а также у стекол аналогичного состава отмечается практически одинаковое количественное соотношение борных треугольников и тетраэдров, а более крупные бор-кислородные фрагменты имеют схожее строение [244-246].

Катионы в расплавах и стеклах боратов также не всегда распределены случайным образом. Сравнительное рентгенографическое исследование боратов и их стекол [247] показало, что атомы Cs в стеклах занимают определенные позиции, что отражает стремление атомов Cs экранировать себя ненасыщенными атомами O борокислородных полианионов. С повышением температуры взаимодействие между катионной и анионной составляющими в стеклах и расплавах несколько уменьшается

[248]. Таким образом, стабильность структурных единиц у боратов в твердом и жидком состоянии важный фактор для понимания их строения и свойств.

Низкие значения упругости пара, а соответственно, и летучести, у расплавов боратов еще более уменьшаются с увеличением содержания B_2O_3 . Согласно [249], скорость испарения в вакууме B_2O_3 в интервале 1000-1260°C увеличивается с 1.4×10^{-5} до 7.6×10^{-2} г/см² в сек. При тех же условиях у расплава буры она на порядок выше и при 1000°C достигает 3.5×10^{-4} г/см² в сек.

В структурах безводных боратов, особенно сложных, преобладают изолированные BO_3 -треугольники (около 65% соединений). Почти половину остальных составляют каркасные бораты, в которых BO_3 -треугольники и BO_4 -тетраэдры делят между собой вершины (атомы кислорода) и образуют трехмерные борокислородные постройки, затем следуют островные, слоистые и цепочечные. У более чем 50 типов этих анионов и полианионов можно выделить по уровню сложности три категории их "строительных деталей" [250]. Первый, наиболее простой "элементарный" уровень - это собственно BO_3 -треугольники и BO_4 -тетраэдры, или фундаментальные структурные единицы, сокращенно - ФСЕ, которые в атомных структурах ортоборатов не контактируют друг с другом. Строительные единицы второго уровня сложности, комбинированные строительные единицы (КСЕ), содержат от 2 до 5 треугольников и/или тетраэдров. Они сравнительно компактны и могут находиться как в изолированном виде в островных структурах, так и формируют бесконечные цепи, слои и трехмерные сетки (каркасы) в мета- и полиборатах. Конструкции третьей категории - полные радикалы полианионов (ППП) - состоят из первых и вторых и представляют собой повторяющиеся фрагменты полианионов, по валовому химическому составу равные или кратные борокислородным анионным частям структурных формул боратов (таблица 3 Приложения) [251].

Сказанное выше отражает полимерную структуру расплавов боратов и показывает, что особенности поликонденсации борокислородных радикалов те же, что и у их кристаллических соединений. Характер полимеризации определяется кислотно-основным критерием, или N-фактором, под которым подразумевается отношение $N = N_M : N_B$ или общего количества атомов металла (металлов) к суммарному числу BO_3 - и BO_4 -групп в формуле соединения [251-253]. Равнозначно ему и отношение $N' = N_{M_xO_y} : N_{B_2O_3}$. Для простых боратов с катионами нечетной валентности $N = N'$, а с четной - $N = N'/2$.

С усилением полимеризации аниона уменьшается число «свободных» связей у атома кислорода и все контрастнее проявляется тенденция к стеклообразованию у борсодержащих оксидных расплавов. Активность O^{2-} у них падает с увеличением отношения N_B/N_O (рис.1.13). Подобную аналогию, по крайней мере на качественном уровне, можно показать и для более сложных систем. Для поликомпонентных стеклообразующих расплавов это является одним из важнейших критериев оценки их кристаллизационной способности. Полимеризация анионов усиливается как с уменьшением отношения $N = N_M/N_B$, так и с понижением валентности катионов. При этом возрастает отношение числа атомов бора к атомам кислорода (N_B/N_O) и увеличивается значение $n = n_{\Delta}/n_{\square}$ (при $N \leq 1$), где n_{Δ} и n_{\square} - соответственно количества BO_3 -треугольников и BO_4 -тетраэдров в структуре.

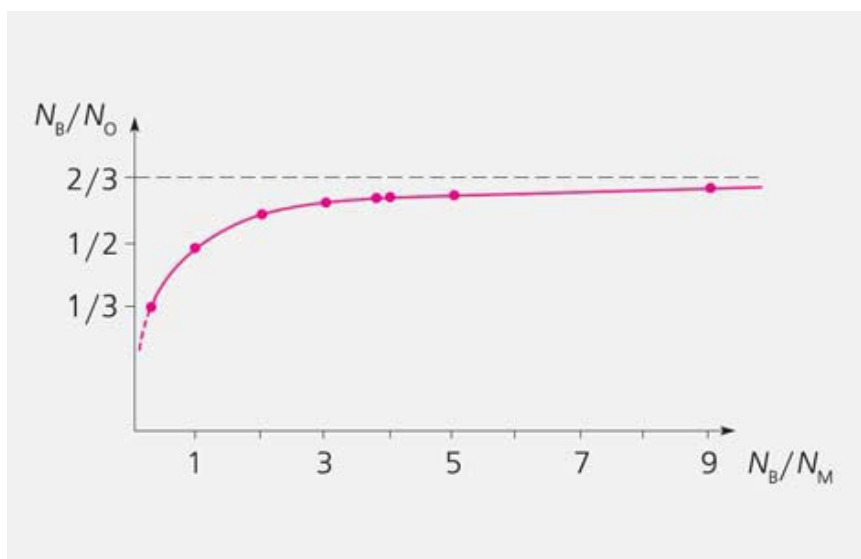


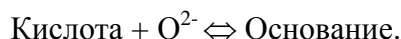
Рис.1.13. Зависимость степени полимеризации аниона от обратного N-фактора [251].

В таблице 4 Приложения это продемонстрировано для боратов одновалентных и двухвалентных элементов [252].

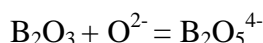
Следовательно, при поликонденсации анионов происходит делокализация и уменьшение их формальных зарядов. В основном этим объясняется стабильность и большое разнообразие структур полиборатов с одновалентными и крупными двухвалентными катионами, где «пироборатный» анион (2Δ) является более основным по сравнению с оксидом бора. Катионы с более высокой валентностью способны формировать сравнительно прочные координационные полиэдры из атомов кислорода, составляющие обычно основу структур таких боратов. Устойчивость анионов уже утрачивает решающее значение, и в связи с ослаблением тенденции к полимеризации в этих случаях широко распространены не только структуры с изолированными BO_3 -

треугольниками, но устойчивы и бораты с изолированными тетраэдрами, имеющими еще больший отрицательный заряд, а именно -5.

Все это позволяет трактовать физико-химические свойства боратов и их расплавов с позиций хорошо известной кислотно-основной теории расплавов (см., например, [253, 254]), согласно которой эти свойства зависят от активности иона кислорода, исходя из уравнения:



На основе кристаллохимических критериев активность кислорода может быть определена как функция формального заряда полианиона B_nO_m . Действительно, с возрастанием степени полимеризации аниона уменьшается число "свободных" связей у кислорода. Так, образующийся в результате реакции



“пироборатный” анион (2Δ) является более основным по сравнению с оксидом бора. Поэтому активность O^{2-} , а, следовательно, и реакционная способность расплава у них падает с увеличением отношения N_B/N_O .

Рассмотренные особенности распространяются как на расплавы боратов, так и на боратные стекла. В [255] было показано, что катионы, кроме бора, в кристаллах и стеклах имеют одинаковую координацию по отношению к атомам кислорода, хотя и с более высокой симметрией в расплавах.

Анализ инфракрасных спектров поглощения стекол с $N < 1$ свидетельствует, что атомы бора также имеют главным образом по три ближайших атома кислорода, как и в кристаллах, и лишь отчасти по четыре. Застекловывание прежде всего является следствием полимерной структуры расплава. Структурные элементы полимеров сочленены довольно прочно. Энергия связей В-О составляет 519 кДж/моль.

Ортобораты $RM_3(\text{BO}_3)_4$ ($R - Y$ или Ln , $M - Al, Ga, Cr$)

Из новых материалов особенно привлекательны р.з.-ортобораты $RM_3(\text{BO}_3)_4$ (ИАБ) ($R - Y$ или Ln , а $M - Al, Sc, Fe, Ga$ или Cr), обладающие нелинейно-оптическими, лазерными, активно-нелинейными и другими уникальными свойствами [256]. В частности, на кристаллах $(Nd, Y)Al_3(\text{BO}_3)_4$ создан лазер с непрерывным излучением в зеленой области спектра [257]. У $Cr:NdAl_3(\text{BO}_3)_4$ не наблюдается заметного концентрационного тушения люминесценции и достигается максимальная эффективность среди известных твердотельных малогабаритных лазеров [258].

Кристаллы $\text{NdAl}_3(\text{VO}_3)_4$ (НАБ) с экстремально высокой концентрацией активатора, т.е. неодима, представляют интерес в качестве матрицы для лазеров с дисковой конфигурацией, а $\text{YAl}_3(\text{VO}_3)_4$ (ИАБ) с добавками Cr^{3+} и Yb^{3+} для компактных приборов современной оптоэлектроники [259,260]. Лазерная накачка активно-нелинейного кристаллического элемента Yb:ИАБ размером около $3 \times 3 \times 3$ мм возможна полупроводниковыми светодиодами, например, InGaAs [260]. Монокристаллические пленки такого состава перспективны как основа для планарных волноводов. Следовательно, благодаря возможности широкого изоморфизма в катионных позициях из этих кристаллических материалов можно конструировать эффективные минилазеры и другие электронно-оптические приборы нового поколения для научных, медицинских, промышленных и других целей.

Выбор раствор-расплавного метода выращивания кристаллов в качестве основного для этой группы соединений обусловлен, во первых, инконгруэнтностью плавления р.з.-ортоборатов, и во-вторых, достаточно высокими температурами, при которых это плавление происходит, что приводит к трудностям технологического характера.

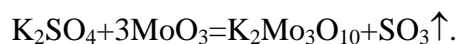
Опыт работ по выращиванию кристаллов различных соединений из растворов в расплавах показывает, что наиболее пригодны для большого круга веществ растворители на основе оксидов (и галогенидов) щелочных (и щелочноземельных) металлов и борного ангидрида. Наряду со сравнительно простыми составами, широко применяются смеси: $\text{BaO-V}_2\text{O}_3$, $\text{PbO-V}_2\text{O}_3$, $\text{PbF}_2\text{-V}_2\text{O}_3$, $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_3$, а также еще более сложные - $\text{PbO-PbF}_2\text{-V}_2\text{O}_3$ и $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-V}_2\text{O}_3$ [238,261-264]. Чаще всего используются составы, соответствующие эвтектикам и образующимся в этих системах легкоплавким соединениям. Основными их преимуществами являются высокая, практически универсальная растворяющая способность, гораздо более низкие температуры плавления, чем даже у боратов щелочных металлов, а также умеренная вязкость расплавов. Однако подобные растворители обладают рядом недостатков. Так, присутствие в них V_2O_3 несколько уменьшая летучесть расплавов, сильно увеличивает их вязкость. Добавление к PbO равного количества Pb -фторида уменьшает ее примерно в 1.5 раза, а при таком же количестве V_2O_3 -вязкость увеличивается в 3-4 раза [238]. Это существенно замедляет процесс переноса кристаллизуемого вещества к растущему кристаллу и, следовательно, скорость его роста. Кроме того, такие растворы-расплавы после затвердевания растворяются только при длительном кипячении в концентрированных кислотах. Поэтому по

возможности используются менее универсальные, но свободные от перечисленных недостатков растворители.

Среди альтернативных расплавов-растворителей рассматриваются молибдаты, особенно полимолибдаты щелочных металлов. Благодаря высокой химической активности, сравнительно низким температурам плавления они находят широкое применение в качестве растворителей при высокотемпературной кристаллизации из расплава в растворе. У молибдатов значительно ниже упругость пара по сравнению со свинцовисто-боратными расплавами, меньше вязкость, ниже температура плавления, лучше растворимость в воде. Вязкость их расплавов зависит от природы щелочного катиона и уменьшается в ряду Li-Na-K [238].

При кристаллизации $RAI_3(BO_3)_4$ из раствора в расплаве в качестве растворителя сначала использовались соединения $K_2SO_4-3MoO_3$ и $PbF_2-3B_2O_3$, предложенные ранее автором [265]. Но потери в первом случае превышали 50%, а во втором – около 10%. Это вело к невоспроизводимости результатов, плохому качеству мелкокристаллического материала, нарушению стехиометрии продуктов синтеза [266]. Попытки использовать указанные растворители, применяя различные способы герметизации тигля, в условиях высоких температур и сильно агрессивных сред, оказались неэффективными.

В отдельных опытах в случае растворителя $K_2SO_4-3MoO_3$, создавая давление паров расплавленных солей в наружном сосуде по отношению к тиглю с расплавом, приблизительно равное давлению пара раствора-расплава, удалось снизить потери массы до 5-7%. Вместе с тем, система $K_2SO_4-3MoO_3$ заслуживала дальнейшего детального изучения как основа растворителей для ортоборатов. В дальнейшем, при исследовании процесса испарения расплава $K_2SO_4-3MoO_3$ было установлено [266], что основным летучим компонентом является SO_3 , т.е. протекает реакция с образованием расплава, кристаллизующегося в виде калиевого тримолибдата, и улетучиванием серного ангидрида:



Тем не менее, расплав тримолибдата калия при высоких температурах также ощутимо испаряется [267]. Поскольку состав растворителя влияет на состав и качество выращиваемых кристаллов, то важно было установить его поведение при температурах кристаллизации. Согласно [267], скорость испарения расплава $K_2Mo_3O_{10}$ из открытых тиглей сравнительно невелика и при 1150°C составляет 12.4×10^{-3} г/см² (табл.1.2), но при большой продолжительности опытов потери расплава могут быть

ощутимыми. Проведенные исследования летучести и термической устойчивости тримolibдата калия при 900-1150°C в атмосфере воздуха [267] показали, что испарение летучей фракции существенно увеличивается с повышением температуры, что авторы связывают с образованием в испаряющемся расплаве более устойчивых комплексов.

Таблица.1.2. Суммарные потери массы и скорости испарения расплава $K_2Mo_3O_{10}$ (продолжительность испарения, 100 ч.) [267].

Т испарения, °С	Общая потеря массы, г	Скорость испарения $U \times 10^{-4}$, г/см ² ч
900	0.1080	1.3±0.1
1000	0.3064	3.8±0.3
1100	0.7396	9.2±0.5
1150	0.9971	12,4±0.8

Температурная зависимость скорости приведена на рисунке 1.14. Выше 1150°C испарение становится трудно контролируемым.

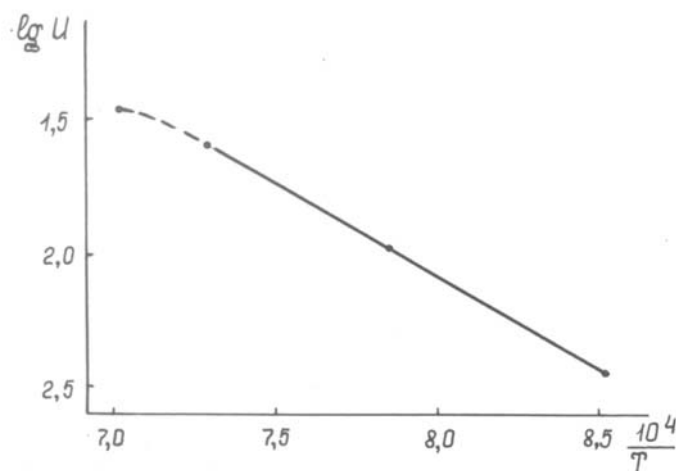


Рис.1.14. Зависимость логарифма скорости испарения расплава тримolibдата калия от температуры ($10^4/T$) [267].

Установлено, что испаряется как оксид калия, так и молибденовый ангидрид, причем K_2O испаряется быстрее. Согласно этим экспериментальным данным определяются изотермы и политермы потерь его массы для любого времени испарения, что позволяет с достаточной точностью определить точки насыщения раствора-расплава при построении кривых растворимости и контролировать процесс роста кристаллов, учитывая изменение концентрации раствора за счет улетучивания растворителя.

Таким образом, синтезированный в итоге тримолибдат калия оказался наиболее технологичным при синтезе большого семейства р.з-алюминиевых ортоборатов [259-264, 268]. Из кристаллохимического рассмотрения также следует, что для выращивания кристаллов боратов с изолированными VO_3 -треугольниками в кристаллической структуре более благоприятны расплавы с невысокой концентрацией борного ангидрида, как и расплавы, содержащие компоненты, способные разрыхлять борокислородные полимеры. К ним прежде всего относятся те, в состав которых входят крупные одновалентные катионы. Поэтому из многочисленных потенциальных расплавов-растворителей для этих боратов по кристаллохимическим соображениям предпочтение отдано полимолибдатам калия, $\text{K}_2\text{Mo}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n = 1-4,6,8$) [261, 269], температуры плавления которых при $n > 1$ не превышают 650°C . Изменяя отношение $\text{K}_2\text{O}/\text{MoO}_3$, можно менять структуру и свойства расплава, воздействовать на механизм и кинетику кристаллизации боратов.

В системах на основе тримолибдата калия температуры, при которых начинают кристаллизоваться $R\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$, а также последовательность образования побочных твердых фаз к тому же зависят от типа бората [261]. При взаимодействии $R\text{Al}$ -боратов с расплавом $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ раствор-расплав обогащается V_2O_3 и р.з. катионами по схеме:

$R' = \text{La-Nd}$:

а) $R'\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4 + \text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ (расплав I) $\rightarrow \text{Al}_5\text{VO}_9 +$ расплав II, б) расплав II $\rightarrow R'\text{Al}_2(\text{B}_4\text{O}_{10})\text{O}_{0.5} +$ расплав III, в) расплав III $\rightarrow R'\text{K}(\text{MoO}_4)_2 +$ расплав IV;

$R'' = \text{Sm-Lu, Y}$:

а) $R''\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4 + \text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ (расплав I) $\rightarrow \text{Al}_5\text{VO}_9 +$ расплав II, б) расплав II $\rightarrow R''\text{VO}_3 +$ расплав III, в) расплав III $\rightarrow R''\text{K}(\text{MoO}_4)_2 +$ расплав IV.

В результате на первой стадии выпадает в осадок богатый алюминием высокотемпературный алюмоборат, Al_5VO_9 , т.е. из расплава $R_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-MoO}_3$ удаляется часть Al_2O_3 . Руководствуясь принципом Ле-Шателье, избежать его образования удастся при некотором избытке в исходной шихте V_2O_3 , а также $R_2\text{O}_3$. Это еще больше усложняет исследуемые растворы-расплавы. Тем не менее, в псевдочетверной системе $R\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4\text{-K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\text{-R}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_3$ на тетраэдре составов можно выявить треугольные сечения ($R\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4 \leq 20$ мас.%), на отдельных участках которых в равновесии с многокомпонентным расплавом находятся лишь бораты $R\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ (рис.1.15).

Температура, при которой начинают кристаллизоваться те или иные фазы, зависит не только от состава, но и от концентрации раствора-расплава. Al_5VO_9

появляется обычно при 1130-1100°C, а молибдат – ниже 900°C. Образующиеся в первую очередь высокотемпературные кристаллы Al-бороалюмината Al_3BO_9 при охлаждении являются центрами зарождения $RAI_3(BO_3)_4$ и консервируются в них в виде включений, резко ухудшая качество кристаллов $RAI_3(BO_3)_4$. Как видно из схемы, в процессе взаимодействия раствор-расплав обогащается борным ангидридом и р.з.-катионами. Последние частично удаляются из него в составе $KR(MoO_4)_2$ лишь ниже 900°C. Поэтому сместить реакцию влево и тем самым подавить инконгруэнтное растворение можно было за счет избыточного введения B_2O_3 и R_2O_3 в исходный растворитель $K_2Mo_3O_{10}$.

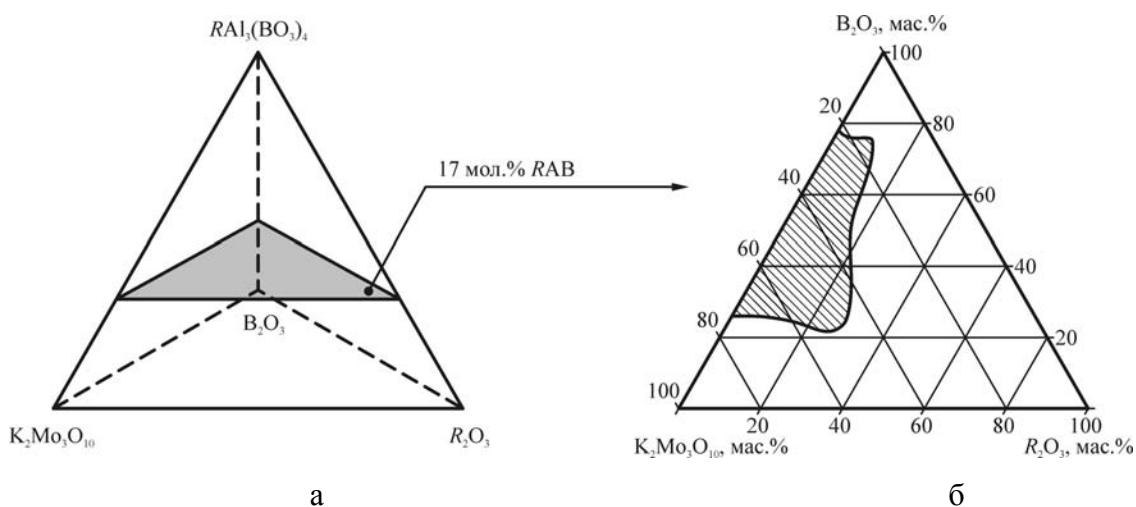


Рис.1.15. Схематическое изображение фазовых соотношений в псевдочетверных системах $RAI_3(BO_3)_4-K_2Mo_3O_{10}-R_2O_3-B_2O_3$.

а - тетраэдр составов $RAB-K_2Mo_3O_{10}-R_2O_3-B_2O_3$;

б - сечение тетраэдра на уровне 17 мас.% RAB и область мономинеральной кристаллизации RAB (заштрихована) в диапазоне 1150-900°C на примере $GdAl$ -бората [253,261].

В работе [270] исследовано фазообразование в системе $Y_2O_3-Al_2O_3-B_2O_3-K_2Mo_3O_{10}$, в результате которого зафиксирована область монофазного роста из раствора в расплаве $K_2Mo_3O_{10}-Y_2O_3-B_2O_3$ кристаллов $YAl_3(BO_3)_4$. При изучении фазовых соотношений установлено, что особенности сред кристаллизации (ширина метастабильной области, количество центров роста) зависят от состава расплава-растворителя $K_2Mo_3O_{10}-Y_2O_3-B_2O_3$ и существенно меняются при увеличении содержания Y_2O_3 . Поэтому исследовалась растворимость ИАБ в расплавах двух различных составов: 88.1 мас.% $K_2Mo_3O_{10}$ -3.5 мас.% Y_2O_3 -8.4 мас.% B_2O_3 (состав I) и 89.5 мас.% $K_2Mo_3O_{10}$ -10.5 мас.% B_2O_3 (состав II). Склонность боратных расплавов к значительному переохлаждению не позволила воспользоваться дифференциально-

термическим анализом. Растворимость определялась так называемым «зондовым методом» в сочетании с закалкой расплава. Температура равновесия между кристаллом и раствор-расплавом фиксировалась по изменению массы и микрорельефа граней пробной затравки. Насыщенным считался раствор-расплав, в котором масса «точечного» кристалла (0.02-0.03 г.) оставалась постоянной в течение 12 ч в пределах ± 0.002 г. В процессе многократных опытов удавалось определять температуру насыщения с погрешностью, не превышающей $\pm 2^\circ\text{C}$. После определения точки насыщения температура снижалась со скоростью 5°C в час до 850°C или вплоть до образования относительно низкотемпературной фазы для сред с концентрациями шихты менее 10 мас.%. После выдержки в течение 1-2 суток расплав декантировался, а осадок изучался микроскопическими и рентгенографическими методами. В результате многократных экспериментов температура образования низкотемпературных фаз определялась с точностью $\pm 5-10^\circ\text{C}$.

В области изученных концентраций ИАБ устойчив в широком интервале (рис.1.16)..

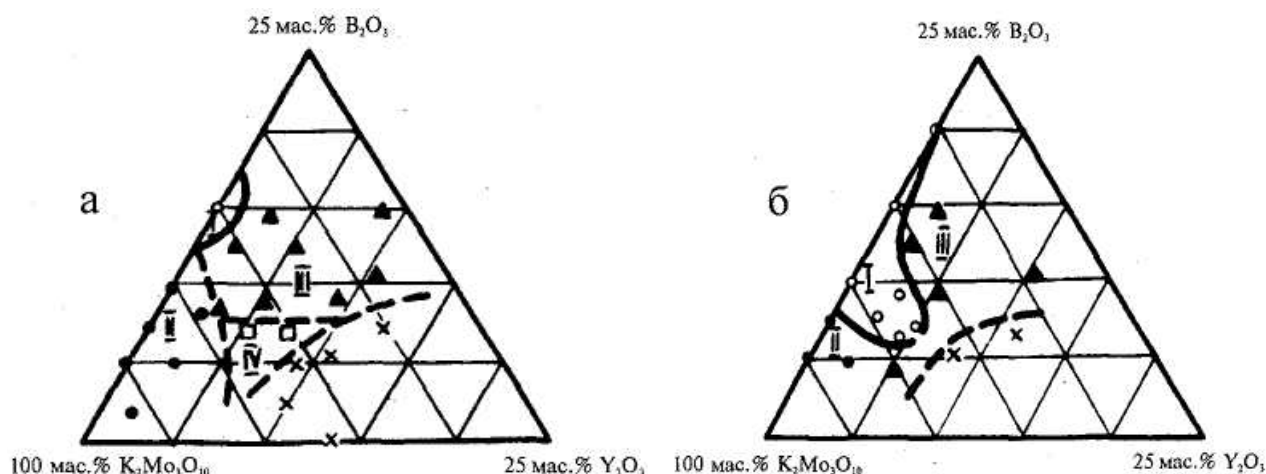


Рис.1.16. Фазовые соотношения в системе $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4\text{-(K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3)$ в интервале $1100\text{-}900^\circ\text{C}$. а - $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4\text{-(K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3)$ (см. рис. I.15) на уровне 20 мас.%; б - сечение тетраэдра составов на уровне 17 мас.% $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$. ○ I – область мономинеральной кристаллизации $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$; ● II – кристаллизация $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4\text{+Al}_5\text{BO}_9$; ▲ III – кристаллизация $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4\text{+YBO}_3$; □ IV – кристаллизация $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4\text{+Al}_5\text{BO}_9\text{+YBO}_3$; х - частичное плавление шихты при 1150°C и выдержке 50 часов [270].

При концентрации выше 17 мас.% с ИАБ сокристаллизуется более высокотемпературный иттриевый борат YBO_3 и выше 18 мас.% - ортотриборат алюминия $\text{Al}_5(\text{BO}_3)\text{O}_6$ для составов I и II соответственно. В таких средах сначала формируются высокотемпературные фазы, которые при охлаждении консервируются

растущим кристаллом ИАБ в виде включений. В расплавах с концентрациями шихты менее 10 мас.% ИАБ не образуются, а кристаллизуется калий-иттриевый молибдат $KY(MoO_4)_2$ в интервале 800-735°C.

При добавлении в растворитель оксида иттрия уменьшается растворимость ИАБ, несколько снижается верхний концентрационный предел его монофазного роста (рис.1.17).

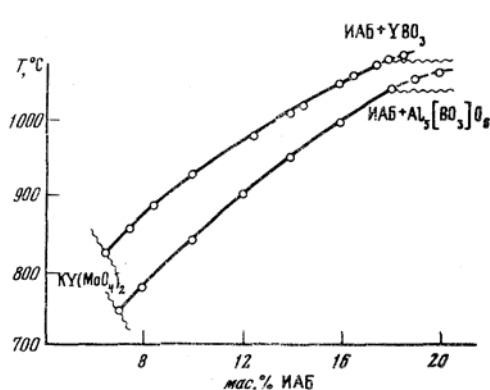


Рис.1.17. Зависимость растворимости ИАБ в расплаве составов I и II от температуры [270].

В этом случае увеличивается теплота растворения ΔH , рассчитанная по уравнению для идеальных растворов, с 8.5 до 11.5 ккал/моль для составов II и I соответственно:

$$\Delta H = -R(\partial \ln c_0 / \partial T^{-1}),$$

где c_0 - растворимость, T - абсолютная температура (К), R - универсальная газовая постоянная. Несмотря на приближенную оценку ΔH , ее изменение, в общем, свидетельствует о различной природе растворов-расплавов. Вероятно, кристаллизационная среда претерпевает структурные преобразования, что проявляется, в частности, и в различном фазообразовании в высокотемпературной области кривых растворимости.

В растворах-расплавах на основе растворителей I и II осуществлена серия экспериментов по выращиванию кристаллов в температурном интервале 1060 - 900°C. Методом охлаждения получены кристаллы ИАБ размером до 1.5 см в результате спонтанной кристаллизации, а также изометричные до 3.0 см (состав I) и удлиненные вдоль оси c 3.5x0.8 см (состав II) при выращивании на «точечных» затравках размером 0.1-0.3 см.

При обогащении растворителя оксидом иттрия выход кристаллов увеличивается и составляет для состава I 75% при спонтанной кристаллизации, а в опытах по выращиванию на затравках до 90%, что подтверждает объективность данных по растворимости ИАБ в столь сложной системе.

В расплаве $\text{PbF}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ при большой концентрации PbF_2 наблюдается многообразие фазовых переходов и сильная его летучесть, а при повышении содержания B_2O_3 значительная вязкость и склонность застекловываться [271]. При исследовании областей плавления и кристаллизации $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ в системе $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4\text{-(PbF}_2\text{-B}_2\text{O}_3)$ в интервале $1147\text{-}897^\circ\text{C}$ установлено, что максимальной растворяющей способностью обладает растворитель, содержащий от 10 до 30 мас.% B_2O_3 [272]. В этом случае достигается полное плавление шихты с концентрацией бората до 50 мас.% при 1150°C . Область кристаллизации $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ весьма обширна (рис.1.18).

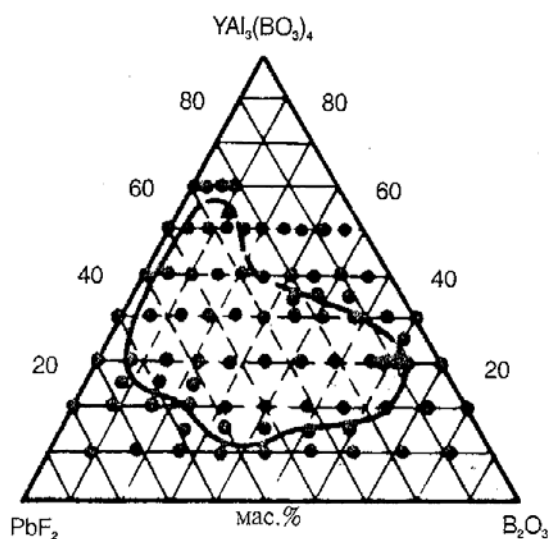


Рис.1.18. Проекция области кристаллизации $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ в интервале $1150\text{--}900^\circ\text{C}$ псевдотройной системы $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4\text{-(PbF}_2\text{-B}_2\text{O}_3)$ на плоскость ее сечения при 900°C [272].

Область мономинеральной кристаллизации $\text{GdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ в системе 20 мас.% $\text{GdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ - 80 мас.% ($\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$) ограничивается с одной стороны содержанием Gd_2O_3 в растворителе от 25 до 85 мол.%, а с другой концентрацией Gd_2O_3 (12 - 25 мол.%) [273]. При более низких концентрациях борного ангидрида совместно с GdAl -боратом образуется $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$. Было отмечено, что максимального значения растворимость Gd_2O_3 в этой области достигает при содержании B_2O_3 в растворе-расплаве от 25 до 30 мол.%. Увеличение же концентрации Gd_2O_3 приводит к совместной кристаллизации $\text{GdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ и GdBO_3 .

Мономинеральная область NdAl -бората ограничена содержанием Nd_2O_3 в растворителе не более 25 мол.% и B_2O_3 - от 65 до 25 мол.% [274]. При увеличении концентрации Nd_2O_3 в растворителе (выше 25 мол.%) наряду с $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ появляется высокотемпературный NdBO_3 . От концентрации B_2O_3 зависит, в основном, выпадение другой высокотемпературной фазы $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ (Al_5BO_9 , или $\text{Al}_5(\text{BO}_3)\text{O}_6$). С

увеличением содержания в растворителе B_2O_3 более 65% раствор-расплав частично расслаивается, $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ здесь практически не кристаллизуется. Повышение концентрации $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ до 30% приводит к образованию в растворе-расплаве $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ уже при содержании в растворителе Nd_2O_3 около 12 мас.%. При более высоких концентрациях $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ и температурах область мономинеральной кристаллизации NdAl -бората выклинивается. Ниже 20%-ной концентрации при содержании в растворителе более 12 мол.% Nd_2O_3 образуется главным образом $\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$. Таким образом, для выращивания кристаллов NdAl -ортобората наиболее пригодны растворы-расплавы с 20%-ной его концентрацией.

Сравнение областей монофазной кристаллизации NdAl - и GdAl -боратов показывает, что эти области перекрываются, что позволяет получать кристаллы переменного состава $(\text{Nd,Gd})\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ [273].

Кристаллизация $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ из раствора в расплаве $\text{BaO-B}_2\text{O}_3$ показала, что в случае менее 50%-ной концентрации NdAl -ортоборат не синтезируется. Максимален выход кристаллов при его содержании 57-60 мас.% [275].

В экспериментах по синтезу кристаллов $(\text{Nd}_x\text{Y}_{1-x})\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ авторами [264] исследовалась область его монофазной кристаллизации в пятикомпонентной оксидной системе $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$. Постепенное замещение иттрия на неодим приводит к незначительному расширению монофазной области $(\text{Y,Nd})\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$.

В работе [276] из раствора в расплаве $\text{K}_2\text{O-MoO}_3$ получены мелкие кристаллы $\text{Nd}_x\text{Y}_{1-x}(\text{Ga}_{0.3}\text{Al}_{0.7})_3(\text{BO}_3)_4$ ($x = 0.05$ и 0.15) изометричного габитуса, а также кристаллы $\text{Y}_{1-x}\text{Yb}_x\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ ($x = 0.005, 0.02, 0.05, 0.10$ и 0.15).

Результаты опытов по определению поля кристаллизации $\text{YGa}_3(\text{BO}_3)_4\text{-PbF}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ приведены на рисунке 1.19 [277]. Сплошной линией изображена изотерма плавления при 900°C для изученных соотношений исходных компонентов. Как видно из этой схемы, полное плавление (в течение суток) наблюдается в участках, обогащенных фтористым свинцом. Даже смеси с большим содержанием B_2O_3 (60-70 мас.%) плавятся при 900°C только в тех случаях, когда концентрация PbF_2 не менее 20-22 мас.%, а $\text{YGa}_3(\text{BO}_3)_4$ не более 45 мас.%. Борат кристаллизуется в основном при равных соотношениях массовых долей B_2O_3 , PbF_2 и $\text{YGa}_3(\text{BO}_3)_4$ и в смесях, обедненных фтористым свинцом. Большая часть поля кристаллизации бората приходится на участки с частичным плавлением. Кристаллы в этих случаях очень мелкие, содержат многочисленные включения растворителя и побочных фаз.

Получение кристаллов бората из раствора в расплаве смеси борного ангидрида и фтористого свинца в интервале 900-700°C возможно только на участке, прилегающем к изотерме плавкости. Он ограничен концентрацией $YGa_3(BO_3)_4$ в пределах 20-40 мас.% при отношении массовых долей PbF_2 и B_2O_3 от 1:2 до 2:1. В этих случаях $YGa_3(BO_3)_4$ является единственной кристаллизующейся фазой. Кристаллы бората имеют размер 0.5-1.5 мм прозрачны, бесцветны, практически не содержат включений.

Кроме иттрий-галлиевого бората в изучаемой системе установлены борат свинца, различные модификации оксида галлия и фаза "х", не идентифицируемая ни с одним из известных соединений. Она кристаллизуется в виде пластинок гексагональной формы практически во всех опробованных концентрациях. Они полностью сменяют борат при увеличении содержания фтористого свинца. По результатам полуколичественного спектрального анализа фаза "х" содержит Pb (>1.0%), Ga (0.1-0.3%), Y (>1.0%) и B(0.6-0.9%).

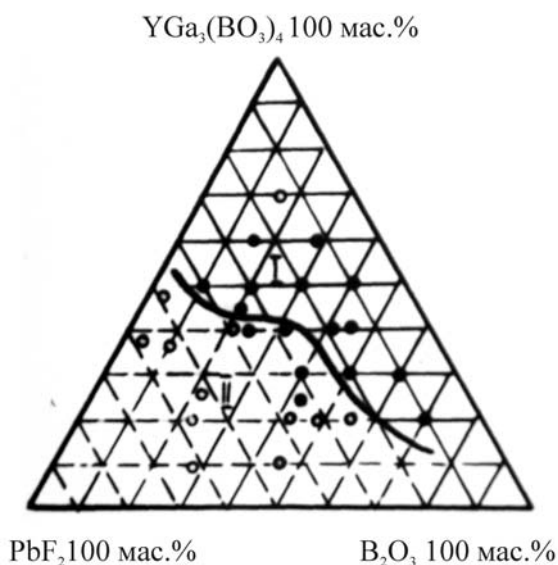


Рис.1.19. Область кристаллизации $YGa_3(BO_3)_4$ в системе $YGa_3(BO_3)_4$ -(PbF_2 - B_2O_3) в диапазоне 900-700°C и изотерма плавления при 900°C. ●I – «частичное» плавление шихты при выдержке 50 часов; ○II - полное плавление [277].

Борат свинца $Pb_2B_2O_5$ (α - и β -модификации), хорошо идентифицируемый по межплоскостным расстояниям, кристаллизуется в системе при содержании фтористого свинца не менее 45 мас.% и оксида бора не более 40-45 мас.%. Кристаллы оксида галлия выпадают в небольших количествах преимущественно при соотношении $YGa_3(BO_3)_4$ и PbF_2 примерно 1:1. Как правило, они имеют удлиненную столбчатую форму, бесцветны или окрашены в розовые и темно-серые тона.

Область кристаллизации иттрий-галлиевого бората в системе $YGa_3(BO_3)_4$ -(Bi_2O_3 - B_2O_3) значительно обширнее, чем в случае $YGa_3(BO_3)_4$ - PbF_2 - B_2O_3 (рис.1.20). Полное

плавление (максимальный нагрев 900°C) здесь смещено к ветви $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ и имеет место при содержании бората не более 22-23 мас.%.

$\text{YGa}_3(\text{BO}_3)_4$ кристаллизуется в области существования расплава при концентрации его 12-22 мас.% и содержании B_2O_3 20-40 мас.%, а Bi_2O_3 – 68-38 мас.%. При увеличении содержания бората до 30 мас.% и более размер кристаллов резко уменьшается (до 0.1-0.3 мм). При $\text{YGa}_3(\text{BO}_3)_4$ в шихте менее 12 мас.% и оксида висмута до 10 мас.% его кристаллы не образуются. Самые качественные образцы получены при концентрации бората в исходной шихте от 25 до 60 мас.% и соотношении в растворителе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{:B}_2\text{O}_3$ от 1:1 до 3:1 в массовых долях.

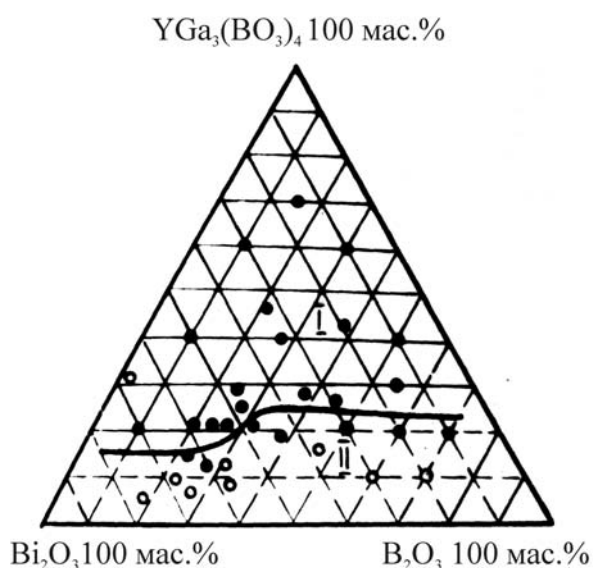


Рис.1.20. Область кристаллизации $\text{YGa}_3(\text{BO}_3)_4$ при 1000-700°C в системе $\text{YGa}_3(\text{BO}_3)_4\text{-(Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3)$ и изотерма плавкости при 900°C. ●I – «частичное» плавление шихты при 1000°C в течение 50 часов; ○II - полное плавление [277].

Кроме $\text{YGa}_3(\text{BO}_3)_4$, в этой системе выделена β -модификация оксида галлия, как и в системе с PbF_2 , оксид висмута (α -, β - и γ -модификации) и удлинённые уплощённые водяно-прозрачные кристаллы, предположительно, YGa_2O_9 .

В работе [259] из раствора в расплаве $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\text{-B}_2\text{O}_3$ получены кристаллы $\text{Cr}^{3+}\text{:YAl}_3(\text{BO}_3)_4$, в которых концентрация хрома намного превышала его содержание в борате исходной шихты. Также отмечено неравномерное его содержание в кристалле: в центре и минимальное на периферии, т.е. уменьшается с ростом кристалла. Этими же авторами также синтезированы ромбоэдрические кристаллы $\text{Cr}^{3+}\text{:RAl}_3(\text{BO}_3)_4$ ($R=\text{Y,Gd}$) оптического качества [278]. Концентрация Cr^{3+} в борате исходной шихты составляла от 0.2 до 5.0 ат.%. Об особенностях распределения хрома в полученных кристаллах не сообщается.

Авторами [279,280] получены кристаллы $(Nd_xY_{1-x})Al_3(BO_3)_4$ ($x = 0.05, 0.1, 0.6, 0.65, 0.7$ и 0.75) размером $4 \times 4 \times 6$ мм из раствора в расплаве на основе тримолибдата калия в результате спонтанной кристаллизации. В качестве растворителя использовалась сложная система $(Nd,Y)_2O_3-B_2O_3-K_2Mo_3O_{10}$. Исходный состав шихты был выбран с учетом определенных ранее в [270,273] областей мономинеральной кристаллизации $YAl_3(BO_3)_4$ и $NdAl_3(BO_3)_4$. Концентрация бората в исходной шихте составляла 20 мас.%, а скорость охлаждения - $0.5-8^\circ C/сут$. С увеличением содержания неодима, кристаллы становятся более вытянутыми вдоль оси c .

В работе [281] исследованы рост и физические свойства кристаллов $Nd^{3+}:GdAl_3(BO_3)_4$ ($Nd^{3+}=0.01-0.05$ от позиции гадолиния), выращенных на основе калиевого тримолибдата (90 мас.% растворителя и 10 мас.% бората). Авторы считают, что кристаллы такого состава растут «легче» и обладают более высокими оптическими качествами, чем иттриевые, потому что ионный радиус Gd^{3+} ($R_{Gd}=1,02\text{А}$) ближе к радиусу Nd^{3+} ($R_{Nd}=1.03\text{А}$), чем Y^{3+} ($R_Y=0.93\text{А}$). Из раствора в расплаве авторами [282] получены кристаллы $Yb_xY_{1-x}Al_3(BO_3)_4$, относящиеся к пространственной группе $R32$.

Кристаллизация тугоплавких боратов

Простые и двойные ортобораты с одновалентными катионами, как правило, синтезированы методом твердофазных реакций, а также из расплава при изучении диаграмм состояния систем, а мелкие кристаллы для рентгенографических и рентгенофазовых исследований получали обычно сплавлением борной кислоты с соответствующим карбонатом [283-287]. В ряде случаев требовалось применение специальных методик. Например, кристаллы $\alpha-Li_3BO_3$ размером около 0.1 мм удалось получить лишь при отжиге смеси Li_2O и B_2O_3 в замкнутой системе в течение 160 часов при $700^\circ C$.

Многие ортобораты с двухвалентными металлами также получены аналогичным образом [288]. Для простых их представителей самым распространенным приемом является сплавление оксидов металлов с борным ангидридом или борной кислотой, а также их карбонатов (иногда нитратов, хлоридов или фторидов) с борной кислотой. Таким образом, в интервале от 500 до $1350^\circ C$ синтезированы, в частности, $Be_2(BO_3)F$ [289], $Mg_3(BO_3)F_3$ [290], $Ca_3(BO_3)_2$ [291,292], $4BaOxB_2O_3$, $3BaOxB_2O_3$, $3CdOxB_2O_3$ [293], $Ni_3(BO_3)_2$ [294], $4PbOxB_2O_3$ [295] и ряд других. Время выдержки при

максимальной температуре составляло от 70 часов до нескольких недель. Самые высокие температуры и длительные выдержки характерны для Mg-, Ca-, Sr-, Ba-боратов. Полученный в результате материал представлял собой обычно порошок. Следует отметить, что существенную роль играло медленное охлаждение от максимальной температуры, что способствовало образованию более крупных кристаллов.

В связи со склонностью расплавов боратов к переохлаждению получение качественного кристаллического материала более перспективно из раствора в расплаве, а в некоторых случаях и гидротермальным методом. При раствор-расплавной кристаллизации в качестве растворителей использовались галогениды, окислы и бораты щелочных и щелочноземельных металлов, а также свинца и висмута [296]. Раствор-расплав предварительно выдерживался некоторое время при 800–1200°C и охлаждался по 2-5 град/час. Размер кристаллов достигал 2-3 мм.

В гидротермальных условиях при 600°C при разложении берилла $\text{Al}_2\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$ в водном растворе фтористого алюминия и буры получены кристаллы $\text{Be}_2(\text{BO}_3)\text{F}$ [289]. В системе $\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ синтезирован котоит при 350-470°C и концентрации B_2O_3 до 4 мас.%, а также $\text{Ca}_3(\text{BO}_3)_2$ при 200-680°C в системе $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ [297,298]. В системе $\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ с добавлением MnO при 450°C и давлении около 1000 атм. получен джимбоит [299]. Гидротермальным методом синтезированы LiCdBO_3 [300] и ряд других соединений. Кристаллы обычно намного мельче, чем при раствор-расплавной кристаллизации.

Самые многочисленные среди безводных ортоборатов соединения двух- и трехвалентных элементов можно подразделить на две группы: 1) бораты двухвалентных Mg, Ca, Sr, Ba, Mn, Fe, Cd, Ni, Cu, Co, Zn с трехвалентными Al, Fe, Mn, а также с Ga, Ti, V, Cr и 2) бораты Ca, Sr, Ba, Co с р.з.э. Соединения первой группы синтезированы чаще всего одним из четырех способов: 1) сплавлением оксидов соответствующих металлов (карбонатов) с борным ангидридом или борной кислотой; 2) раскристаллизацией расплава (стекла) стехиометрического состава; 3) из растворов в расплавах; 4) в гидротермальных условиях.

Так, например, $\text{MgGa}(\text{BO}_3)\text{O}$ получен сплавлением смеси MgCO_3 , Ga_2O_3 и H_3BO_3 при 900–1000°C [301]. При нормальном давлении синтезированы также соединения со структурой варвикита с общей формулой $M^{3+}M^{2+}(\text{BO}_3)\text{O}$ (сочетания - CaMg , GaCo , CrMg , CrCo , ScMg , ScCo , ScMn , InCo , FeMn). Температуры синтеза - 900-1200°C, а исходная шихта смеси оксидов или карбонатов металлов и борной

кислоты [302]. При давлениях 40 и 80 кбар и тех же температурах удалось получить и AlMgVO_4 , но уже со структурой оливина, т.е. синтетический аналог сингалита [302,303]. Из смеси оксидов Fe_2O_3 , NiO и борной кислоты при 800–1100°C и давлении 30–50 кбар получен также двойной борат трехвалентного железа и никеля FeNiVO_4 [303]. При раскristаллизации стекла стехиометрического состава синтезирован $\text{SrO}_x\text{Al}_2\text{O}_3\text{xV}_2\text{O}_3$. Смесь плавилась на воздухе при 1150°C, а затем выдерживалась 48 часов при 900°C [304].

Из боратов первой группы в гидротермальных условиях наиболее подробно изучен синтез минералов людвигит-вонсенитового ряда [297]. В окислительной среде и при сравнительно низкой концентрации V_2O_3 формируются магниевые разновидности людвигита. С ростом восстановительного потенциала и увеличением концентрации V_2O_3 они сменяются железистыми и, наконец, вонсенитом. В работе [297] предпринята попытка моделирования процесса образования минералов этого ряда в магниевых скарнах. Для гидротермального синтеза гулсита $(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})_2(\text{Fe}^{3+}, \text{Sn}^{4+})\text{VO}_5$ с различным содержанием Sn и Fe опыты проводились в умеренно-восстановительных условиях (восстановитель $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{xH}_2\text{O}$, окислитель – 20% раствор H_2O_2) при 300-700°C [297].

Основные приемы получения боратов двух- и трехвалентных элементов второй группы - твердофазный синтез и раствор-расплавная кристаллизация. Так, р.з.-стронциевые бораты с общей формулой $\text{Ln}_2\text{Sr}_3(\text{VO}_3)_4$ с $\text{Ln}=\text{Eu}, \text{Tm}, \text{Lu}$, а также $\text{Lu}_2\text{Ba}_3(\text{VO}_3)_4$ получены нагреванием стехиометрической смеси оксидов р.з.э. SrCO_3 (BaCO_3) и H_3VO_3 до 700-800°C. После 6-часовой выдержки образцы охлаждались, перетирались и вновь нагревались до 1100°C (выдержка 3 часа) [305]. Прозрачные и однородные кристаллы размером до 5 мм этих же двойных боратов синтезированы в системе $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-SrO-V}_2\text{O}_3$ при 1100°C и длительном перемешивании (около суток) твердой фазы $\text{Ln}_2\text{Sr}_3(\text{VO}_3)_4$ с ее равновесным насыщенным расплавом; в близких условиях из раствора в расплаве (система $\text{BaO-V}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$) при 1100°C выделены также и кристаллы $\text{La}_2\text{Ba}_3(\text{VO}_3)_4$ [305]. Мелкие кристаллы двойных боратов двух- и трехвалентных элементов получены в основном при изучении различных тройных систем с борным ангидридом. В таблице 1.3 приведены некоторые из них.

Большинство простых боратов трехвалентных элементов плавятся с разложением или имеют фазовые переходы ниже температур плавления и относительно высокую термическую устойчивость.

Таблица 1.3. Системы с безводными ортоборатами трехвалентных элементов

Соединение	Система	Лит.
$2\text{SrO}_x\text{Al}_2\text{O}_3 \times \text{B}_2\text{O}_3$	SrO-Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃	[304]
$\text{BaO}_x 2\text{Al}_2\text{O}_3 \times 2\text{B}_2\text{O}_3$	BaO-Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃	[306]
$\text{BaO}_x \text{Al}_2\text{O}_3 \times 2\text{B}_2\text{O}_3$	BaO-Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ (+26% Li ₂ O)	[306]
$5\text{BaO}_x 2\text{Al}_2\text{O}_3 \times 6\text{B}_2\text{O}_3$	BaO-Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃	[306]
$\text{La}_3\text{Ca}_3(\text{BO}_3)_5$	La ₂ O ₃ -CaO-B ₂ O ₃	[306]
$\text{La}_2\text{Ca}_3(\text{BO}_3)_4$	La ₂ O ₃ -CaO-B ₂ O ₃	[307]
$\text{Yb}_2\text{Ca}_3(\text{BO}_3)_4$	Yb ₂ O ₃ -CaO-B ₂ O ₃	[308]
$10\text{BaO}_x \text{Al}_2\text{O}_3 \times \text{B}_2\text{O}_3$	BaO-Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃	[306]
$2\text{BaO}_x \text{Al}_2\text{O}_3 \times 4\text{B}_2\text{O}_3$	BaO-Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃	[306]
$\text{BaO}_x \text{Al}_2\text{O}_3 \times \text{B}_2\text{O}_3$	BaO-Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃	[306]
$\text{La}_2\text{Ba}_3(\text{BO}_3)_4$	La ₂ O ₃ -BaO-B ₂ O ₃	[309]
$\text{La}_2\text{Sr}_3(\text{BO}_3)_4$	La ₂ O ₃ -SrO-B ₂ O ₃	[305]
$\text{Pr}_2\text{Sr}_3(\text{BO}_3)_4$	Pr ₂ O ₃ -SrO-B ₂ O ₃	[305]
$\text{Gd}_2\text{Sr}_3(\text{BO}_3)_4$	Gd ₂ O ₃ -SrO-B ₂ O ₃	[305]
$R_2\text{Sr}_3(\text{BO}_3)_4$ (R=La, Nd, Pr, Gd, Tb, Dy, Ho, Er)	R ₂ O ₃ -SrO-B ₂ O ₃	[305]

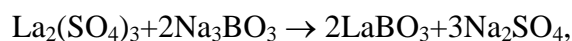
Поэтому помимо твердофазного синтеза их порошков из оксидов, условия которого для некоторых боратов приведены в таблице 1.4, мелкие кристаллы выращивались главным образом из раствора в расплаве, гидротермальным методом и из газовой фазы.

Таблица 1.4. Условия твердофазного синтеза некоторых боратов трехвалентных элементов.

Соединение	T синтез., °C	Время синтез., ч	Лит.	Соединение	T синтез., °C	Время синтез., ч	P синтез., кбар	Лит.
YBO ₃	1200-1400	2-4	[310]	Lu(BO ₃)	1200-1400	2-4	-	[310]
La(BO ₃)	1000-1300	-	[311]	Sc(BO ₃)	1200-1400	0.1 - 1	-	[312]
Sm(BO ₃)	1200-1400	2-4	[310]	AlBO ₃	1060-1100	1	30-40	[313]
Eu(BO ₃)	1200-1400	2-4	[310]	Al ₃ (BO ₄)O ₂	800-1200	1	25-50	[313]
Dy(BO ₃)	1200-1400	2-4	[310]	GaBO ₃	880-1200	1	40-90	[313]
Ho(BO ₃)	1200-1400	2-4	[310]	VBO ₃	700	8	3	[314]
Er(BO ₃)	1200-1400	2-4	[310]	Fe(BO ₃)	670-800	100	1	[296]
Tm(BO ₃)	1200-1400	2-4	[310]	Fe ₃ (BO ₄)O ₂	860-900	100	1	[296]
Yb(BO ₃)	1200-1400	2-4	[310]					

- нет данных.

Простые бораты состава $3R_2O_3 \cdot B_2O_3$ ($R=La, Pr, Nd, Sm, Dy, Ho, Er, Tm, Yb$) получены лишь в виде порошка по стандартной методике твердофазного синтеза из оксидов [305,315], а $LaBO_3$ путем реакциями обмена между La-сульфатом и Na-боратами при 800-1000°C [311]:



а также при разложении двойного бората La и Ca при 900-1000°C [307]:



При раствор-расплавной кристаллизации использовались разнообразные растворители: B_2O_3 , PbO , Bi_2O_3 , $Bi_2O_3 \cdot B_2O_3$, $PbO \cdot B_2O_3$, $PbF_2 \cdot B_2O_3$ с различными соотношениями компонентов (последние иногда с добавкой MoO_3), бораты натрия, $CaCO_3$, соединения из системы $SrO \cdot B_2O_3$ (табл.1.5).

Таблица 1.5. Раствор-расплавная кристаллизация боратов трехвалентных элементов.

Соединение	Растворитель	T макс, °C, выдержка,ч	V охл, °/ч, T мин., °C	Лит.
$2Al_2O_3 \cdot B_2O_3$	B_2O_3	1000, 70	-	[316]
$9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$	B_2O_3	1000, 70	-	[316]
$Fe(BO_3)$	PbO	-	-	[317,318]
	B_2O_3	670, 48	Закалка	[296]
	Bi_2O_3	-	-	[296]
$Fe_3(BO_4)O_2$	B_2O_3	850	-	[319]
	$Na_3(BO_3)$	1200, 18	-	[320]
	Bi_2O_3	1150, 8	2, 600	[320]
	PbO	-	-	[317]
$Fe_{1-x}M_xBO_3$	$Bi_2O_3 \cdot B_2O_3$	1200	900	[321]
$Fe_{0.9}Ga_{0.1}BO_3$	$Bi_2O_3 \cdot B_2O_3$	1145	1, 1000	[321]
$CrBO_3$	-	900-1175, 12	Закалка	[322]
$12Bi_2O_3 \cdot B_2O_3$	B_2O_3	-	-	[323]
$LaBO_3$	$PbO \cdot PbF_2 \cdot B_2O_3$	1270, 7	5.5, 700	[324]
$NdBO_3$	$SrO \cdot B_2O_3$	1100	-	[305]
	$B_2O_3 \cdot MoO_3 \cdot PbO \cdot PbF_2$	1270, 1	4.5, 800	[324]
$PrBO_3$	$B_2O_3 \cdot MoO_3 \cdot PbO \cdot PbF_2$	1280, 5	6, 800	[324]
$SmBO_3$	$Na_2B_4O_7$	1300	850	[325]
$LuBO_3$	$B_2O_3 \cdot PbO \cdot PbF_2 \cdot PbO_2$	1260, 20	1, 1150	[324]
$ScBO_3$	$BaO \cdot B_2O_3$	1160	1.2, 850	[309]
		1170	0.9, 740	[309]
$FeBO_3$	$Bi_2O_3 \cdot B_2O_3$	1135	0.5, 600	[296]

- нет данных

Из раствора в расплавах $PbO-PbF_2-B_2O_3$ и $PbO-B_2O_3$ получены кристаллы боратов RBO_3 ($R=La, Pr, Nd, Dy, Ho, Er, La$) в плотно закрытых крышками Pt-тиглях [326]. После первоначальной выдержки при 1250-1270°C в течение 1-6 часов расплав или медленно охлаждался (1-6 град/час), или поддерживалась та же температура для испарения растворителя. В ортоборатах $LaBO_3$ и $NdBO_3$ (структура арагонита) происходят фазовые переходы при 1490 и 1090°C соответственно [327]. С целью получения кристаллов $PtBO_3$ и $NdBO_3$ концентрации их в растворе-расплаве уменьшались настолько, чтобы точки насыщения этих боратов оказались ниже температур фазовых переходов. Содержание свинца в кристаллах составляло 0.36 мас.%. Полученные образцы - бесцветные или окрашенные р. з. -ионами пластинки 10 x 4 мм или стержни 8 x 1 x 1 мм. Кристаллы $DyBO_3$, $HoBO_3$ и $ErBO_3$ выделены в виде непрозрачных и сдвойникованных пластинок гексагональной формы. Они образуются как на поверхности расплава, так и на дне тигля. Хотя дифференциально-термический анализ, проведенный для этой группы соединений, никаких переходов не установил, здесь, по-видимому, он имеет место ниже температуры кристаллизации.

При попытке синтезировать изоструктурный кальциту $LuBO_3$ медленным охлаждением раствора - расплава на основе $PbO - B_2O_3$ получены сдвойникованные пластинчатые кристаллы со структурой фатерита. Применяя в качестве растворителя PbF_2 , прозрачные бесцветные кристаллы удалось получить при испарении раствора-расплава с одновременным охлаждением от 1260 до 1160°C [326].

Ортобораты р.з.э. выделены также в системах $Na_2O-B_2O_3-Ln_2O_3$ при насыщении расплавов $Na_2O-B_2O_3$ оксидами редких земель до состояния равновесия при 900°C с последующей отмывкой образующихся боратов [305]. Ортобораты р.з.э. от Dy до Lu выделялись при всех изученных отношениях $B_2O_3:Na_2O$ от 2 до 17, а $PrBO_3$, $SmBO_3$, $EuBO_3$, $GdBO_3$ и $TbBO_3$ лишь из высоко- или среднещелочных натриево-боратных расплавов ($B_2O_3:Na_2O$ от 2 до 7) [305]. Плоские игольчатые кристаллы $LaBO_3$ получены при охлаждении насыщенной окисью La расплавленной буры в интервале 1200-1000°C. В системе $Sm_2O_3-SrO-B_2O_3$ при 1000°C выделены желтые прозрачные пластинки Sm-ортобората размером 2-3 мм, которые при охлаждении мутнели. В системах $Eu_2O_3-SrO-B_2O_3$ и $Nd_2O_3-SrO-B_2O_3$ синтезированы бораты $EuBO_3$ и $NdBO_3$ [305].

Также были получены некоторые р.з.-ортобораты RBO_3 (рис.1.21 а) и Al-ортотриборат $Al_5(BO_3)O_6$ (рис.1.21 б) в сложных системах $B_2O_3-Al_2O_3-R_2O_3-K_2O-MoO_3$. Р.з.-ортобораты синтезируются, как правило, при содержании R_2O_3 выше 15 мол.%, а ортотриборат с повышением концентрации главным образом Al_2O_3 и B_2O_3 [238].

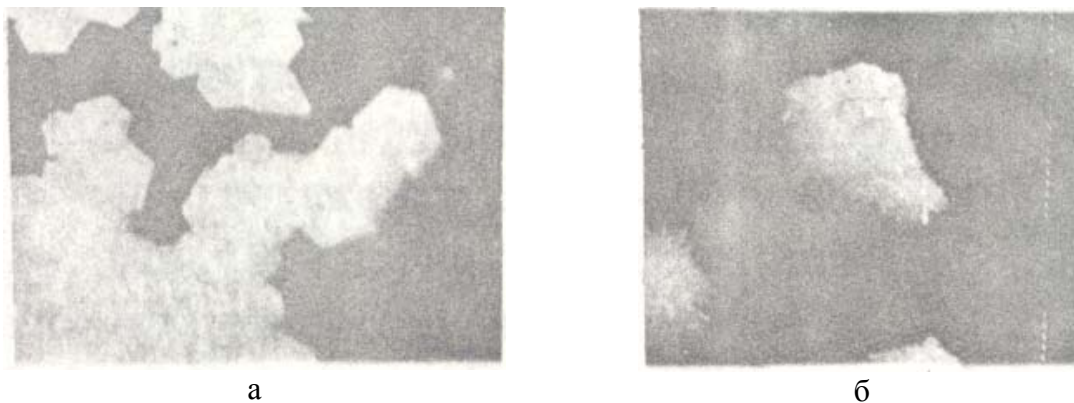


Рис.1.21. Кристаллы синтезированные в молибдатных растворах-расплавах. а - YVO_3 (ув. 16х); б - $\text{Al}_2(\text{Al}_3\text{VO}_9)$ (ув. 24х) [239].

В гидротермальных условиях получены кристаллы $\text{Fe}_3(\text{BO}_4)\text{O}_2$, FeVO_3 , AlVO_3 [328], CrVO_3 , TiVO_3 и VVO_3 . Окислительная среда при синтезе Fe-ортоборатов создавалась окислением 30% H_2O_2 [297]. С повышением давления кислорода поле кристаллизации $\text{Fe}_3(\text{BO}_4)\text{O}_2$ расширялось за счет FeVO_3 [297]. Кристаллы CrVO_3 выделены в системе $\text{CrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 - \text{B}_2\text{O}_3$ (запаянная золотая трубка, температура 700°C , давление 3 кбар, время выдержки 12 часов) [314], а также в системе $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Cr} - \text{CrCl}_3 - \text{H}_3\text{BO}_3$ (печь с градиентом температур $T_1=990^\circ\text{C}$, $T_2=1000^\circ\text{C}$, выдержка 4 суток, охлаждение до комнатной температуры за 3 часа) [329].

Из газовой фазы получены только кристаллы FeVO_3 : а) методом газотранспортных реакций с участием Cl ; б) реакцией в газовой фазе окислов Fe_2O_3 и V_2O_5 с применением HCl как транспортирующего агента [330].

Группа ортоборатов с общей формулой $M^{2+}M^{4+}(\text{BO}_3)_2$ ($M^{2+} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Cd}, \text{Mn}, \text{Co}$; $M^{4+} = \text{Sn}, \text{Zr}, \text{Ti}$) синтезирована при нагревании смеси H_3BO_3 , оксидов M^{2+} и M^{4+} до плавления и последующим охлаждением со скоростью 5 - 50 град/час. Избыточный расплав $M_2\text{O}_x\text{B}_2\text{O}_3$ затвердевал в виде стекла и отмывался кислотой [288,331]. Эти же бораты (составы BaTi , MgSn , CaSn , SrSn , BaSn , CaZr , SrZr , BaZr) получены в результате твердофазного синтеза при $900-1000^\circ\text{C}$ на протяжении 20-100 часов [332]. $\text{CaSn}(\text{BO}_3)_2$, а также его Mg-, Mn-, Fe- и Ba-аналоги синтезированы в гидротермальных условиях при температурах от 300 до 700°C по реакциям $\text{CaCO}_3 + \text{SnO}_2 + 2\text{H}_3\text{BO}_3 = \text{CaSnB}_2\text{O}_6 + 3\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ и $\text{CaO} + \text{SnO}_2 + \text{бура} = \text{CaSnB}_2\text{O}_6 + \text{касситерит} + \text{CaCl}_2$ (в растворе) [297].

Электролизом получен борат Mg и Ti - $2\text{MgO}_x\text{TiO}_2\text{xB}_2\text{O}_3$ из шихты состава $2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot x\text{Na}_2\text{O} + 1/2\text{LiF} + 1/2.5\text{TiO}_2 + 1.5\text{MgO}$ [333].

Простые бораты пятивалентных элементов выделены при сплавлении оксидов с борным ангидридом ($3\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{V}_2\text{O}_3$) нагреванием смеси в течение 4 часов при 700-900°C [334], а $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot x\text{V}_2\text{O}_3$ сплавлением Ta_2O_5 и V_2O_3 в отношении 1:15 при 850-950°C в течение 360-400 часов [335].

Бораты одно- и пятивалентных элементов синтезировались в два этапа. Первый из них – смешивание стехиометрических количеств K_2CO_3 и Ta_2O_5 на воздухе при 900-1000°C. Второй этап заключался в постепенном нагревании от 400 до 900°C KTaO_3 и V_2O_3 (3:1). В результате получался порошок, отвечающий по составу KTa -борату [336]. Кристаллы $\text{K}_3\text{Nb}_3\text{V}_2\text{O}_{12}$ получены нагреванием на воздухе при 1000°C на протяжении 20 часов смеси Nb_2O_3 , K_2CO_3 и H_3VO_3 в отношении 2:5:15 и последующей отмывкой в горячей воде [337].

Большую часть среди полиборатов синтетических соединений составляют бораты одновалентных элементов. Кристаллы полиборатов получены из расплавов, раскристаллизацией боратных стекол, из растворов в расплавах или гидротермальным методом. Самый простой прием - сплавление соответствующих количеств борной кислоты с карбонатами и последующее медленное охлаждение. Расплавы полиборатов легко застекловываются и кристаллизуются с большим трудом лишь при длительной выдержке. Получение кристаллов Li -полиборатов размером более 1 мм оказалось чрезвычайно сложной задачей [337]. Лишь полвека спустя кристаллы $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ с температурой конгруэнтного плавления 917°C выращены авторами работы [338] методом Бриджмена. Мелкие образцы получены также в гидротермальных условиях [339]. Этим же способом синтезированы и мелкие кристаллики Li -"борацитов": на протяжении нескольких часов при 950°C и давлениях 3 кбар для Cl - и Vr - "борацитов" и около 30 кбар для J -"борацита" [340].

Большинство Na -полиборатов синтезировано только в результате твердофазных реакций при длительных высокотемпературных отжигах. В виде мелких кристаллов из расплава получены главным образом бораты с отношением $\text{Na}:\text{V}$ до 1:4 при сплавлении соответствующих количеств буры с борной кислотой или Na_2CO_3 с V_2O_3 . Расплав быстро охлаждался ($\text{Na}_4\text{V}_8\text{O}_{14}$) [341] или продолжительное время выдерживался при заданной температуре (α - и β - $\text{Na}_6(\text{V}_9\text{O}_{15})_2$) [342,343].

Безводные K -полибораты синтезированы при раскристаллизации соответствующих стекол или методом твердофазных реакций [344]. Мелкие их кристаллы для рентгеноструктурных исследований получены сплавлением при 900-1000°C эквимольных смесей: 1) карбоната калия и борной кислоты с последующим

отжигом при 800°C для $K_4V_8O_{14}$ и $K_2OxV_2O_3$ [345]; 2) отжигом при 760°C для $\alpha-K_2(V_5O_8)_2$ [343] и длительной выдержкой при 700°C для $\beta-K_2(V_5O_8)_2$ [346]; 3) $K_2Ox2V_2O_3x4H_2O$ с H_3VO_3 (в отношении 1:4) с последующим длительным прокаливанием при 750°C для $K_5V_{19}O_{31}$ [347].

Рубидиевые и цезиевые полибораты получены при исследовании равновесий расплав - твердое вещество в системах $Rb_2O-V_2O_3$ и $Cs_2O-V_2O_3$, а также методом твердофазных реакций [348-350]. Мелкие кристаллы для рентгеновских исследований выделены при сплавлении Rb- и Cs-карбонатов с борной кислотой [346], а также в результате дегидратации водосодержащих боратов [351]. Так, для рентгеноструктурных исследований кристаллы $Cs_2Ox3V_2O_3$ синтезированы кристаллизацией расплава из стехиометрической смеси карбоната цезия и борной кислоты ниже 800°C с предварительным разогревом до 1000°C [352]; $Cs_2Ox9V_2O_3$ сплавлением Cs_2CO_3 с небольшим избытком борной кислоты и длительным отжигом переохлажденного расплава при 580°C [353].

Бораты серебра и таллия получены в результате твердофазного синтеза и сплавлением оксида серебра и борной кислоты [284]. При этом соблюдались условия предосторожности для предотвращения разложения оксида серебра [354]. Авторами работы [355] предварительно синтезировался Ag-борат в твердом состоянии при постепенном нагревании смеси от 100 до 900°C.

В работе [356] при изучении взаимодействия между метаборатами и германатами щелочных металлов в расплавах обнаружен двойной борат состава $2CsVO_2x3LiVO_2$ и соединение $Cs_2GeO_3xCsVO_2$.

Полибораты с двухвалентными катионами, как и в предыдущих случаях, синтезированы главным образом в результате твердофазных реакций и сплавлением оксидов металлов с борным ангидридом или H_3VO_3 [292,295,357-361]. Из переохлажденного расплава стехиометрического состава на затравках получены лишь кристаллы $PbOx2V_2O_3$ [362]. Затравкой служил кусочек стекла того же состава. Из раствора в расплаве $Vi_2O_3-V_2O_3$ при охлаждении со скоростью 1.5°/час в интервале 1350-875K образуются мелкие кристаллы $Mn_2(V_4O_7)_2$ [363], а из расплавов с избытком V_2O_3 кристаллы $Mg_2(V_4O_7)_2$ (900°C) [364] и $Zn_2(V_2O_7)_2$ (850°C) [365].

В гидротермальных условиях при высоких концентрациях V_2O_3 получены некоторые Mg-, Ca-, Fe-полибораты. $Mg(V_4O_7)_2$ кристаллизуется в интервале 100-700°C [297,364]; $Ca_2V_8O_{14}$ в растворах с 20-40 мас.% V_2O_3 (550-600°C), $Ca_2V_6O_{11}$ - при 600°C и

концентрации B_2O_3 20-25 мас.% [297,366,367], а $FeOx2B_2O_3$ лишь в гидротермальных растворах не ниже, чем с 40% концентрацией B_2O_3 в диапазоне 250-700°C [297].

Самую большую изоструктурную группу боратов с двухвалентными катионами, как известно, возглавляет борацит. Известно несколько основных методов получения этих соединений. Сплавлением при 950-100°C $MgCl_2$ с борной кислотой и $NaCl$ впервые в 1860 г. Гейнтз и Рихтер получили синтетический борацит, а затем Вг-"борациты" Mg , Fe и Mn и J-"борациты" железа и марганца синтезированы при совместном плавлении галогенидов металлов с галогенидом Na , борной кислотой и бурой при 950-1100°C [368]. Cl -, Вг- и J -"борациты" Mg , Mn , Fe , Co , Ni , Zn и Cd получены путем воздействием галогенида соответствующего металла на боронатрокальцит $NaCaB_5O_9 \cdot 8H_2O$. Zn -"борацит" получен сплавлением смеси B_2O_3 и $ZnCl_2$ в закрытом Pt-тигле при 700-900°C. Другие соединения синтезированы из смесей соответствующих оксидов и хлоридов с B_2O_3 при нагревании их до 900°C в закрытом Au-тигле с последующим охлаждением. Смешанные кристаллы Cl -"борацитов" Mg , Fe и Mn с комбинациями Mg - Mn , Fe - Mg , Fe - Mn получены из расплава, галогенидов металлов и борного ангидрида. Две большие группы соединений, изоструктурные борациту - NO_3 - и F-"борациты" (табл.1.6 и 1.7) синтезированы из аналогичных компонентов, но при повышенных давлениях.

При давлении до 3 кбар использовались запаянные Au-трубки диаметром 9.5-12.7 мм, вмещающие около 3 г реагентов; 5-30 кбар Au- и Pt-капсулы с 0.6 г реагентов; 25-58 кбар также Au- и Pt-капсулы, но меньшего размера. Как уже отмечалось, сплавлением Li_2O с B_2O_3 в соотношении от 2:7 до 4:7 (с избытком $LiCl$, $LiBr$) при 900K синтезированы порошкообразные $Li_4B_7O_{12}Cl$ и $Li_4B_7O_{12}Br$.

Таблица 1.6. Условия образования синтетических "борацитов" $M_3B_7O_{13}NO_3$ при давлении 58 кбар [369].

	Исходная шихта	$T_{max}, ^\circ C$	Выдержка, час.	Охлаждение
Co	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O : B_2O_3 = 1 : 0.6-3$	1000	2	За 4 часа до 400°C, закалка
Ni	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O : B_2O_3 = 1 : 1$	1000	2	За 4 часа до 400°C, закалка
Co	$Co(NO_3)_2 : Ni(NO_3)_2 : B_2O_3 = 1 : 1 : 2$	800	6	За 4 часа до 400°C, закалка
Cu	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O : B_2O_3 = 1 : 1$	800	6	Закалка
Zn	$Zn(NO_3)_2 \cdot 3H_2O : B_2O_3 = 1 : 1$	800	6	Закалка
Cd	$Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O : B_2O_3 = 1 : 1$	700 - 900	4 - 8	За 1-5 часов до 400°C, закалка

Таблица 1.7. Условия образования синтетических фторборацитов $M_3B_7O_{13}F$ [369].

	Исходная шихта	P, кбар	Tmax, °C	Выдержка, час	Охлаждение
Co	$CoF_2 \cdot 4H_2O : B_2O_3 = 1:2$	3	700	24	Закалка
Co	$CoF_2 \cdot 4H_2O : B_2O_3 = 1:2$	30	700	24	Закалка
Co	$CoF_2 \cdot 4H_2O : B_2O_3 = 1:2$	58	1200	2	За 4 ч до 400°C, закалка
Fe	$FeF_2 : B_2O_3 = 1:1.5$	10	1000 - 800	2	Закалка
Fe	$FeF_2 : FeO : B_2O_3 = 1:1:1.6$	25	1000 - 800	2	Закалка
Fe	$FeF_2 : FeO : B_2O_3 = 1:1:1.6$	58	1000	2	Закалка
Fe	$FeF_2 : H_3BO_3 = 1:2$	58	1000	2	Закалка
Mn	$MnF_2 : B_2O_3 : H_3BO_3 = 1:1:2$	3	700	4	За 2 ч до 200°C, закалка
Mn	$MnF_2 : H_3BO_3 = 1:3$	58	1000	2	За 4 ч до 400°C, закалка
Zn	$ZnF_2 \cdot 4H_2O : B_2O_3 = 1:2$	3	400 - 500	24	Закалка
Mg	$MgF_2 : MoO_3 : H_3BO_3 = 1:5:20$	25	600	6	Закалка
Cr	$CoF_2 : B_2O_3 = 1:2$	3	700	24	Закалка
Cr	$Cr_2O_3 : CoF_3 : Cr : B_2O_3 = 1:2:2:4$	58	1200	2	За 4 ч до 400°C, закалка

При повышении давления для Cl- и Br- "борацитов" до 3 кбар, для J - "борацита" до 30 кбар при максимальной температуре 950°C и охлаждении по 10 - 30° в час получены кристаллы Li-"борацитов". Гидротермальным методом синтезирован MgCl-борацит при 175-250°C в системе $MgCl_2 - MgO - B_2O_3 - H_2O$ (30-40% MgCl) [297]. Борацит того же состава был выделен из высококонцентрированного раствора с малым количеством воды. Подобным образом был получен и MgBr-"борацит".

Эти три метода позволяют синтезировать лишь мелкокристаллические агрегаты или порошки, часто в смеси с боратами и оксидами. Наиболее существенные результаты в выращивании монокристаллов "борацитов" получены при использовании предложенного Шмидом [370] метода кристаллизации из газовой фазы с участием химических транспортных реакций. Предполагалось, что реакция синтеза всех "борацитов" идет по уравнению:



Рабочая температура около 900°C для разных борацитов несколько варьировала. Согласно [370], в ампуле были следы воды, и транспорт M осуществлялся по схеме: $MO + 2HCl = MCl_2 + H_2O$. Относительно высокое давление паров давало галогениду возможность транспортироваться в зону реакции. Опыты проводились с заведомым избытком B_2O_3 и MX_2 . Он регулировался таким образом, чтобы после полного переноса оставалось некоторое количество B_2O_3 и MX_2 . При высоком давлении галогенидов чаще

получались крупные кристаллы, а при низком много сростков и дендритов. Авторами [371] из газовой фазы при 900°C получены кристаллы MgCl-борацита размером до 4 мм, а также кристаллы FeBr-, NiJ-, CoCl-«борацитов» - 2-3 мм. Этим же методом при горизонтальном расположении ампул синтезированы FeCl-, FeBr-, FeJ-, CoCl-, CoJ-, ZnCl-, CoBr-, CoJ-"борациты" и выращены на затравку монокристаллы этих соединений размером до 13 мм [372].

Из других безводных боратов следует отметить $3\text{BaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, синтезированный при исследовании системы BaO-B₂O₃-SiO₂ из силикогеля (SiO₂·xH₂O), борной кислоты и Ba(NO₃)₂ (или BaCO₃) [373]. Гидротермальным методом получены еще два боросиликата лантана и кремния: La₂O₃·2SiO₂·B₂O₃ (синтетический аналог минерала стиллвеллита) и 2La₂O₃·3SiO₂·B₂O₃ (T=300-700°C, давление 1000 атм) [374].

Наращиванием на проволочной петле получены кристаллы 2Bi₂O₃·B₂O₃ (для PCA) [375], а из переохлажденного расплава выращены на затравках кристаллы Bi₂B₅O₁₂ [376].

Относительно простой и распространенный способ получения синтетических пироборатов - твердофазный синтез. Для 2BeO·B₂O₃, 2BaO·B₂O₃, 2PbO·B₂O₃, ThO·B₂O₃ и других он пока остается единственным [295,357,377]. Их удалось синтезировать только при длительном прокаливании. Так, для 2BaO·B₂O₃ оно составляло 6 суток при 800°C [357].

Моноклинный Mg-пироборат суанит получен также из раствора в расплаве [378] и в системе MgO-B₂O₃-H₂O при концентрации B₂O₃ 5-50 мас.% выше 450°C в гидротермальных условиях [297]. При 925°C он переходит в триклинную модификацию. В системе CaO-B₂O₃-H₂O в интервале 285-700°C синтезируется и Ca₂B₂O₅, а в растворе FeO-Fe₂O₃-B₂O₃-H₂O Fe-пироборат (триклинный) существует при 600-700°C и концентрации B₂O₃ от 15-17 мас.% (600°C) до 19-40 мас.% (700°C) [297]. Он устойчив лишь при высоком восстановительном потенциале, снижение которого при прочих равных условиях ведет к образованию вонсенита. Прокаливанием в вакууме можно получить его моноклинную модификацию.

Двойные пиробораты одно- и двухвалентных элементов получены главным образом сплавлением одинарных боратов одновалентных металлов с оксидами двухвалентных. Так, сплавлением MgO и LiBO₂ или MgLiBO₃ с LiBO₂ синтезирован MgLi₂B₂O₅ при 300-600°C [286]. В гидротермальных условиях синтезированы CaMgB₂O₅ и CaMnB₂O₅ [379].

Что касается метаборатов элементов первой группы Периодической системы, помимо твердофазного синтеза [337], то мелкие кристаллы конгруэнтно плавящегося при 840°C α -Li-метабората для рентгеноструктурных исследований получены сплавлением соответствующих количеств борной кислоты и Li-карбоната с последующим медленным охлаждением [380]. Аналогичным образом получены и кристаллы $\text{Na}_3\text{B}_3\text{O}_6$ [310], $\text{K}_3\text{B}_3\text{O}_6$ [346], $\text{Rb}_3\text{B}_3\text{O}_6$ [346], $\text{Cs}_3\text{B}_3\text{O}_6$ [381]. Авторам [382] удалось решить сложную задачу и разработать способ выращивания методом Чохральского из расплава сравнительно крупных монокристаллов $\text{Li}_3\text{B}_3\text{O}_6$ в атмосфере аргона высокой чистоты. Наилучшие результаты достигнуты при встречном вращении расплава и затравки со скоростью 10 об/мин и скоростью вытягивания 2.5 мм/час. Рост осуществлялся предпочтительно в направлении [010]. Ввиду анизотропии скоростей роста кристаллы имели необычную клиновидную форму.

Кристаллы γ - LiBO_2 синтезированы по специальной методике из раствора в расплаве LiCl (смесь LiBO_2 и LiCl с отношением 4:1 в мольных долях) при давлении 15 кбар [383]. Если полиморфизм Li-метабората рассматривать по аналогии с метаборной кислотой HBO_2 , то он, по-видимому, кроме α - и γ -форм, должен иметь еще и β -модификацию.

Метабораты двухвалентных элементов получены главным образом в результате твердофазного синтеза при длительном отжиге [357,372], и лишь немногие другими методами. В частности, Ca-метаборат (I) синтезирован из расплава при медленном охлаждении [384,385], Ca-метаборат (III) из раствора в расплаве LiCl при давлении 20 кбар и охлаждении от 1000°C по 30 град/мин [387], а четвертая его модификация в результате полиморфного превращения $\text{CaB}_2\text{O}_4(\text{I})$ при 900°C и 30 кбар [387]. Подобные условия синтеза характерны и для трех модификаций Sr-метабората. При 600°C и 15 кбар наблюдается переход первой модификации в третью, а с повышением давления до 20 кбар в четвертую [388]. Ca-метаборат (II), или кальциборит, получен в гидротермальных условиях при температуре выше 280°C [297].

Метабораты с трехвалентными катионами представлены главным образом р.з.-соединениями. Метабораты р.з.э. от Pr до Tb образуются в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Ln}_2\text{O}_3$ [305]. Области их существования по ряду Pr - Tb смещается постепенно в сторону низкощелочных расплавов; для тербия отношение $\text{B}_2\text{O}_3:\text{Na}_2\text{O}$ от 7 до 17 [305]. После того, как в работе [389] методом термографии была исследована кинетика взаимодействия оксидов р.з.э. с борным ангидридом и показано, что температуры начала взаимодействия этих оксидов увеличиваются в ряду этих элементов [390], был

осуществлен синтез метаборатов конца р.з.- ряда (Dy-Lu) и $\text{Sm}(\text{BO}_2)_3$ в этой же системе, но в области малых содержаний Na_2O при 700°C . Метаборат лантана получен при отжиге смеси La_2O_3 и B_2O_3 ($1000-1300^\circ\text{C}$), а также при реакции обмена между сульфатом лантана и Na-тетраборатом [311]. Двойные метабораты р.з.э. с кобальтом $\text{Ln}_2\text{Co}_2\text{B}_{10}\text{O}_{20}$ ($\text{Ln}=\text{La}-\text{Ho}$) синтезированы при исследовании систем $\text{Ln}_2\text{O}_3-\text{CoO}-\text{B}_2\text{O}_3$ [283].

Монокристаллы нового нелинейно-оптического материала – трихлорэтилен-свинцово-бариевого бората (TLTBV) получены в [391] из низкотемпературного водного раствора методом выпаривания. Размер полученных кристаллов составил $7 \times 5 \times 5$ мм. Золь-гель метод применен в работе [392] для синтеза кальций - гадолиниевого оксибората (CGOB) $\text{Ca}_4\text{GdO}(\text{BO}_3)_3$ с добавками туллия или празеодима. Ряд боратов предложено получать из гидротермальных растворов. Так, например, в [393] этим методом синтезированы перспективные люминофоры для современных устройств отображения информации: от электронно-лучевых трубок до плазменных панелей. Предложенный для этих целей люминофор состава $\text{YBO}_3:\text{Tb}^{3+}$ синтезирован в 50 мл автоклаве при 180°C . Люминофор аналогичного состава, но с иными активаторами, предложен в [394]. Люминофор $\text{YBO}_3:\text{Ce}^{3+}$ с синим свечением получен из водного раствора борной кислоты и нитратов иттрия и церия. В [395] люминофоры составов $\text{LuBO}_3(\text{Ce}^{3+}, \text{Yb}^{3+})$ также получены гидротермальным методом, но с их последующим отжигом при 1000°C в нейтральной атмосфере. Исследованы составы с различными концентрациями примесных ионов (Ce^{3+} - 1%, а концентрация Yb^{3+} изменялась от 0,0,2,0,4,0,8,1,2 до 2%). Гидротермальным методом с использованием затравки выращены монокристаллы $\text{KBe}_2\text{VO}_3\text{F}_2$ (KBVF), обладающие нелинейно-оптическими свойствами. В качестве растворителей использовались $\text{KF} + \text{H}_3\text{BO}_3$ или КОН. Процесс осуществлялся в течение 1-2 месяцев при $410-430^\circ\text{C}$ [396]. В [397] также показана возможность выращивания кристаллов KBVF с использованием в качестве растворителя КОН. Следует отметить работу [398], где показано, что в гидротермальных условиях синтезировано большое количество новых соединений с потенциально востребованными физическими свойствами, в том числе и ряд боратов.

Анализ способов синтеза и выращивания кристаллов боратов в публикациях последних лет показывает, что весьма востребованным являются поликристаллические образцы. Для них приемлем простой и широко известный метод твердофазного синтеза. В качестве примеров по синтезу поликристаллических и порошкообразных образцов боратов (последние, как правило, применяются в качестве люминофоров) можно

привести, например, работу [399], где упоминаются эффекты типа генерации лазерного излучения на синтезированном специально образом порошке $\text{Nd}_x\text{Y}_{1-x}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ с ($x=0.5-1$). Твердофазная реакция использована и для получения люминофоров, активированных ионами Tb^{3+} и Ce^{3+} . Бораты $\text{NaSr}_4(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$, $\text{NaSr}_4(\text{BO}_3)_3:\text{Tb}^{3+}$ и $\text{NaSr}_4(\text{BO}_3)_3:(\text{Ce}^{3+},\text{Tb}^{3+})$ в перспективе могут быть использованы как люминофоры белого свечения с возбуждением излучением УФ диапазона, применяемых в светодиодах [400]. Исследователями [401] способом же способом получен новый моноклинный ($P21/c$) натриево-свинцовый пентаборат NaPbB_5O_9 . Моноклинный борат $\text{Lu}_{0.8}\text{Sc}_{0.2}\text{BO}_3:\text{RE}^{3+}$ ($\text{RE}=\text{Eu}, \text{Tb}$) синтезирован с использованием высокотемпературной реакции без плавления авторами работы [397]. Там же показано влияние концентрации ионов-активаторов (Eu^{3+} и Tb^{3+}) на характеристики фотолюминесценции в этих соединениях. В работе [398] реакцией между натриевым метаборатом и хлоридами элементов лантанового ряда получены р.з.-ортобораты с общей формулой LnBO_3 ($\text{Ln}=\text{Tb},\text{La},\text{Pr},\text{Nd},\text{Sm},\text{Eu},\text{Gd},\text{Dy},\text{Y}$) и $\text{LaBO}_3:(\text{Gd},\text{Tb},\text{Eu})$. Люминофоры красного и оранжевого свечения синтезированы в работе [402]. Борат $\text{LiSrBO}_3:\text{Sm}^{3+}$ перспективен для применения в низковольтных устройствах, использующих эффект катодолюминесценции. Серия люминофоров подобного состава получена и авторами [403]. Активированные европием люминофоры $\text{Eu}^{3+}:\text{Li}_6\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{BO}_3)_3$ ($x = 0.05 - 1$) получены методом твердофазного синтеза [404]. Их фотолюминесцентные свойства исследованы в УФ диапазоне. Установлена оптимальная концентрация иона-активатора $\text{Eu}^{3+} - 0.85$. Разновидность этого метода синтеза, называемая «методом выжигания раствора» (solution combustion method) применена и авторами [405,406]. В [404] $\text{Li}_6\text{CaB}_3\text{O}_{8.5}$ номинального состава и легированный свинцом был получен путем нагрева исходного образца, состоящего из стехиометрической смеси состава $\text{Li}_6\text{Ca}_{1-x}\text{Pb}_x\text{B}_3\text{O}_{8.5}$ ($x=0, 0.005, 0.01, 0.02$ и 0.04 моль.%) при 630°C на воздухе. В [405] представлен нанокристаллический материал $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, простой и дешевый в изготовлении, обладающий перспективными характеристиками как люминофор и как материал для датчиков гамма-излучения высокой интенсивности. Люминофор желтого свечения состава $\text{Ca}_2\text{BO}_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ был впервые синтезирован в работе [406], по мнению авторов которой он может быть использован в современных полупроводниковых оптических приборах. В [407] люминофор с ярким зеленым цветом свечения - $\text{Li}_3\text{Sc}(\text{BO}_3)_2:\text{Tb}^{3+}$ получен путем твердофазного синтеза в температурном интервале $760-860^\circ\text{C}$. Высокая химическая стабильность этого соединения и простота получения позволяют рассчитывать на его применение в светоизлучающих приборах. В работе [408]

сообщается о люминесцентных свойствах соединений $\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x\text{MoVO}_6$ и $\text{La}_{1-x}\text{Dy}_x\text{MoVO}_6$, а новый люминофор с оранжево-желтым свечением и возбуждением от УФ излучения - $\text{Ba}_2\text{LiB}_5\text{O}_{10}:\text{Eu}^{2+}$ - описан в статье [409]. Люминофоры $\text{CaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ (с голубым свечением), $\text{Ba}_3\text{InB}_9\text{O}_{18}$ и $\text{Ba}_3\text{InB}_3\text{O}_9$, $(\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x)(\text{VO}_2)_3$ ($0 \leq x \leq 1$) также синтезированы и исследованы в работах [410-412]. Наконец, в [413] описаны люминофоры с базовым составом $\text{GdAl}_3(\text{VO}_3)_4$ и пр.гр. R32. При высоких температурах синтезирован ряд твердых растворов $\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Al}_3(\text{VO}_3)_4$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30, 0.35, 0.40, 0.45, 0.50, 0.55, 0.60$).

Одним из наиболее используемых методов выращивания монокристаллов борсодержащих соединений является кристаллизация из высокотемпературных расплавов [414,415]. В первой из них методом Чохральского из собственного расплава выращен монокристалл $\text{Nd}^{3+}:\text{BaCaVO}_3\text{F}$. Авторы отмечают как достоинство конгруэнтное плавление этого соединения и его перспективность для использования в качестве активного элемента лазеров видимого и ИК диапазонов. В другой аналогичным способом предложено выращивать кристаллы оксиортобората лантана $\text{Ca}_4\text{LaO}(\text{VO}_3)_3$ - новый материал с нецентросимметричной структурой для применения в оптике и сенсорной технике. В последнее время благодаря нелинейным свойствам, высокой прозрачности, радиационной и механической устойчивости привлекает внимание и другое соединение - SrB_4O_7 (SBO). В работе [416] состав $(\text{Eu,Li}):\text{SrB}_4\text{O}_7$ приготовлен твердофазным методом и перекристаллизован из собственного расплава при 1000°C в платиновом тигле, где образовались спонтанные кристаллы, которые впоследствии были использованы в качестве затравок для выращивания кристаллов размерами до $40 \times 13 \times 11$ мм. Соединение $\text{Cs}_2\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$ изучалось в [417] с применением подобной методике предварительно синтеза и последующей кристаллизации. Здесь методом спонтанной кристаллизации из расплава получены бесцветные блочные кристаллы, пригодные для структурных исследований. В работе [418] в процессе исследования системы $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-PbO-CuO-B}_2\text{O}_3$ обнаружено и синтезировано новое соединение $\text{Li}_2\text{Pb}_2\text{CuB}_4\text{O}_{10}$. Небольшие моноклинные кристаллы этого бората, кристаллизующиеся в пространственной группе $C2/c$, выращены из собственного расплава.

Монокристаллы $\text{Sr}_3\text{Tb}(\text{VO}_3)_3$ размерами 20–25 мм также выращивались методом Чохральского с предварительным синтезом шихты, для выращивания использован иридиевый тигель, высокочастотный нагрев и инертная атмосфера (азот) [419]. Отмечается, что монокристаллический $\text{Sr}_3\text{Tb}(\text{VO}_3)_3$ является перспективным

материалом для магнито-оптических устройств, работающих в УФ и видимом диапазонах. В [420] высококачественный монокристалл $\text{Nd}^{3+}:\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$ также получен по аналогичной методике с предварительным синтезом шихты. Монокристалл вытягивался из расплава со скоростью 1-1.5 мм/ч с вращением от 13 до 20 об/мин. Авторы [421-423] сообщают об успешно выращенных монокристаллах $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{BO}_3:\text{Ce}^{3+}$ ($x = 0.2, 0.3, 0.5, 0.7$), исследованиях их структуры и физических свойств. Бесцветные прозрачные кристаллы CsB_3O_5 (CBO) оптического качества с однопроцентным содержанием церия выращены с использованием метода Чохральского в [424]. Авторы [425] сообщают об исследованиях термической устойчивости и оптических свойств кристаллов $\text{Li}_6\text{Ln}(\text{BO}_3)_3$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Y}$), полученным этим методом. Метаборат бария (ВВО) BaB_2O_4 , известный своими нелинейно-оптическими свойствами, получен авторами [426-428]. У этого соединения известны две полиморфные модификации: α - высокотемпературная, и β - низкотемпературная. Последняя имеет тригональную структуру и кристаллизуется в пространственной группе $R\bar{3}$, и потому может применяться в нелинейной оптике. Авторами публикации [428] предложена уникальная методика выращивания низкотемпературной модификации ВВО с использованием неоднородного теплового поля, прилагаемого к расплаву во время роста монокристалла.

Редко применяемый для получения этого класса соединений метод Киропулоса описан в [429]. Для получения кристаллов $\text{Bi}_2\text{ZnOB}_2\text{O}_6$ (BZB) – многообещающего материала для нелинейной оптики, применен предварительный синтез шихты, а затем из стехиометричного расплава выращен прозрачный кристалл BZB размерами 32x23x6 мм.

В работе [430] описывается процедура выращивания нового соединения $\text{Pb}_2\text{BO}_3\text{F}$ из раствор – расплава состава $\text{PbO}-\text{PbF}_2-\text{B}_2\text{O}_3$. Авторы использовали как спонтанную кристаллизацию, так и выращивание на затравку. В [431] приводится пример успешного выращивания беспримесного $\text{Ca}_4\text{LaO}(\text{BO}_3)_3$ (LCOB) и $\text{Nd}_x\text{La}_{1-x}\text{COB}$, где из расплава соответствующего состава получены прозрачные монокристаллы оптического качества. Длительность эксперимента составила 10 дней. В другом случае триборат лития (LBO) выращен из расплава с растворителем на основе MoO_3 . Для выращивания монокристалла использована ориентированная специальным образом затравка. Для эксперимента применялась печь с несколькими зонами нагрева и прецизионным регулированием. Вес выращиваемых кристаллов достигал 2 кг [432]. Об этом же соединении идет речь и в публикации [433], где отмечается высокая

востребованность этого соединения в технике благодаря высокой прозрачности, большому коэффициенту нелинейности, высокой механической и химической стойкости. Отмечено влияние вязкости расплава на выращивание больших монокристаллов, как ключевой фактор при использовании затравок. В [434] описано получение кристаллов широко изучаемого в последнее время соединения $\text{La}_2\text{CaV}_{10}\text{O}_{19}$ (LCB), обладающего нелинейно-оптическими свойствами. Кристаллы $\text{Nd}^{3+}:\text{LCB}$ были выращены на затравку в присутствии растворителя $\text{Li}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3$. Температура кристаллизации для этого соединения составила 950°C , скорость снижения устанавливалась не более 3°C в неделю. Калий-бериллиевый боратофосфат $\text{KBe}_2(\text{BO}_3)\text{F}_2$ (КВВФ) и его получение описаны в [435]. Для его выращивания применена технология принудительной локализации зародышеобразования в расплаве. Сообщается о получении кристаллов толщиной до 3.7 мм, а также о перспективности использования этой технологии для выращивания монокристаллов КВВФ в промышленных масштабах. Сходными свойствами с КВВФ (нелинейная оптика УФ диапазона) обладает и калий-бромистый борат $\text{K}_3\text{B}_6\text{O}_{10}\text{Br}$ (КВВ) [436]. Кристаллы $\text{K}_3\text{B}_6\text{O}_{10}\text{Br}$ размером до $20\times 20\times 9$ мм и высокой прозрачностью выращены на затравках, используя KF и PbO в качестве растворителя. Кристаллизация происходила в температурном интервале $570-610^\circ\text{C}$ при скорости снижения температуры $0.2-0.8^\circ\text{C}/\text{сутки}$. Новый кристалл с нелинейно-оптическими свойствами описан и в [437] - $\text{K}_2\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$ (КАВО), кристаллизующийся в пространственной группе $P321$, успешно выращен с использованием затравки в присутствии растворителя NaF и B_2O_3 . Аналогичным способом выращены монокристаллы КАВО оптического качества, применяя фторид натрия в качестве флюса, и авторами [438]. В [439] описано получение кристаллов CsB_3O_5 (СВО), пригодного для работы в нелинейной лазерной оптике. Данный кристалл выращен из нестехиометричного расплава (избыток какого либо компонента в шихте служит растворителем) с использованием затравки. Авторами предложен способ улучшения качества получаемых кристаллов путем ускоренного охлаждения кристаллов на последней стадии процесса выращивания. Также аналогичных целей могут использоваться кристаллы боратофосфатов, легированные различными катионами. Так, в [440] описано получение кристаллов нового соединения BaMgBO_3F (ВМВФ), обладающего высокой химической стабильностью и негигроскопичного, кристаллизующегося в пространственной группе Cc . Монокристалл ВМВФ размером $26\times 19\times 4$ мм выращен на затравку с использованием LiF в качестве растворителя. Температура насыщения расплава определялась методом

пробных затравок. Сходное соединение с аналогичными свойствами $\text{BaAlBO}_3\text{F}_2$ (BABF) описано в [441,442]. В первой публикации сообщается о крупных высококачественных кристаллах размером до 50x40x25 мм, выращенных раствор-расплавным методом. Авторами [442] дается более подробно описанная технология их получения: первичный твердофазный синтез шихты состава $\text{BaAl}_{1-x}\text{Ga}_x\text{BO}_3\text{F}_2$, далее с использованием комплексного растворителя $\text{B}_2\text{O}_3\text{--LiF--NaF}$ выращивались монокристаллы на вращающуюся затравку. За время двадцатидневного эксперимента удалось вырастить кристалл размером до 20x10x10 мм. Из последних работ по кристаллизации р.з.-железистых $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и р.з.-скандиевых $\text{Gd}_x\text{La}_{1-x}\text{Sc}_3(\text{BO}_3)_4$ боратов можно отметить публикации [443,444]. В [443] исследуется кристаллизация высокотемпературной тригональной фазы состава $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ в широком диапазоне температур, а авторы [444] акцентирует внимание на получение ромбоэдрических монокристаллов: при использовании в качестве растворителя $\text{Li}_6\text{B}_4\text{O}_9\text{--LiF}$ выращивались монокристаллы размером до 28x20x10 мм.

Как и в ряде упомянутых выше исследований, авторами [445] перед выращиванием на затравках кристаллов нового барий-кадмиевого бората $\text{Ba}_2\text{Cd}(\text{BO}_3)_2$ использовался твердофазный синтез шихты. Пластинчатые моноклинные кристаллы размером до 20x15x0.7 мм принадлежат к пространственной группе $C2/m$. Аналогично порошкообразные образцы $\text{ScBaNa}(\text{BO}_3)_2$ и $\text{YBaNa}(\text{BO}_3)_2$ получены путем двукратного нагрева с промежуточным измельчением и перемешиванием с использованием сложного растворителя ($M\text{BO}_3\text{--BaO--B}_2\text{O}_3\text{--Na}_2\text{O}$ ($M = \text{Sc}, \text{Y}$)) [446]. В работе [447] из раствора в расплаве тримolibдата висмута и лития, обогащенного синтезированным заранее гранатом сложного состава $(\text{Tb},\text{Er})_x\text{Fe}_{3-x}\text{Ga}_5\text{O}_{12}$, выращены монокристаллы $\text{TmAl}_3(\text{BO}_3)_4$ размером до 1 см и массой весом до 15 г. И, наконец, кристаллы $\text{Mg}_5\text{NbO}_3(\text{BO}_3)_3$ и $\text{Mg}_5\text{TaO}_3(\text{BO}_3)_3$, кристаллизующиеся в системах $\text{MgO--M}_2\text{O}_5\text{--B}_2\text{O}_3$ ($M=\text{Nb}, \text{Ta}$) тоже получены из синтезированной предварительно шихты, при использовании B_2O_3 как растворителя [448].

Структура и морфология кристаллических фаз $\text{RAl}_3(\text{BO}_3)_4$ ($R=\text{Y}, \text{Pr--Lu}$)

Синтетические соединения ряда $\text{RAl}_3(\text{BO}_3)_4$ ($R=\text{Y}, \text{Pr--Lu}$) являются безводными островными боратами с изолированными $(\text{BO}_3)^{3-}$ анионами [263]. Их первые представители отнесены к структурному типу хантита с пр. гр. $R32$ [449].

Основу их структур составляют R - и Al -полиэдры, а атомы бора находятся в изолированных треугольниках. Атомы р.з. элементов (и/или иттрия) располагаются на

поворотных тройных осях в вершинах ромбоэдрической ячейки, а алюминия – в центрах граней, группы $(\text{BO}_3)^{3-}$ – на серединах ребер и в центре ромбоэдра. При этом треугольники $(\text{BO}_3)^{3-}$, центрирующие ромбоэдрическую ячейку, повернуты на 180° по отношению к трем остальным. Атомы р.з.-элементов окружены атомами кислорода по тригональной, слегка искаженной, призме [450]. Последние отделены друг от друга чередующимися с ними вдоль этих же осей изолированными борокислородными правильными треугольниками (B_1), а с другой стороны – Al-октаэдрами, которые сочленяются между собой по ребрам и образуют вокруг оси 3_1 закрученные колонки, вытянутые вдоль оси “с”. Между этими колонками вокруг другого сорта винтовых осей ($3_{-1} = 3_2$) атомы бора (B_2) – в почти перпендикулярных к оси “с” треугольниках, располагающихся на двойных осях – образуют “винтовую лестницу” (рис.1.22).

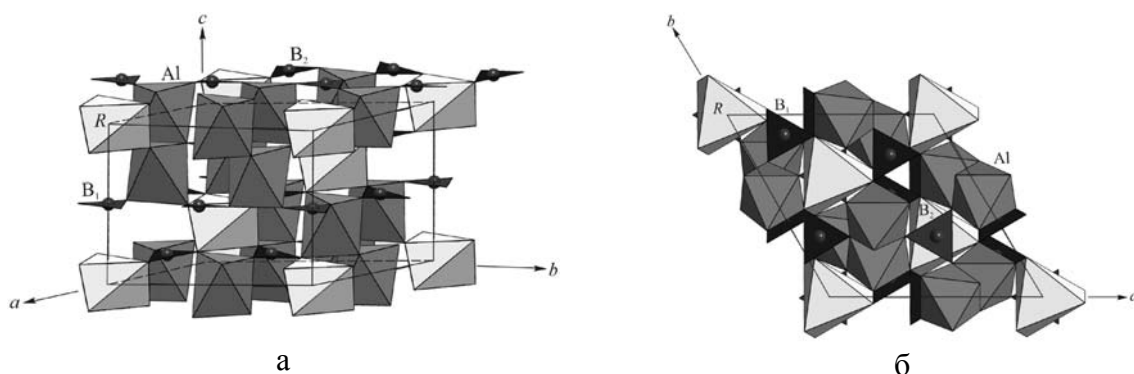


Рис.1.22. Различные проекции хантитовой структуры р.з.-алюминиевых борато.: а- общий вид; б- проекция ab [449].

Параметры тригональных элементарных ячеек находятся в прямой зависимости от атомного номера р.з.-элемента, входящего в состав бората (см. табл.1.8). Судить об изменениях в структуре можно по изменению этих параметров и отношению c/a при замещении одних катионов другими.

Кроме тригональной, у ряда RAl -боратов выявлены высокотемпературные структуры с более низкой симметрией - $C2/c$ и $C2$ [450,451]. Обе они являются политипными разностями, составляющими вместе с хантитом единое семейство [452] (табл.1.9).

Все три структурные разновидности р.з.-алюминиевого бората имеют два одинаковых параметра (a и b) элементарных ячеек, как это и характерно для политипов. Варьируется значение c : в моноклинных модификациях этот параметр в 2–3 раза больше аналогичного в хантитоподобных структурах (табл.1.9).

Таблица 1.8. Фазовые переходы в $RAI_3(BO_3)_4$.

Состав	Пр.гр.	$T_{ph.tr.}, ^\circ C$	Литература
$PrAl_3(BO_3)_4$	$R32 \rightarrow C2/c (C2)$	880-900	[452]
$NdAl_3(BO_3)_4$	$R32 \rightarrow C2/c$	880-900	[452]
$SmAl_3(BO_3)_4$	$R32 \rightarrow C2/c$	1130-1150	[452]
$EuAl_3(BO_3)_4$	$R32 \rightarrow C2/c$	1130-1150	[452]
$GdAl_3(BO_3)_4$	$R32 \rightarrow C2$	1050-1060	[453]

Главными факторами образования разупорядоченных политипов являются температура и скорость кристаллизации. Определенное влияние оказывает и природа р.з.-элемента. Наиболее устойчива хантитоподобная модификация (пр.гр. $R32$), за ней следует моноклинная у $NdAl$ -бората (пр.гр. $C2/c$), а еще более разупорядоченной, метастабильной и самой высокотемпературной считается структура $GdAl_3(BO_3)_4$ (пр.гр. $C2$) [452].

Таблица 1.9. Рентгенометрические характеристики тригональных $RAI_3(BO_3)_4$ [454].

Борат	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$
$YAl_3(BO_3)_4$	9.288(3)	7.226(2)
$PrAl_3(BO_3)_4$	9.357(3)	7.312(3)
$NdAl_3(BO_3)_4$	9.340(3)	7.299(3)
$SmAl_3(BO_3)_4$	9.325(3)	7.279(3)
$EuAl_3(BO_3)_4$	9.319(3)	7.273(3)
$GdAl_3(BO_3)_4$	9.311(3)	7.260(3)
$TbAl_3(BO_3)_4$	9.297(3)	7.254(3)
$DyAl_3(BO_3)_4$	9.300(3)	7.249(3)
$HoAl_3(BO_3)_4$	9.293(3)	7.240(3)
$ErAl_3(BO_3)_4$	9.285(3)	7.222(3)
$TmAl_3(BO_3)_4$	9.282(3)	7.218(3)
$YbAl_3(BO_3)_4$	9.278(3)	7.213(3)
$LuAl_3(BO_3)_4$	9.268(3)	7.209(3)

У боратов р.з.э. начала ряда – празеодима и неодима – высокотемпературная модификация (пр.гр. $C2/c$) в пределах изученных условий их синтеза в растворах–расплавах на основе трималибдата калия стабильно кристаллизуется в интервале температур 1080–900 $^\circ C$ [452]. В то же время $PrAl$ -борат при значительных пересыщениях раствора–расплава образует еще два политипа: наиболее вероятное и энергетически выгодное расположение слоев отвечает доминирующей Nd -форме, однако, наряду с ней, небольшая часть кристаллов сходна с Gd -модификацией.

Тригональная разновидность празеодимового и неодимового боратов (пр.гр. $R32$) образуется в изученных условиях ниже 900 $^\circ C$ одновременно с рядом сопутствующих

фаз: $R\text{BO}_3$, $\text{Al}_5(\text{BO}_3)\text{O}_6$, $\text{KR}(\text{MoO}_4)_2$. Для самариевого, европиевого и гадолиниевого алюмоборатов в интервале 1080–850°C из молибдатных растворов–расплавов кристаллизуется низкотемпературная тригональная модификация [272]. У GdAl –бората отмечен переход “хантитовой” структуры в моноклинную (пр.гр. $C2$) при 1040–1050°C [453].

Высокотемпературные фазы $\text{SmAl}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$ были получены лишь из раствора в расплаве $\text{BaO}-2\text{B}_2\text{O}_3$ при температурах выше 1130–1150°C и высоких концентрациях указанных боратов [455]. Полиморфные переходы у соединений ряда $\text{TbAl}_3(\text{BO}_3)_4 - \text{LuAl}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ не обнаружены [452].

Рентгенометрические характеристики моноклинных модификаций боратов представлены в таблице 1.10.

Таблица 1.10. Рентгенометрические характеристики моноклинных модификаций $\text{RAl}_3(\text{BO}_3)_4$ [456].

Борат	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	β°	Пр.гр.
$\text{PrAl}_3(\text{BO}_3)_4$	7.272	9.362(2)	11.145(3)	103,49	$C2/c$
$\text{PrAl}_3(\text{BO}_3)_4$	7.260	9.334(7)	16.239(9)	89.30	$C2$
$\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$	7.262	9.365(3)	11.138(7)	103.41	$C2/c$
$\text{SmAl}_3(\text{BO}_3)_4$	7.228	9.323(2)	11.097(6)	103.24	$C2/c$
$\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$	7.220	9.328(6)	11.074(4)	103.17	$C2/c$
$\text{GdAl}_3(\text{BO}_3)_4$	7.227	9.315(3)	16.184(8)	90.97	$C2$

С увеличением различий в размерах R - и Al -катионов устойчивость тригональной структуры уменьшается: отношение $r_R^{3+}/r_{\text{Al}}^{3+}$, очевидно, приближается к предельному значению у $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ [454].

Редкоземельно-алюминиевые ортобораты не только инконгруэнтно плавятся [457] (табл.1.11), но и склонны к медленному разложению в открытых системах по схеме:

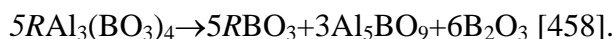


Таблица 1.11. Температуры разложения для р.з.-алюминиевых боратов [457].

Состав	$T_{\text{разл.}} \text{ } ^\circ\text{C}$	Состав	$T_{\text{разл.}} \text{ } ^\circ\text{C}$
$\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$	1280	$\text{TbAl}_3(\text{BO}_3)_4$	1265
$\text{PrAl}_3(\text{BO}_3)_4$	1170	$\text{DyAl}_3(\text{BO}_3)_4$	1270
$\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$	1190	$\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$	1280
$\text{SmAl}_3(\text{BO}_3)_4$	1235	$\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$	1280
$\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$	1245	$\text{TmAl}_3(\text{BO}_3)_4$	1290
$\text{GdAl}_3(\text{BO}_3)_4$	1255	$\text{YbAl}_3(\text{BO}_3)_4$	1290

Таким образом, у р.з.–алюминиевых ортоборатов в ряду от Tb до Lu устойчива “хантитовая” модификация, и она является единственной, так же как и для $YAl_3(BO_3)_4$. Для р.з. боратов начала ряда (от Pr до Gd) существуют обе разновидности, причем для PrAl– и NdAl–боратов доминирует моноклинная форма. Для SmAl–, EuAl–, GdAl–боратов в этих пределах температур устойчива тригональная структура, и только выше 1060–1070°C образуется моноклинная.

Принимая во внимание нетривиальность идентификации по порошковым рентгенограммам политипов у этих боратов, недавно были изучены ИК-спектры четырех $RM_3(BO_3)_4$, где $R=Nd, Gd, Y$, а $M=Al, Ga, Cr, Fe$ [459]. Использование фактор–группового анализа колебаний В–О связей позволило отнести их к $R32$ или $C2/c$ пространственной группе и обнаружить в структуре включения одного политипа в другом. На рисунках 1.23 и 1.24 представлены ИК-спектры, а в таблице 1.12 – частоты полос колебаний В–О, наблюдаемых в спектрах некоторых RM – боратов.

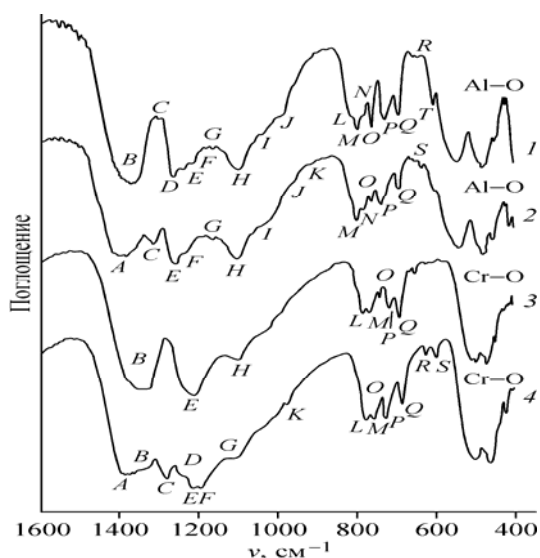


Рис.1.23. ИК спектры. 1 - $NdAl_3(BO_3)_4$ (пр.гр. $R32$); 2 - $NdAl_3(BO_3)_4$ (пр.гр. $C2/c$); 3 - $GdCr_3(BO_3)_4$ (пр.гр. $R32$); 4 - $GdFe_3(BO_3)_4$ (пр.гр. $C2/c$) [459].

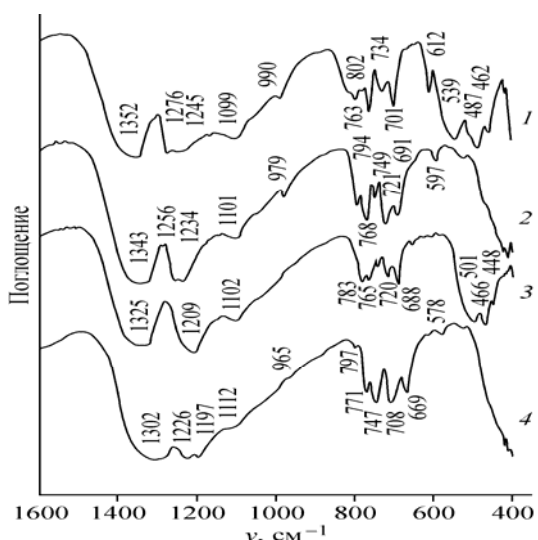


Рис.1.24. ИК спектры. 1 - $GdAl_3(BO_3)_4$ (пр.гр. $R32$); 2 - $GdGa_3(BO_3)_4$ (пр.гр. $R32$); 3 - $GdCr_3(BO_3)_4$ (пр.гр. $R32$); 4 - $GdFe_3(BO_3)_4$ (пр.гр. $R32$) [459].

Полосы с обозначениями А–Н в области от 1400 до 1100 $см^{-1}$ относятся к валентным асимметричным колебаниям ν_3 связи В–О борных треугольников с разной позиционной симметрией (D_3 и C_2) в структурах с пр.гр. $R32$ и общей позиционной симметрией C_1 в структурах с пространственной группой $C2/c$. Слабые полосы с индексом I–K в области 1060–960 $см^{-1}$ соответствуют валентным симметричным колебаниям ν_1 В–О. Деформационные колебания – симметричные ν_2 (полосы L, M, N) и асимметричные ν_4

(O–T) – имеют место в области спектра 820–570 см⁻¹. При частотах ниже 550 см⁻¹ проявляются также колебания связи M–O в октаэдрических позициях структуры.

Во всех областях колебаний В–О в ИК–спектрах RAl–боратов наблюдается большее число полос, чем разрешено правилами отбора (см. табл.1.12). По результатам фактор-группового анализа к колебаниям В–О связей в анионах VO₃³⁻ ромбоэдрической модификации отнесены полосы: *B, D, E, H* (колебания ν_3); *J* (ν_1); *L, M, N* (ν_2); *O, P, Q, T* (ν_4). Полосы *D* и *E* смещаются к большим частотам при уменьшении размера р.з. катиона (от Nd к Y). На положение остальных полос этот размер практически не влияет.

Таблица 1.12. Волновые числа полос колебаний В–О (ν , см⁻¹) в ИК спектрах RAl₃(BO₃)₄ (R – Nd, Gd, Y) [459].

Тип колеб. В–О	Букв обознач. полос	Составы боратов			
		NdAl ₃ (BO ₃) ₄	GdAl ₃ (BO ₃) ₄	YAl ₃ (BO ₃) ₄	NdAl ₃ (BO ₃) ₄ МОНОКЛ.
ν_3	<i>A</i>	—	—	—	1397
	<i>B</i>	1367	1352	1353	—
	<i>C</i>	1307пл.	1311 пл.	1318 пл.	1314
	<i>D</i>	1266	1276	1287	—
	<i>E</i>	1241	1245	1255	1256
	<i>F</i>	1216 сл.	1237 сл.	—	1225
	<i>G</i>	1168 сл.	1167 сл.	1167 сл.	1167
	<i>H</i>	1104	1099	1105	1096
ν_1	<i>I</i>	1041 сл.	1066 сл.	1068 сл.	1063
	<i>J</i>	992	990	994	999
	<i>K</i>	—	—	—	961
ν_2	<i>L</i>	819	814	814	—
	<i>M</i>	802	802	808	801
	<i>N</i>	787	784	788	785
ν_4	<i>O</i>	766	763	766	762 сл.
	<i>P</i>	733	734	733	747
	<i>Q</i>	698	701	707	696
	<i>R</i>	658 сл.	—	655 сл.	658
	<i>S</i>	—	—	—	637
	<i>T</i>	610	612	613	—

Примечание: — - нет данных

При подобии спектральных картин двух модификаций NdAl₃(BO₃)₄ (рис.1.23), у моноклинного политипа появляются две новые интенсивные полосы колебаний ν_3 *A* и *C*, а полоса *B*, характерная для ромбоэдрических фаз, исчезает. Кроме того, в этой области спектра наряду с *F* и *G* полосами, отнесенными к колебаниям связей в анионах

BO_3^{3-} моноклинной модификации, присутствуют достаточно интенсивные полосы D и H , типичные для спектров кристаллов с пр.гр. $R32$. В области колебаний ν_1 наблюдаются одновременно полосы I , J , K , причем J является типичной для ромбоэдрической разновидности. В области деформационных колебаний, наряду с исчезновением плеча L и перераспределением интенсивностей полос P и Q , появляется плечо R и полоса S . Таким образом, в структуре моноклинной фазы $C2/c$ имеются фрагменты (слои) второго – ромбоэдрического политипа $R32$ (проявление полос D , H , J , O), что весьма вероятно при фазовых переходах второго рода.

В структурах ромбоэдрических RAI -боратов также присутствуют слои и фрагменты структур, упорядоченные по моноклинному типу, что подтверждается наличием в спектрах слабых полос C , F , G , I , R . Невысокая их интенсивность – свидетельство малого количества таких фрагментов по сравнению с ромбоэдрическими “прослойками” в моноклинной модификации. В целом, для RAI -боратов характерно встраивание в их базовую структуру политипов с иным типом упорядочения слоев.

Анализ ИК спектров RGa -боратов свидетельствует о том, что они практически однородны и относятся к ромбоэдрической модификации (особенно YGa -борат). Близкие результаты и по другим представителям с крупными октаэдрическими катионами – Cr и Fe (рис.1.24), за исключением моноклинного $NdCr$ -бората, спектр которого имеет много общего с моноклинным политипом $NdAl_3(\text{BO}_3)_4$ (рис.1.23).

Внешняя форма кристаллов определяется геометрией кристаллической структуры, химическим составом и условиями роста. Огранка кристаллов р.з.-алюминиевых боратов определяется небольшим числом простых форм: $\{1\ 1\ \bar{2}\ 0\}$, $\{2\ \bar{1}\ \bar{1}\ 0\}$, $\{1\ 0\ \bar{1}\ 1\}$ и реже $\{0001\}$ (рис.1.25). В большинстве случаев это комбинация двух форм: тупого ромбоэдра и двух тригональных призм. Они настолько стабильны, что могут служить для диагностики кристаллов. Значительно реже имеется грань пинакоида.

Длительное (до 5 суток) вращательно-реверсивное, возвратно-поступательное, а также вибрационное перемешивание не увеличивает скорость роста кристаллов, что было бы в случае контролируемых диффузией процессов. Таким образом, здесь имеет место так называемый кинетический режим кристаллизации, когда скорость роста кристалла определяется непосредственно кинетикой процессов на межфазной границе.



Рис.1.25. Форма кристаллов $RAl_3(BO_3)_4$. а – типичная; б – полногранная [455].

Все это, как и низкие в целом скорости роста кристаллов боратов при высоких температурах и пересыщениях, согласуются с результатами кристаллохимического анализа и спектроскопическими данными. Рост кристаллов ортоборатов лимитируется переводом превалирующих при высоких температурах в растворах-расплавах BO_3 -треугольников из деформированной в различной степени борокислородной вязи в изолированное состояние и, в меньшей мере, изменением координационного числа бора (с 4 на 3). Такая перестройка связана с наибольшими затратами энергии.

Для мелких кристаллов характерны также второстепенные, усложняющие морфологию грани. Гониометрические измерения с учетом их принадлежности к классу 32 позволили идентифицировать шесть простых форм, характеризующих огранку полученных кристаллов: две тригональные призмы – $\{1\ 1\ \bar{2}\ 0\}$, $\{2\ \bar{1}\ \bar{1}\ 0\}$, три ромбоэдра – $\{1\ 0\ \bar{1}\ 1\}$, $\{0\ 2\ \bar{2}\ 1\}$, $\{0\ 2\ 2\ 1\}$, $\{4\ 0\ \bar{4}\ 1\}$ и пинакоид. Неидентичность призм $\{1\ 1\ \bar{2}\ 0\}$ и $\{2\ \bar{1}\ \bar{1}\ 0\}$ подтверждает в ряде случаев и неодинаковая степень их развития [460].

При замене одних катионов другими появляются различия в степени развития отдельных граней кристаллов $RAl_3(BO_3)_4$, полученных в одинаковых условиях. Так, среди совершенных кристаллов этой группы двойных боратов наиболее удлинены вдоль оси c кристаллы $LaAl_3(BO_3)_4-NdAl_3(BO_3)_4$ ($c/a=3-5$), а самые изометричные $YbAl_3(BO_3)_4$ и $LuAl_3(BO_3)_4$ ($c/a = 1-1.5$) [460] (рис.1.26). Таким образом, наблюдается монотонное изменение габитуса кристаллов внутри отдельных рядов при замене одного р.з. катиона другим [455].

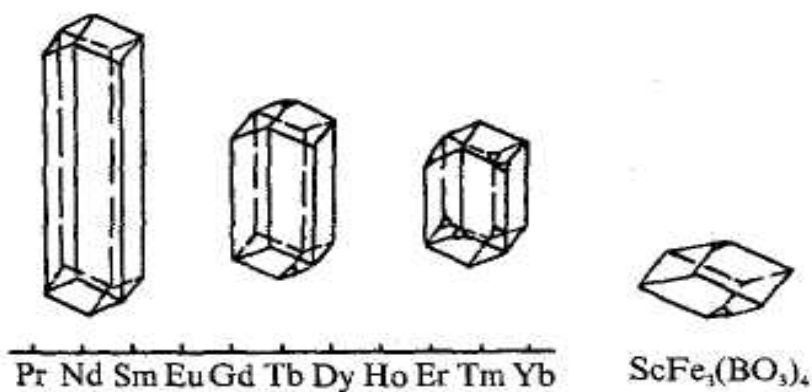


Рис.1.26 . Изменение габитуса кристаллов $RAI_3(BO_3)_4$ с изменением R -катиона [455].

Наблюдаемые закономерности можно объяснить, если исходить из положения, что крупные катионы играют ведущую роль как в формировании кристаллических структур, так и в огранке кристаллов сложного состава. Действительно, крупные р.з. катионы в кристаллических структурах $RM_3(BO_3)_4$ служат узлами одной решетки параллельных переносов, за элементарный параллелепипед, который может быть выбран ромбоэдр с углом α , изменяющимся от 103 и 104° в различных боратах. Более мелкие M -катионы (Al,Fe,Ga) центрируют грани этого ромбоэдра. Отсюда следует устойчивость простой формы $\{1\ 0\ \bar{1}\ 1\}$ у кристаллов с большой разницей катионов R и M . С уменьшением разницы размеров катионов R и M “удельное содержание” крупного R -катиона в узлах решетки уменьшается; при этом должна возрастать значимость граней (0001) , а граней $(1\ 1\ \bar{2}\ 0)$ и $(2\ \bar{1}\ \bar{1}\ 0)$ уменьшается [461].

Количество этих примесей прямо пропорционально зависит от концентрации MoO_3 в расплаве-растворителе и хорошо коррелирует с удлинением габитуса кристаллов (рис.1.27) [455].

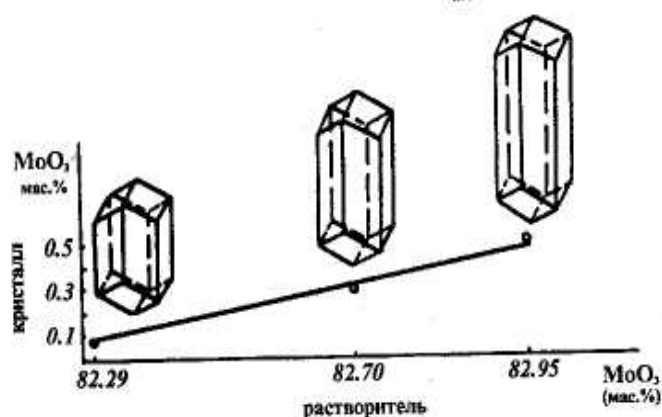


Рис. 1.27 . Зависимость содержания молибдена в кристаллах $YAl_3(BO_3)_4$ и их габитуса от его количества в растворителе [455].

Эта корреляция объясняется прежде всего структурными изменениями в самом растворе-расплаве. При обогащении его молибденовым ангидридом проявляется тенденция, как и в случае кристаллических калиевых полимолибдатов, к предпочтительности октаэдрической координации атомов молибдена атомами кислорода перед тетраэдрической, т.е. каждый атом молибдена стремится образовать наиболее прочные связи с шестью атомами кислорода. В результате возрастает вероятность появления молибдена, в частности, вместо алюминия в атомной структуре твердой фазы $YAl_3(BO_3)_4$ благодаря геометрическому подобию Mo- и Al-кислородных координационных октаэдров. Такое замещение атомов алюминия, атомами молибдена в определенных кристаллографических позициях значительно повышает поверхностную энергию одних граней кристалла по отношению к другим, что в свою очередь ведет к изменению соотношения скоростей их роста и, как следствие, к удлиненной форме кристалла. Вследствие повышения поверхностной энергии граней ромбоэдра увеличиваются скорости их роста относительно высоких скоростей роста граней, формируются кристаллы удлиненного габитуса.

Для кристаллов $RM_3(BO_3)_4$ с крупными р.з.-катионами, которые играют ведущую роль в формировании их атомных структур, качественная оценка зависимости габитуса кристалла от внутреннего строения и химического состава уже вполне удовлетворительна при учете лишь крупных катионов. Анионы же, приспособиваясь к катионному мотиву, лишь в незначительной мере "корректируют" форму кристалла.

Добавка LiF к молибдатному растворителю приводит к более изометричному габитусу кристаллов $YAl_3(BO_3)_4$ [461]. При составах молибдатных растворов-расплавов, где имеет место совместная кристаллизация $YAl_3(BO_3)_4$ и YBO_3 , у кристаллов YAl-бората чаще встречаются грани пинакоида. Вероятно, на гранях (0001) кристаллов $YAl_3(BO_3)_4$, как на подложках формируются слои YBO_3 в метастабильных для него условиях. Поэтому скорость роста вдоль (0001) уменьшается, и грани получают большее развитие [455].

Габитус кристаллов, полученных из раствора в расплаве $PbF_2-B_2O_3$, практически не зависит от соотношения фтористого свинца и борного ангидрида в растворе, но зато меняется их огранка и окраска. С увеличением количества PbF_2 в растворителе $PbF_2-B_2O_3$ от 20 до 80 мол.%, повышается количество примеси свинца в кристаллах YAl-бората, понижается их совершенство и меняется цвет от желтого до коричневого. Изменение огранки в данном случае, скорее всего, связано не с вхождением Pb в

кристаллы, а особенностями структуры кристаллизационной среды [459,460]. Бор в расплавленном борном ангидриде находится в треугольной координации. С увеличением содержания B_2O_3 в растворе-расплаве усиливается тенденция борокислородных комплексов к объединению. Это приводит к полному исчезновению граней ромбоэдра на фоне хорошо развитых граней пинакоида, что связано с адсорбцией и частичным захватом борного ангидрида. В этом случае борокислородные радикалы блокируют грани (0001) и тем самым, замедляя скорости роста, способствуют их развитию [455].

1.3. КРИСТАЛЛЫ СО СТРУКТУРНО СХОДНЫМИ АНИОНАМИ

Купратобораты

Активное исследование магнитных свойств купратов с момента открытия явления ВТСП стимулировало в свою очередь интенсивный поиск новых легированных антиферромагнетиков. В их числе оказались и вещества со слоистой структурой и описываемыми в двумерной модели физическими характеристиками, к которым принадлежит, в частности, купратоборат $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ [462].

Впервые структура $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ была определена в 1991 году методом рентгеновской порошковой дифракции [463], где параметры решетки вычислены из 20 рефлексов в пределах $30^\circ < 2\theta < 40^\circ$. Показано, что данное соединение кристаллизуется в тетрагональной сингонии с пространственной группой $I42m$ и параметрами элементарной ячейки $a=8.995(1)\text{\AA}$, $c=6.649(1)\text{\AA}$, объёмом $V=537.9(1)\text{\AA}^3$ с $Z = 4$. Структуру его составляют слои из CuO и BO_3 -треугольники. Они расположены параллельно оси c в структуре и отделены друг от друга слоями Sr^{2+} ионов. Все ионы меди находятся в кристаллографически эквивалентных позициях. CuO_4 -квадраты попарно связаны между собой атомами кислорода $\text{O}(1)\dots\text{O}(1)$ (рис. 1.28). В структуру входят также другие атомы кислорода $\text{O}(2)\dots\text{O}(2)$, которые образуют с атомами бора BO_3 -треугольники, контактирующие посредством атомов $\text{O}(1)$. Атомы кислорода $\text{O}(2)$ формируют квадраты, внутри каждого из которых расположены атомы Sr [464].

Димеры из четырехугольников Cu-O (желтый цвет), показанные на рисунке 1.29, соединены сторонами с BO_3 – треугольниками (голубой цвет), между которыми в пустотах расположены атомы Sr (красные кружки).

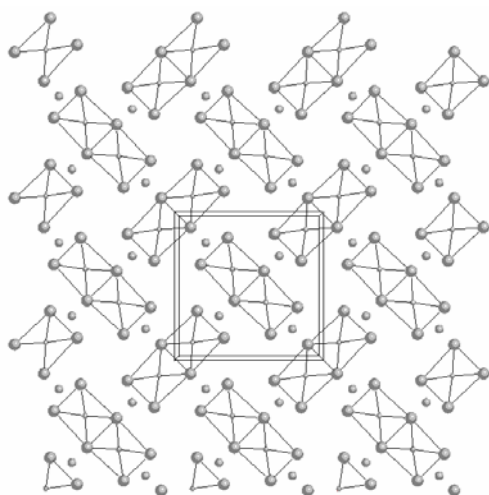


Рис.1.28. Проекция одного атомного слоя из CuO_4 -квадратов, соединенных между собой сторонами, в структуре $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ на плоскость ab [464]; атомы кислорода, бора и меди показаны соответственно большими, средними и малыми кружками, атомы Sr, не представленные на рисунке, расположены между такими слоями [464].

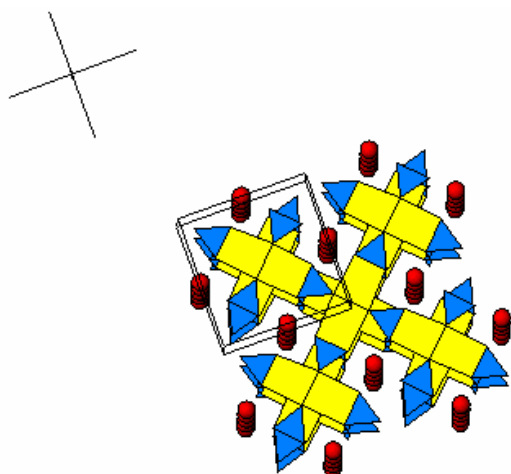


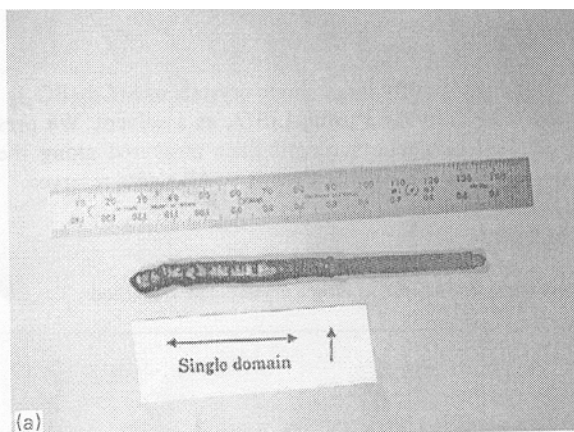
Рис. 1.29. Полиэдрическая модель одного слоя кристаллической структуры $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$, (проекция, близкая к ab): четырехугольники – CuO_4 , треугольники – BO_3 , кружки – атомы Sr [464].

С кристаллохимической точки зрения его нельзя относить к классу оксидов хотя бы потому, что он содержит явно выраженные BO_3 -треугольники. С другой стороны, причислять это соединение к собственно боратам также не совсем корректно, поскольку описание структуры, как состоящей из катионов и изолированных BO_3 -треугольников, не отражает ее суть. В действительности, не менее очевидно в его элементарной ячейке выделяются слои из CuO -димеров – двух квадратов, соединенных сторонами. Более того, именно они ответственны за уникальные свойства этого нового магнетика. Следовательно, предпочтительнее, чтобы в качестве основной структурной единицы фигурировал смешанный купратоборатный радикал $[\text{Cu}_2\text{B}_2\text{O}_6]^{2-}$. Тогда формула медьсодержащего бората может выглядеть как $\text{Sr}[\text{Cu}_2\text{B}_2\text{O}_6]$.

Синтез и выращивание кристаллов $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ осуществлялся стандартными высокотемпературными методами. Поликристаллическое вещество $\text{Sr}_{1-x}\text{M}_x\text{Cu}_2(\text{BO}_3)_2$ ($M = \text{Ba}, \text{Ca}; 0 < x < 0.3$) синтезировано методом твердофазных реакций [462]. Исходный

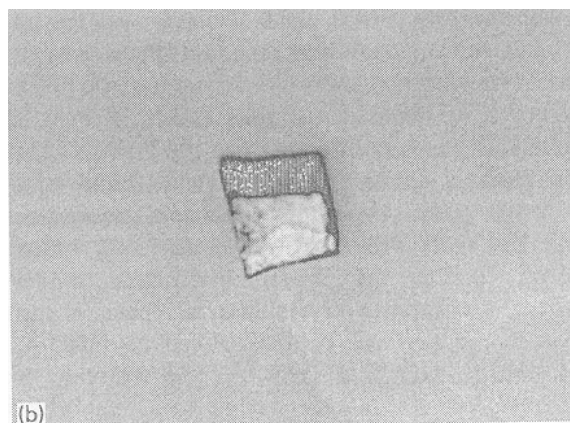
материал SrCO_3 , CaCO_3 , BaCO_3 , CuO , B_2O_3 перемешивался и затем нагревался в атмосфере кислорода до 850°C в течение суток. Далее в пределах 2-4 недель температура постепенно повышалась до 900°C с периодическим перемешиванием. Таким образом, проанализировав полученный однофазный порошок, определены параметры ячейки и температура, при которой появляется спиновая щель.

Авторы [465] тоже получили $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ в результате твердофазного синтеза. Исходная шихта готовилась из $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, CuO и B_2O_3 с чистотой 99.9%. Порошок нагревался до 850°C в течение двух недель при периодическом перемешивании. Рентгенофазовым анализом было определено, что он не содержит посторонних примесей кроме $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$. Этим же коллективом представлена работа [464], где методом плавающей зоны получен крупный и, по утверждению авторов, высококачественный монокристалл $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$. При этом использовалась дорогостоящая установка для выращивания монокристаллов методом плавающей зоны с использованием лучевого нагрева. Данный метод пригоден для быстрого получения монокристаллов значительного размера, но весьма посредственного качества. Авторы использовали предварительно синтезированную шихту $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ в сочетании с LiBO_2 в качестве растворителя. Полученные кристаллы действительно имели весьма внушительный размер (рис.1.30), однако по информации авторов, состояли из блоков с максимальными размерами $6 \times 6 \times 3$ мм (рис.1.31).



а

Рис.1.30. Поликристаллический слиток $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ [464].



б

Рис.1.31. Монокристалл $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ [464]

Для синтеза мелкокристаллического купратобората стронция использовались порошковые стехиометрически пропорциональные реагенты: $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ и B_2O_3 . Их смесь готовилась в среде гексана и затем последовательно

нагревалась, сначала до 600°C в течение 30 минут и далее до 850°C за 18 часов. Опыт периодически прерывался для перетирания образца. Образовавшаяся однофазная керамика требуемого состава идентифицировалась с помощью рентгенофазового анализа.

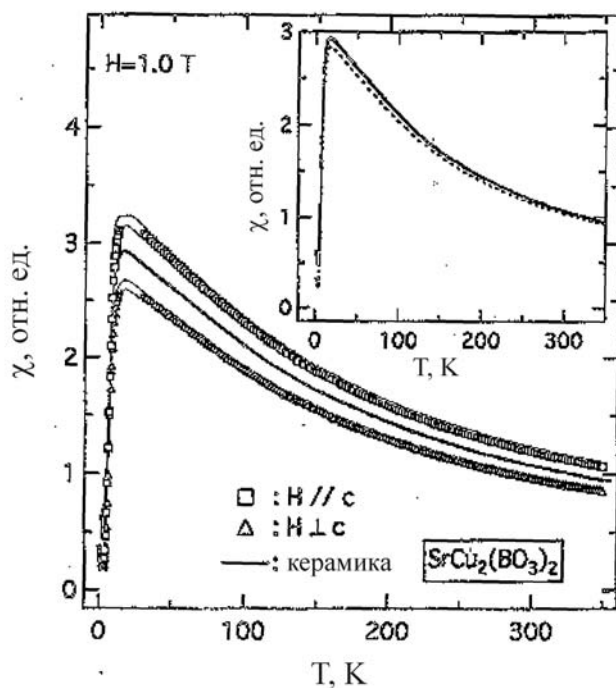


Рис.1.32. Магнитные характеристики $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ [465].

Отдельные мелкие кристаллы получены из раствора в расплаве LiBO_2 , который добавлялся в пропорции 7:1 (растворитель и шихта соответственно) в массовом соотношении [463]. Смесь нагревалась в платиновом тигле до 850°C , охлаждалась до 600°C по $6^{\circ}\text{C}/\text{час}$. Полученные кристаллы механически извлекались из тигля. Индивиды размером $0.20 \times 0.08 \times 0.03 \text{ мм}$ использовались для структурного анализа.

Соединение $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ было изучено на начальном этапе авторами [465], которые показали, что магнитная восприимчивость у него резко падает при 20K, а спиновая щель проявляется при $\sim 30 \text{ K}$ (рис.1.32). Получение же монокристаллов достаточного размера и качества позволило бы выявить анизотропию магнитных характеристик и их корреляцию со структурой кристалла.

Метагерманат меди

Метагерманат меди, CuGeO_3 , является единственным промежуточным соединением в системе CuO-GeO_2 (рис.1.33) [466]. Соединение было впервые получено в 1954 году, тогда же проведено структурное исследование монокристаллов.

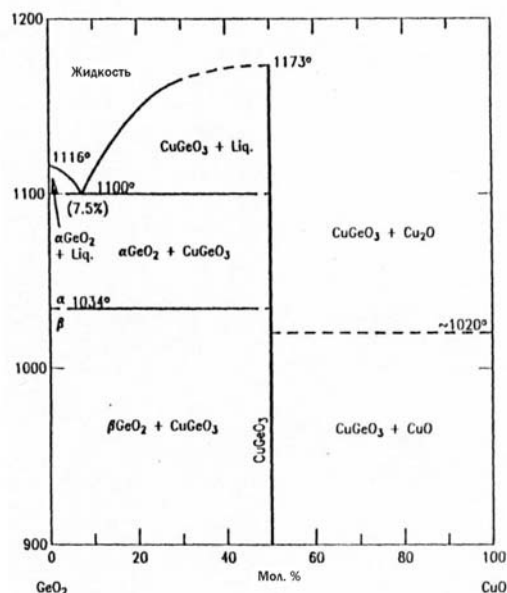


Рис.1.33. Диаграмма состояния системы GeO_2 - CuO [466].

Структура кристалла CuGeO_3 является ромбической и отвечает пространственной группе $Pnma$ с параметрами элементарной ячейки $a=4.81\pm 0.005\text{\AA}$; $b=8.47\pm 0.01\text{\AA}$; $c=2.941\pm 0.005\text{\AA}$. Основу ее составляют ориентированные по оси b цепочки тетраэдров GeO_4 и октаэдров CuO_6 . В представленном на рис.1.34 варианте цепочки медь-кислородных октаэдров чередуются с цепочками германий-кислородных тетраэдров. В направлении оси a элементы этой структуры связаны весьма слабо, поэтому кристаллы метагерманата меди легко расщепляются на тонкие пластины. Носителями спинового магнитного момента $S = 1/2$ в них служат ионы Cu^{2+} с незаполненной d -оболочкой ($3d^9 4s^2$). В направлении оси c эти ионы связаны антиферромагнитным сверхобменным взаимодействием через два иона O^{2-} . Угол, образуемый ионно-ковалентными связями Cu-O-Cu , близок к 90° , что приводит к сильной зависимости величины обмена от деформаций в комплексах CuO_2 [467].

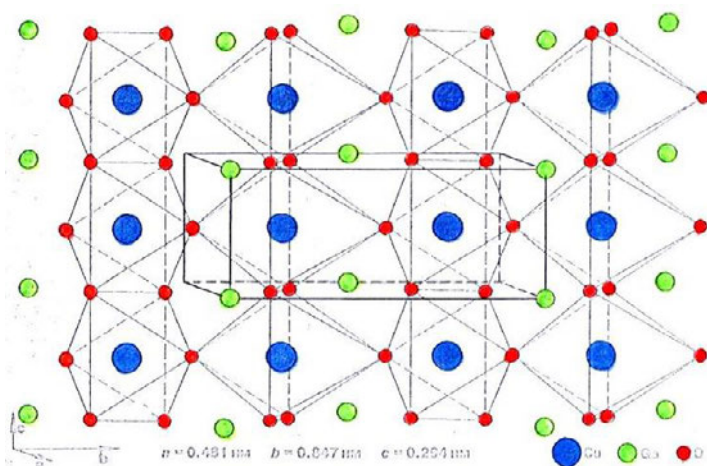


Рис.1.34. Структура CuGeO_3 [467].

Структурные исследования [468] показали, что при комнатной температуре наблюдаются дополнительные сателлитные рефлексы, соответствующие пространственной группе $P2_12_12$. Следует отметить, что возможно также существование полиморфных фаз при высоком давлении. В области 7-100 ГПа выявлены три индуцированные давлением фазы и предсказаны структурные изменения от одномерной цепочечной структуры, содержащей низкостабильный $[\text{GeO}_3]$ кластер, к цепочке $[\text{Ge}_2\text{O}_6]$ с более стабильной пироксеноподобной структурой [468].

Большой интерес к метагерманату меди возник в девяностых годах. На нем, первом из неорганических соединений - был обнаружен так называемый спин-пайерлсовский переход, т.е. структурный переход второго рода в одномерных спиновых цепочках, сопровождающийся удвоением периода и образованием щели в спектре магнитных возбуждений [469].

Выше температуры спин-пайерлсовского ($T_{\text{СП}}$) перехода, которая для CuGeO_3 равна 14.3 К [468], магнитные моменты в цепочках однонаправлены и между ионами меди в цепочках наблюдается сильное антиферромагнитное Cu-O-Cu обменное взаимодействие - U-область (рис.1.35). Ниже температуры $T_{\text{СП}}=14.3\text{K}$ наблюдается фазовый переход второго рода из фазы U в фазу D (спин-пайерлсовский), характеризующийся резким уменьшением магнитной восприимчивости с одновременным смещением атомов в кристаллической структуре и удвоением параметров элементарной ячейки в двух направлениях.

Предполагается [468], что именно явление димеризации ответственно за немагнитное синглетное основное состояние ниже температуры спин-пайерлсовского перехода. При этом изменение магнитных свойств связывается с образованием димеров из магнитных атомов, составляющих одномерные цепочки спинов $1/2$ вдоль кристаллографической оси c .

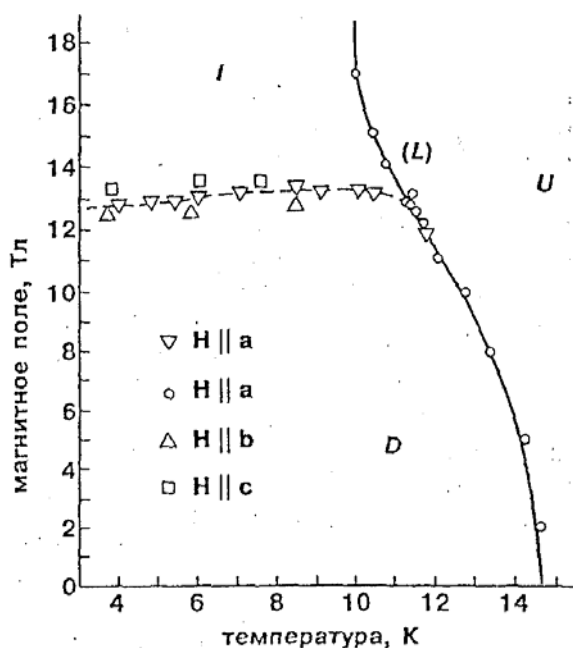


Рис.1.35. Магнитные состояния CuGeO_3 [468]. Области U, D и I отвечают однородному, димеризованному и несоизмеримому фазовым состояниям соответственно.

Спин-пайерлсовский переход в CuGeO_3 сопровождается четко выраженными аномалиями многих физических свойств и крайне необычным поведением решетки соединения при температурах, существенно превышающих $T_{\text{сп}}$. Наибольшие смещения при этом переходе в CuGeO_3 испытывают ионы Cu^{2+} (вдоль оси c) и ионы $\text{O}^{2-}(2)$ (в плоскости (ab)). Результирующую деформацию решетки можно представить как попеременное вращение германий-кислородных тетраэдров вокруг оси $\text{O}^{2-}(1) - \text{O}^{2-}(1)$, соединяющей ионы кислорода. Такие вращения вызывают попеременные отрицательное и положительное смещения ионов меди вдоль оси c и в конечном счете смещения, хотя и малые, ионов германия вдоль оси b . Цепочки, принадлежащие одной элементарной ячейке, димеризуются, как видно из рис.1.35, в противофазе, а удвоение периода кристаллической решетки происходит не только вдоль оси c , но и вдоль оси a [468].

В связи с устойчивостью CuGeO_3 при относительно высоких температурах возможно выращивание его кристаллов из собственного расплава. Так, из расплава CuO и GeO_2 , взятых в отношении 1:1, кристаллы метагерманата меди размером до $15 \times 10 \times 4$ мм были получены и авторами [466]. После нагрева до температуры $1100\text{--}1250^\circ\text{C}$, расплав охлаждался со скоростью $1\text{--}5^\circ/\text{час}$. При более высоких скоростях охлаждения образуется кристаллическая масса с аплитовой текстурой.

В работах [466,470] отмечается, что при нагревании исходной шихты выше 1000°C оксид меди CuO начинает разлагаться с выделением кислорода, и в расплаве

появляется смесь оксидов Cu^+ и Cu^{2+} . В результате кристаллизуемое соединение содержало медь в разных валентных состояниях, что неизбежно сказывалось на искажении структуры и изменении свойств полученных кристаллов. Поэтому более приемлемой является кристаллизация метагерманата меди из расплава с избытком меди по отношению к стехиометрическому составу CuGeO_3 . В этом случае при застывании расплава появляется сокристаллизующееся соединение Cu_2O , что подтверждает недостаток кислорода в расплаве.

К недостаткам такого метода выращивания следует отнести достаточно низкие скорости роста кристаллов CuGeO_3 при охлаждении $1-5^\circ/\text{час}$. Преодолеть это оказалось возможным при использовании метода плавающей зоны [471]. Преимущество его в том, что он позволяет проводить многократную перекристаллизацию образца, а при выращивании кристаллов термически неустойчивых веществ можно, избежать существенного нарушения их стехиометрии. В этом случае в стержне из предварительно отожженной или спрессованной шихты создается узкая расплавленная зона, которая, перемещаясь вдоль него, приводит к образованию монокристалла. Перемещение зоны по вертикали особенно удобно для кристаллизации без контейнера: расплавленная зона удерживается силами поверхностного натяжения, исключая, таким образом взаимодействие с материалом контейнера.

В последнее время все больший интерес вызывает получение наноматериалов, к примеру нанопроводов для использования в электронной технике, оптике и оптоэлектронике (оксиды SiO_2 , GeO_2 , ZnO , CdO , SnO_2 и Ta_2O_5 и более сложные соединения - $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$, Zn_2GeO_4 , PbGeO_3 и др.) В этом плане следует отметить и нанопровода из CuGeO_3 , обладающие прекрасными магнитными, оптическими и электрохимическими характеристиками [472]. Авторами этой публикации получены монокристаллические образцы метагерманата меди методом гидротермального синтеза в автоклаве емкостью 100 мл при медленном охлаждении от 180°C до комнатной температуры. В качестве реагентов использованы GeO_2 и $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{xH}_2\text{O}$. Аналогичным способом синтезированы при 180°C кристаллические агрегаты из наностержней CuGeO_3 диаметром от 40 до 70 нм и длиной 250-350 нм [473] (рис.1.36). Они выдерживают значительную удельную плотность тока (924 мА/ч и 690 мА/ч после 50 циклов заряд-разряд), что значительно больше, чем для используемого в литий-ионных аккумуляторах с GeO_2 электродом. Следовательно, нанокристаллический метагерманат меди является перспективным материалом для батарей большой емкости.

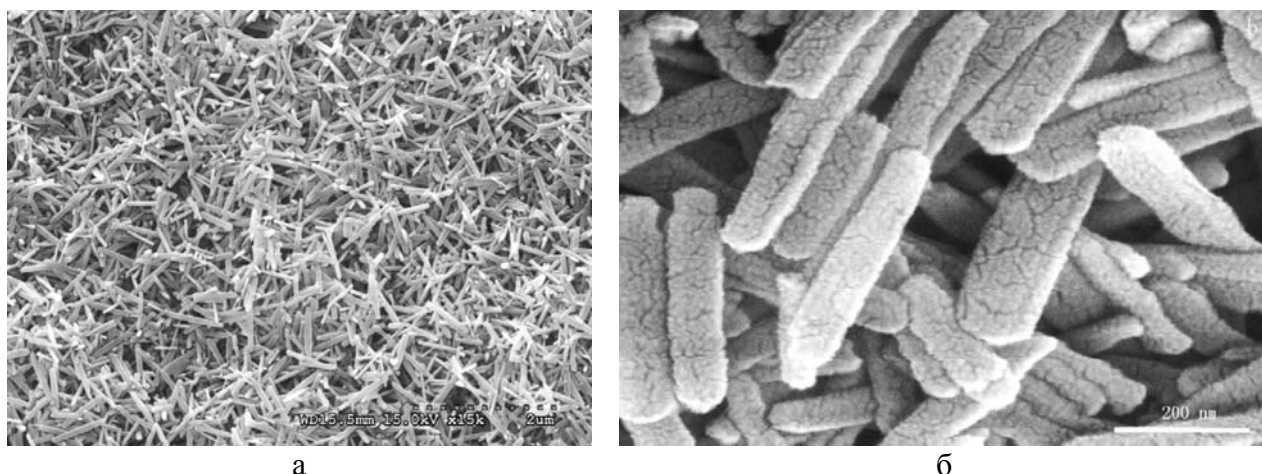


Рис.1.36. Наностержни CuGeO_3 . а – общий вид образца; б – отдельная область [473].

Ванадаты кальция

Ванадаты с общей формулой $\text{CaV}_n\text{O}_{2n+1}$ ($n = 2, 3, 4$) привлекают внимание также своими необычными магнитными свойствами. В системе $\text{CaO-V}_2\text{O}_3\text{-VO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ выявлено несколько магнитных соединений с так называемой спиновой щелью, часть из которых имеют двумерный характер, т.е. их свойства при трехмерной кристаллической решетке описываются в рамках двумерной модели [474,475]. Наиболее обстоятельно структурные особенности ванадатов, в том числе формирующиеся при V^{4+} , обсуждаются в фундаментальной работе [476]. Однако впервые структуры из серии соединений, образуемых четырехвалентным ванадием и кальцием с общей формулой $\text{CaV}_n\text{O}_{2n+1}$ ($n=1,2,3,4$), охарактеризованы авторами статьи [477].

CaVO_3 имеет перовскитоподобную структуру [477]. При определенных условиях кристаллизации она может быть деформирована с понижением симметрии и образованием новой, отличной от перовскитовой, разновидности (рис.1.37).

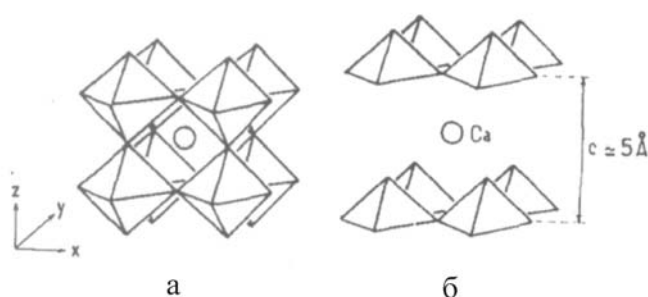


Рис.1.37. Фрагменты структур. а - CaVO_3 ; б - « CaVO_3 » [477].

Авторы [477] именуют этот структурный тип как “ CaVO_3 ”.

В структурах перечисленных ванадатов ванадий с кислородом образует основной структурный элемент – тетрагональную пирамиду, за исключением перовскитоподобного CaVO_3 , где ванадий имеет октаэдрическую координацию кислородом (рис.1.38, табл.1.13), а проекции структур приведены на рис.1.39.

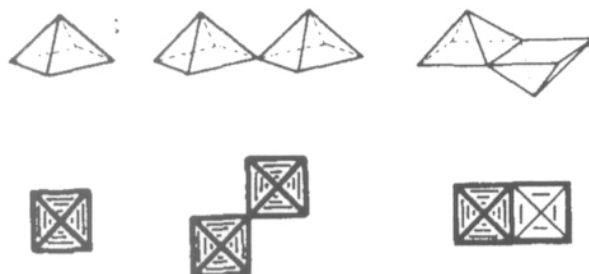


Рис.1.38. Варианты образования плоскостей из V-O пирамид [477].

Таблица 1.13. Параметры элементарных ячеек для некоторых ванадатов.

	$a \text{ \AA}$	$b \text{ \AA}$	$c \text{ \AA}$
CaVO_3	5.321	5.336	7.540
“ CaVO_3 ”	3.76	3.76	~5
CaV_2O_5	11.347	3.605	4.892
CaV_3O_7	10.459 (2x5.23)	5.295	10.382
CaV_4O_9	8.333	8.333	5.008

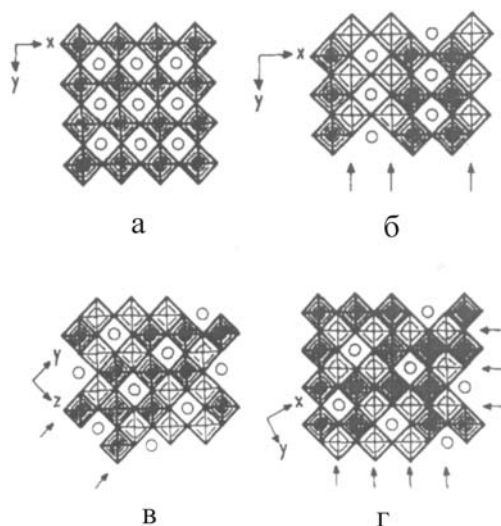


Рис.1.39. Проекция идеализированных структур. а - CaVO_3 ; б - CaV_2O_5 ; в - CaV_3O_7 ; г - CaV_4O_9 [477].

В работе [478] изучены и представлены уточненные данные структур типа MV_3O_7 ($M=\text{Cd}, \text{Ca}, \text{Sr}$). Структуры аналогичны и различаются лишь типом катиона (табл.1.14).

Таблица 1.14. Параметры элементарных ячеек для соединений типа типа MV_3O_7 .

	CdV_3O_7 (X-ray)	CaV_3O_7 (X-ray)	SrV_3O_7 (Neutron)	SrV_3O_7 (X-ray)
Пр. группа	$Pnam$	$Pnam$	$Pnam$	$Pnam$
a	10.3004(3)	10.459(8)	10.631(3)	10.633(1)
b	5.2906(1)	5.295(5)	5.301(1)	5.2975(7)
c	10.3227(3)	10.382(8)	10.529(3)	10.529(1)

В работе [479] также подробно описано соединение CaV_4O_9 . Его тетрагональная структура содержит двумерные слои из VO_5 -пирамид с атомами Ca между ними (рис.1.40). Все атомы ванадия находятся в кристаллографически эквивалентных позициях. Дифрактограмма синтезированной фазы приведена на рис.1.41.

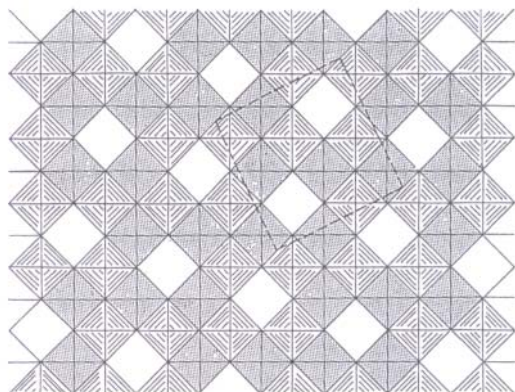


Рис.1.40. Схема структуры двумерного слоя в CaV_4O_9 [479].

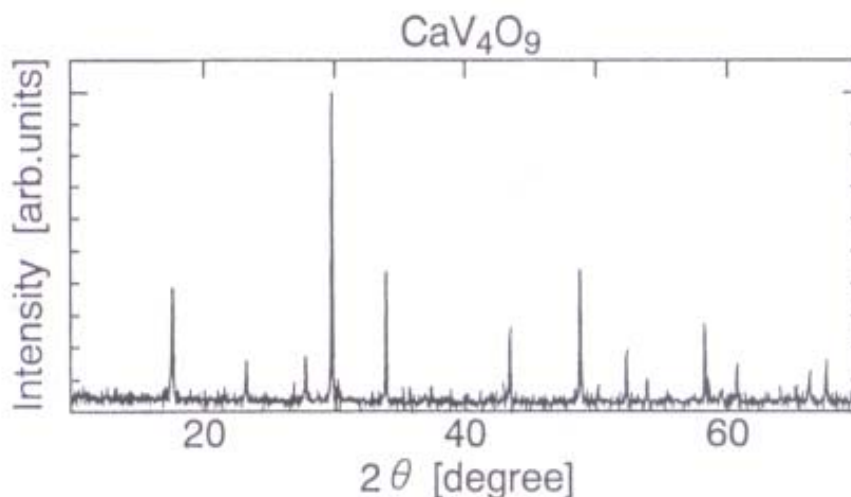


Рис.1.41. Дифракционный спектр синтезированного образца CaV_4O_9 (CuKα излучение) [479].

В отличие от CaV_3O_7 , CaV_4O_9 обладает неустойчивым разупорядоченным основным состоянием типа «spin-liquid». Это взаимосвязано с топологией магнитных

взаимодействий в виде сети двухмерных четырехугольников спина $S=1/2$ для CaV_4O_9 . Из их магнитных свойств авторами [479] изучалась магнитная восприимчивость и намагниченность (рис.1.42).

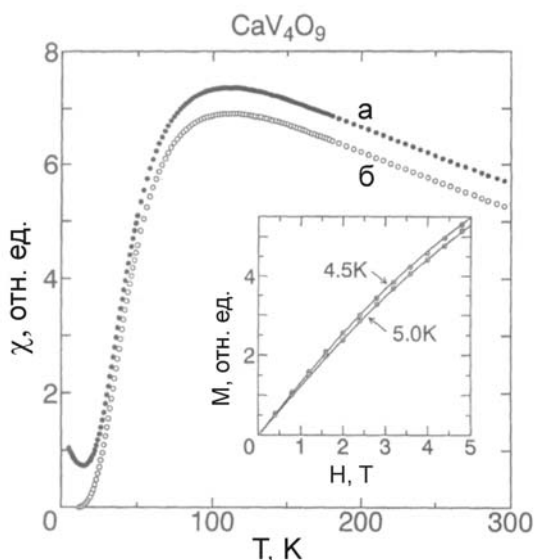
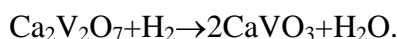


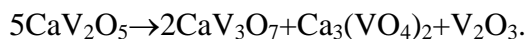
Рис.1.42. Диаграмма магнитной восприимчивости CaV_4O_9 [479]. а, б – различные ориентации монокристалла в магнитном поле.

Одна из основных проблем формирования слоистых структур кальциевых ванадатов связана со стабилизацией четырехвалентного состояния ванадия ($4+$).

Все соединения в [477] получены методом твердофазного синтеза: CaVO_3 путем взаимодействия CaO и VO_2 при $900-1000^\circ\text{C}$ на воздухе. При этом пированадат $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$, при нагревании до 720°C в атмосфере водорода разлагался по схеме:

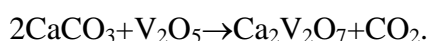


Фаза CaV_2O_5 синтезирована из оксидов кальция и четырехвалентного ванадия в вакуумированной ампуле. При этом как побочная фаза образуется и CaV_3O_7 . При нагреве до 900°C CaV_2O_5 разлагается из-за изменения ванадием валентности с (4^+) на (3^+) и (5^+) по реакции:

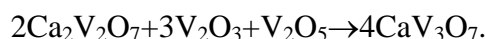


Используемая методика получения керамических образцов в вакуумированных запаянных трубках не позволяет фиксировать истинное давление кислорода в процессе эксперимента. Эта проблема, например, подчеркивается в публикации [480], где продемонстрирована попытка выращивания кристаллов NaV_2O_5 . Соединение NaV_2O_5 было вторым после CuGeO_3 , на котором был обнаружен спин-паерловский переход. В работе описываются трудности, связанные с синтезом ванадатов и получения монокристаллов, пригодных для экспериментального изучения,

в частности физических свойств. Трудности со стабилизацией валентности ванадия позволили получать крупные кристаллы NaV_2O_5 только в запаянных ампулах. Аналогично действовали и авторы [478], где предложено два пути синтеза керамических образцов CaV_3O_7 . В первом варианте стехиометрическая смесь CaO и VO_2 была спрессована в таблетки и помещена в вакуумированную кварцевую ампулу, которую выдерживали 24 часа при 900°C . CaO был получен путем разложения соответствующего карбоната при 920°C , а VO_2 синтезирован из V_2O_3 и V_2O_5 в соотношении 1\1 в атмосфере аргона. Второй способ заключался в предварительном синтезе $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ при 900°C по реакции:



а затем добавлением оксидов ванадия (3+) и (5+), перемешивая, прессования в таблетке и отжига при 920°C в кварцевой ампуле, при этом происходила реакция



В работе [479] порошковый образец CaV_4O_9 был приготовлен путем отжига смеси оксидов CaO , V_2O_3 и V_2O_5 в соответствующем молярном соотношении в откачанной кварцевой ампуле при 750°C в течении 12 часов. Следует отметить тот факт, что в публикациях по кальциевым ванадатам описано получение порошкообразных либо керамических образцов, но никогда – монокристаллов.

Титанил-фосфат калия

В семействе фосфатов особое место занимает соединение KTiOPO_4 (КТР), физически и химически инертное, не гигроскопичное, обладающее высокой нелинейно-оптической эффективностью и характеризующееся, по сравнению с KN_2PO_4 и $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ (ВВО), относительно высоким порогом разрушения – порядка 0.3 ГВт/см^2 при длительности импульса неодимового лазера 30–200 нс [481]. В силу превосходной совокупности свойств они применяются для параметрического преобразования излучения и его электрооптического модулирования.

КТР кристаллизуется в нецентросимметричной пространственной группе $Pna2_1$. Параметрами ромбической элементарной ячейки являются $a = 12.819\text{\AA}$, $b = 6.399\text{\AA}$ и $c = 10.584\text{\AA}$ (полярная ось), $V = 868.19\text{\AA}^3$ [482] и $Z = 8$. Проекция КТР вдоль оси c показана на рисунке 1.43 [483].

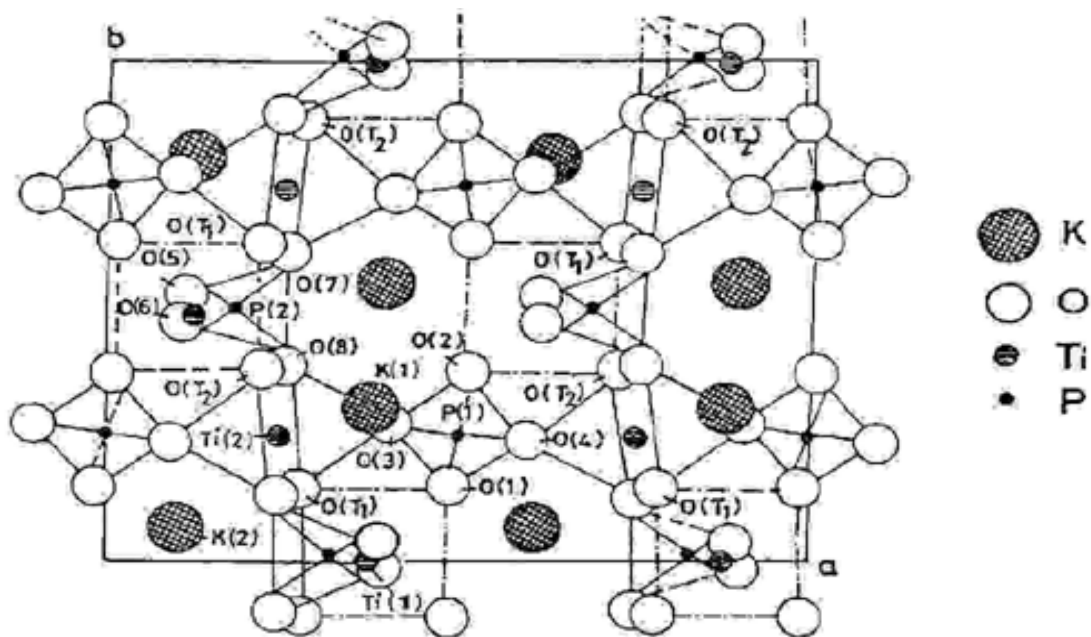


Рис.1.43. Кристаллическая структура КТР: проекция вдоль оси c [483].

Атомы титана $Ti(1)$ и $Ti(2)$ занимают две позиции в элементарной ячейке КТР: $Ti(2)$ располагается в центре октаэдра, образуя приблизительно угол $O-Ti(2)-O$ в 180° , в то время как другой $Ti(1)$ – между октаэдрами, образуя угол $O-Ti(1)-O$ в 90° с другими кислородными атомами [482]. Анализ межатомных расстояний титан-кислород показывает, что одно расстояние $Ti-O$ в каждом из октаэдров укороченное (сильная титанильная связь), напротив которой находится удлиненная (ослабленная) связь, а четыре экваториальных связи $Ti-O$ одинаковы [483]. Атомы титана в октаэдрах смещены относительно шести ближайших атомов кислорода, образуя последовательность из длинных и коротких $Ti-O$ связей. Это способствует c -направленной поляризации и большому значению нелинейного оптического и электрооптического коэффициентов [483]. Катионы K^+ расположены в пустотах структуры, между тетраэдрами и октаэдрами, занимая два положения относительно оси c , и смещены друг относительно друга на $0,143\text{Å}$ вдоль этой оси. Следует отметить, что катионы K^+ заполняют только часть пустот и могут легко передвигаться под действием электрического поля по пустотам вдоль полярной оси c [484]. Наличие свободных пустот вдоль оси c и легко подвижных ионов K^+ предопределяет возникновение высокой ионной проводимости и анизотропии электропроводности в $KTiOPO_4$. КТР имеет структурный фазовый переход от низкотемпературной фазы, соответствующей комнатной температуре, к высокотемпературной фазе.

В работе [483] исследована зависимость кристаллической структуры КТР от давления. Главные изменения в ней происходят в координационном окружении атомов калия и в углах связей конструкции $TiO_6 - PO_4$, которые вплоть до 4.7 ГПа относительно малы. Однако при переходе к высокотемпературной фазе (6.2 ГПа) происходит большое уменьшение в объеме элементарной ячейки $\sim 4.2\%$. Атомы калия подвергаются относительно большому смещению около 0.5\AA вдоль полярной оси c . Несмотря этот фазовый переход, пространственная группа симметрии $Pna2_1$ фазы низкого давления сохраняется [483].

Кристаллы этого соединения впервые были получены гидротермальным методом в [485], учитывая его инконгруэнтное плавление при 1160°C . Авторами [483] монокристаллы КТР выращены гидротермальным методом в температурном интервале $600\text{--}850^\circ\text{C}$ и давлении 3000 атм. Рост осуществлялся посредством охлаждения водного раствора смеси фосфата калия и TiO_2 . Впоследствии эти авторы применили метод температурного перепада, где температура в холодной зоне автоклава поддерживалась в интервале от 500 до 700°C . Выращенные кристаллы имели размер единицы миллиметров [482]. В этой же публикации описаны и более крупные монокристаллы КТР, выращенные с использованием ориентированных по (011) затравок при 600°C и давлении 1700 атм. в автоклавах, футерованных золотом. Кроме того, предпринимались попытки вырастить монокристаллы КТР посредством реакции TiO_2 и KH_2PO_4 в температурном интервале от 520 до 560°C при давлении 1632 – 1904 атм. [483]. Возможен также и рост при существенно более низких температурах (от 375 до 425°C) и давлении 680 атм в автоклавах с платиновой футеровкой [483], при этом самая высокая скорость роста составляла 0.68 мм/сутки при использовании различно ориентированных затравок. Кристаллы КТР оптического качества (рис.1.44) были выращены авторами [486] гидротермальным методом с использованием минерализатора $KF + H_2O_2$ при температурах $370\text{--}450^\circ\text{C}$, и давлении $P < 1400$ атм.

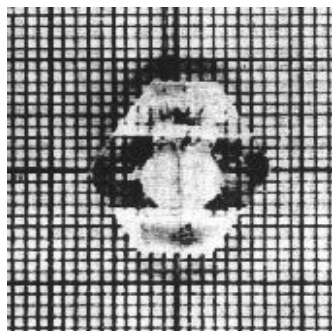


Рис.1.44. Кристалл КТР, выращенный гидротермальным методом [486]

Процесс кристаллизации в автоклавах высокого давления при $600\text{--}850^\circ\text{C}$ и давлении $0.17\text{--}0.3$ ГПа продолжался десятки суток [487].

Перспективнее оказалось выращивание КТР из раствора в расплаве. За сопоставимое с гидротермальным методом время, таким образом были получены кристаллы размером до нескольких сантиметров [487].

Фазовая диаграмма КТР при высоких температурах была впервые изучена с помощью дифференциального термического анализа и микроскопии в [488], а позднее более детально в [483]. На основе определенных сечений этой диаграммы были определены кривые растворимости. Кроме того, были установлены область концентрации и температура кристаллизации KTiOPO_4 . На рисунке 1.45 показаны температуры и области кристаллизации КТР в системе $\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2$ для разных составов [483].

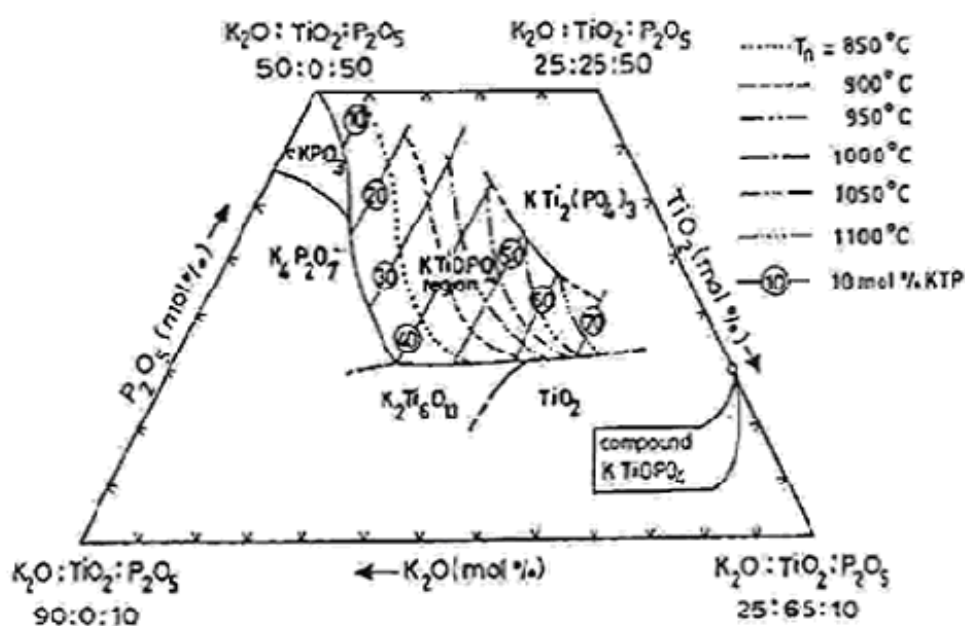


Рис.1.45. Температурно-концентрационные области кристаллизации KTiOPO_4 в системе $\text{K}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{TiO}_2$ [483].

Технология раствор-расплавной кристаллизация для КТР была впервые описана и запатентована в [489]. В дальнейшем были предложены многочисленные видоизмененные варианты методов выращивания кристаллов КТР из высокотемпературных растворов. Их рост с использованием растворителя $\text{K}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$ (K_6) основан на приготовлении раствора и растворителя непосредственно в результате реакций соответствующих количеств KNH_2PO_4 , K_2HPO_4 и TiO_2 . Для выращивания кристаллов КТР обычно применяются методики, предложенные в [490,491], в основе которых лежит погружение затравки в объем раствора-расплава, и TSSG технология [481,492], в основе которой лежит размещение затравки на поверхности раствора-расплава. Наиболее важный вклад в этом направлении был сделан в работе [490], где по вновь разработанной технологии из растворителя $\text{K}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$ в течение 10 дней в

модифицированной печи были выращены кристаллы КТР размером 17×33×40 мм без трещин и включений. Следует отметить, что кристаллы КТР, полученные из растворов-расплавов, отличались идеальной прозрачностью, в отличие от выращенных гидротермальным методом. По результатам химико-аналитических определений (Ti, P – фотоколориметрия, K – атомная абсорбция) в них, как правило, обнаруживался дефицит титана и фосфора (1–2 мас.%) и того же порядка избыток калия [487].

Крупные КТР кристаллы, выращенные раствор-расплавным методом [492], показаны на рисунке 1.46.

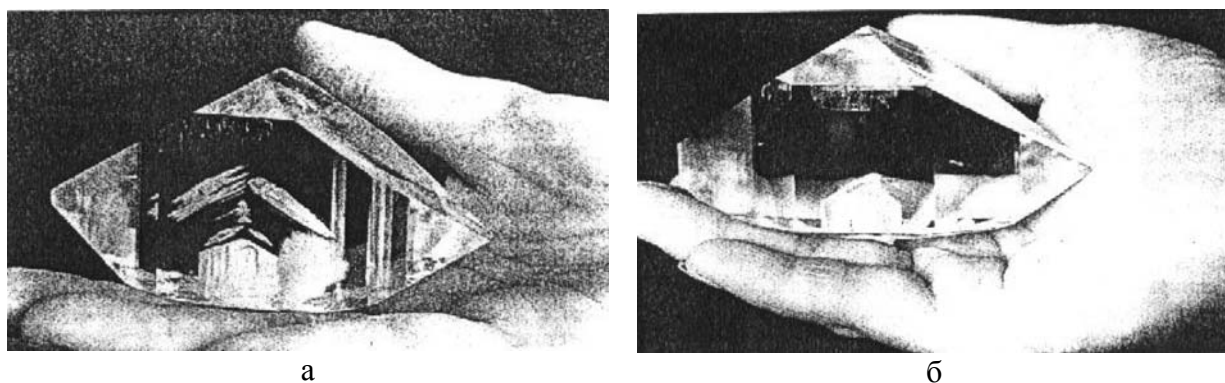


Рис.1.46. Фотографии кристаллов КТР. а – выращенный при постоянной скорости снижения температуры - 3°/сутки (размер 32х42х87 мм); б – выращенный при различных скоростях (размер 32х42х87 мм) [492].

В [481] кристаллы КТР (рис.1.47) выращивались в температурном интервале от 925 до 790°С из раствора с концентрацией 0.5 г КТР на 1г $K_6P_4O_{13}$ или $4K_6P_4O_{13}:1K_2SO_4$.

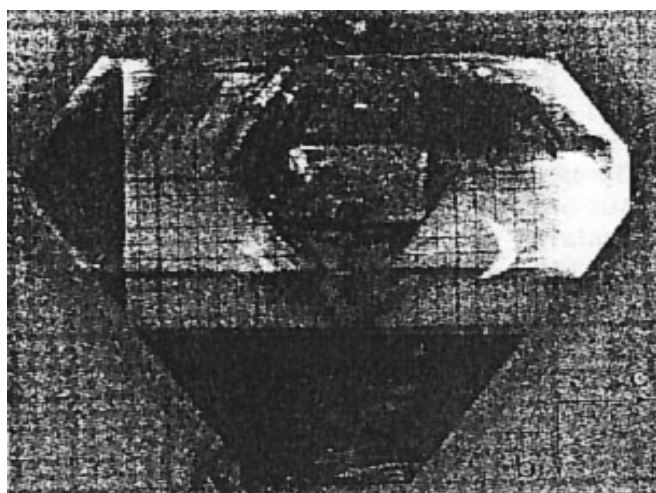


Рис.1.47. As-grown кристалл КТР (толщина 15 мм) [481].

Исследования взаимодействия КТР с различными растворителями проводились в работах [483,490], где результаты уточнялись в температурном интервале от 900° до

1000°C. Степень растворимости КТР в $K_6P_4O_{13}$, как и в сульфатном растворителе, также была определена [481]. Сульфат, содержащийся в растворителях, понижает температуру роста более чем на 60°C. Сравнение кривых растворимости КТР для различных радикалов приведено на рисунке 1.48 [481,490], из которого видно, что растворимость КТР возрастает с температурой, хотя ее значение изменяется незначительно.

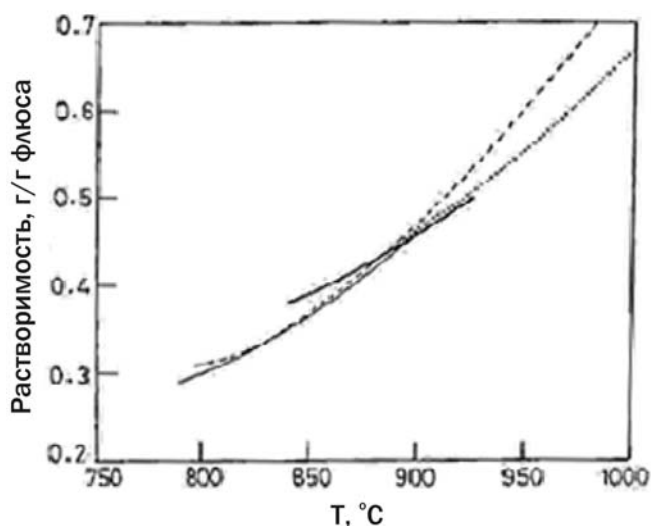


Рис.1.48. Кривые растворимости КТР в $K_6P_4O_{13}$ и $4K_6P_4O_{13}:K_2SO_4$: пунктирная кривая – $K_6P_4O_{13}$; точечная кривая – $K_6P_4O_{13}$ [490]; толстая сплошная кривая – $K_6P_4O_{13}$ [480]; тонкая сплошная кривая – $4K_6P_4O_{13}:K_2SO_4$ [481].

Растворители, содержащие K_2SO_4 , имели состав $\{xK_6P_4O_{13}:yK_2SO_4\}$, где x и y поддерживались в соответствии с молярными количествами $K_6P_4O_{13}$ и K_2SO_4 . Отношение $x:y$ составляло 1:3, 1:1, 2:1, 4:1 и 1:0. Наименьшее количество включений и сульфатных ионов в кристаллической структуре было получено при соотношении $x:y = 4:1$, поэтому эта пропорция была использована в дальнейших экспериментах. По-видимому, SO_4^{2-} играет роль в разрушении титановых цепочек в растворе-расплаве, таким образом понижая вязкость раствора, являясь модификатором растворителя. Кривая растворимости КТР в $\{4K_6P_4O_{13}:K_2SO_4\}$, представленная на рисунке 1.48, заметно сходна с кривой растворимости КТР в расплаве $K_6P_4O_{13}$. Разница состоит в том, что первая распространяется на более низкие температуры [481]. В качестве растворителей для выращивания кристаллов КТР из растворов-расплавов использовались и другие различные соединения – полифосфаты калия, например $K_3P_3O_{10}$, $K_8P_6O_{19}$, $K_{15}O_{13}O_{40}$ и др., а также фосфаты с добавкой вольфрамового ангидрида (WO_3) – $3K_2WO_4 \cdot P_2O_5$. Преимущество использования фосфатных растворителей заключается в отсутствии посторонних компонентов в растворах-расплавах; основной их недостаток – высокая вязкость растворов. Вольфрамсодержащий растворитель, напротив, отличается легкоплавкостью, малой

вязкостью, отсутствием склонности к стеклообразованию. При этом отмечалась монофазная кристаллизация КТР во всем интервале составов растворитель – КТР. Однако кристаллы КТР, выращенные с применением такого растворителя, имели желтовато-коричневатый оттенок, обусловленный вхождением в их структуру ионов вольфрама в количествах до десятых долей мас. %. Нелинейно-оптические элементы, изготовленные из таких кристаллов, имели в 1,5–2 раза меньшую лучевую прочность по сравнению с элементами из кристаллов, выращенных из фосфатных расплав – растворителей [487].

Морфология кристаллов КТР была исследована в работе [493]. На рисунке 1.49 представлен идеальный кристалл КТР, полученный методом спонтанной кристаллизации при медленном охлаждении расплава состава $K_2O - TiO_2 - P_2O_5$. В ходе этих экспериментов варьировались составы исходных расплавов и температурные режимы кристаллизации. Отмечено, что все эти факторы не оказывают заметного влияния на морфологию получаемых кристаллов. Они имеют примерно изометричные формы с небольшим удлинением по оси c и размеры от 1 – 2 мм до 2 – 3 см.

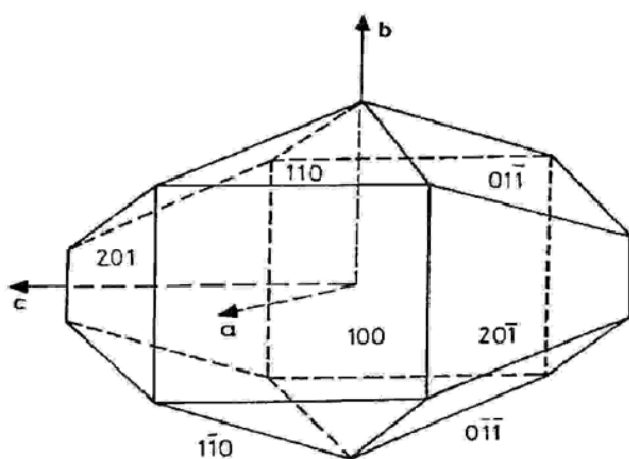


Рис.1.49. Идеальный кристалл $KTiOPO_4$, полученный из раствора в расплаве в системе $K_2O - TiO_2 - P_2O_5$ [493].

Авторы четко привязали кристаллографическую установку к рентгеновским данным, так как сопоставимость параметров a и b КТР не позволяет по гониометрическим данным различить $\{201\}$ и $\{011\}$.

Морфология кристаллов $KTiOPO_4$ довольно проста и определяется гранями пинакоида $\{100\}$ (наиболее развитыми) и призм $\{201\}$, $\{011\}$ и $\{110\}$. Псевдосимметрия кристаллов соответствует ромбо-бипирамидальному классу mmm , то есть оказывается более высокой, чем этого следовало бы ожидать, исходя из внутреннего их строения, отвечающего классу $mm2$ [493].

В [493] также проанализированы полученные данные со структурно-морфологической точки зрения. С этой целью по структурным данным была оценена морфологическая значимость различных граней кристаллов КТР и результаты расчетов сопоставлены со значимостью граней, определенных экспериментально [493]. При такой оценке использовано понятие ретикулярной плотности элементарных слоев, что является естественным развитием представлений Бравэ и Доннея–Харкера. Результаты измерений приведены в таблице 1.15. Реально наблюдающиеся грани имеют наиболее высокие ретикулярные плотности E элементарных слоев, причем грани $\{110\}$, $\{201\}$ и $\{011\}$ примерно одинаковой площади характеризуются и близкими значениями E [493].

Таблица 1.15. Ретикулярная плотность элементарных слоев E и морфологическая значимость граней кристаллов KTiOPO_4 , полученных из раствора в расплаве [493].

Номер по порядку	{hkl}	E	Значимость грани	Номер по порядку	{hkl}	E	Значимость грани
1	100	32	1	5	111	12,6	Нет
2	110	14,4	2 – 4	6	101	10,2	»
3	201	13,7	2 – 4	7	010	8,0	»
4	011	13,7	2 – 4	8	001	3,3	»

Независимо от данных, приведенных в [493], в работе [494] описана морфология кристаллов KTiOPO_4 , выращенных из раствора в расплаве методом спонтанной кристаллизации, и показана ее связь с условиями кристаллизации. На рисунке 1.50 показаны наиболее характерные габитусы кристаллов КТР. Такие кристаллы наиболее часто встречаются при выращивании из концентрированных растворов, но могут образовываться и в более разбавленных средах [494].

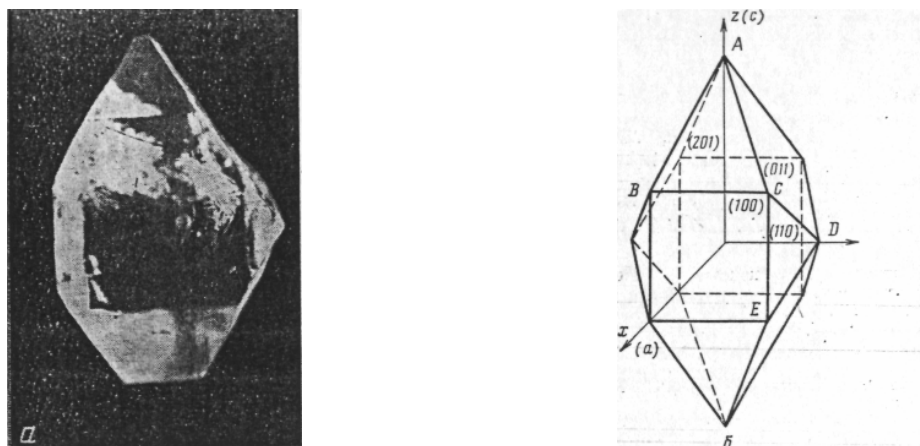


Рис.1.50. Морфология кристаллов KTiOPO_4 , полученных из раствора в расплаве. а – кристалл KTiOPO_4 , (10x); б – идеальный кристалл [494].

Рентгеновские исследования показали, что направление оси второго порядка совпадает с удлинением кристалла. Результаты исследования симметрии формы кристалла КТР на оптическом гониометре приведены в таблице 1.16 и на рисунке 1.51 [494].

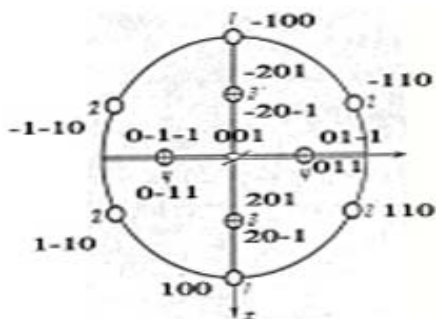


Рис.1.51. Стереографическая проекция кристалла КТiPO₄ (см. табл.1.17) [494].

Таблица 1.16. Простые формы кристаллов КТР [494].

Номер грани (см. рис.1.51)	Символ граней	Сферические координаты, град		Простые формы
		ρ	φ	
1	(100)	90	90	Пинакоид
2	(110)	90	26	Ромбическая призма
3	(201)	59	90	Диэдр
4	(011)	59	0	Диэдр
5	(001)	0	0	Пинакоид

В поздних работах основное внимание акцентируется на более подробном изучении структуры и свойств беспримесных и легированных кристаллов КТР. Так, в [495] проведено прецизионное рентгеноструктурное исследование монокристаллов КТiОРО₄, выращенных одним и тем же методом (раствор-расплавная кристаллизация), но в двух вариантах: со спонтанным зарождением и с ростом на затравке при медленном охлаждении насыщенного раствор-расплава. Авторами применен метод Чохральского (для роста на затравке), а в качестве растворителя использован К₄Р₂О₇. Показано, что при спонтанной кристаллизации в структуре образовывается большее количество дефектов в сравнении с кристаллом выращенным на затравке. Установлено подобие кристаллохимических параметров для этих кристаллов – значений параметров элементарной ячейки, средних межатомных расстояний в структурах, количества кислородных вакансий, однако электронная структура кристаллов различна из-за разной степени дефектности кристаллов.

Определенный интерес представляют кристаллы КТР, легированные различными элементами, с целью улучшить их характеристики как нелинейно-оптических элементов для работы в ИК диапазоне. Спонтанные кристаллы, легированные цирконием, выращивались из раствора в расплаве $K_2O-TiO_2-ZrO_2-P_2O_5$ [496]. Из-за большой разницы атомных радиусов титана и замещающего его в структуре циркония возможно лишь незначительное замещение около 4%. Такое замещение не приводит к существенному изменению структуры КТР.

В работах [497,498] изучались кристаллы КТР, легированные гафнием. В первой из них синтезированы и всесторонне исследованы кристаллы состава $KTi_{1-x}Hf_xOPO_4$ ($x=0.01, 0.03, 0.12$), выращенные спонтанно в тройной системе $K_2O-TiO_2-P_2O_5$. Установлено, что максимальная концентрация гафния в кристаллах, выращенных таким методом, составляет около 12%, при этом отмечается значительное (до 35%) увеличение интенсивности генерации второй гармоники даже при незначительных концентрациях Hf в кристалле. Во второй работе большее внимание уделено структурным исследованиям кристаллов составов $KTi_{1-x}Hf_xOPO_4$ ($x=0.014, 0.035, 0.125$).

Обзор публикаций по купратам типа 123, 2212 и несоизмерным фазам дает основание полагать, структурные и сверхпроводящие свойства кристаллов этих составов определяются прежде всего строением и свойствами катионной подрешетки. Предложено множество методов синтеза этих соединений, однако все методики рассчитаны в основном на получение поликристаллических образцов (керамик).

Расплавы боратов содержат структурные фрагменты, типичные для кристаллизующихся из них твердых фаз. У безводных боратов широко распространены изоструктурные ряды и изоморфизм катионом и анионов. Для них характерны температуры плавления на уровне $1200^\circ C$, а в большинстве случаев инконгруэнтный характер плавления предопределяет раствор-расплавную их кристаллизацию.

Производные от них или родственные им кристаллические вещества со слоистой структурой, представляющие собой класс магнитных систем со спиновой щелью - $SrCuO_2$, CaV_2O_5 , CaV_4O_9 , и метагерманат меди $CuGeO_3$, демонстрирующий спин-пайерлсовский переход, а также титанил-фосфат калия $KTiOPO_4$ (КТР), обладающий высокой нелинейно-оптической эффективностью, могут также могут быть получены из

растворов в расплавах как наиболее приемлемым для них методом, При этом тип расплава-растворителя зачастую может влиять на эффективность физических свойств получаемых кристаллов.

ГЛАВА 2. ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

2.1. ОСНОВНЫЕ МЕТОДИЧЕСКИЕ ПРИЕМЫ

Для синтеза новых кристаллов прежде всего необходимо было разработать методологический подход, который предусматривал бы поиск новых растворителей и изучение их свойств, исследование фазовых соотношений и, по возможности, областей систем, где в равновесии с раствором-расплавом существует лишь одна – искомая фаза, изучение температурной зависимости ее растворимости для этих областей первичной кристаллизации, кинетики и механизма роста кристаллов. В представляемой работе поиск новых расплавов-растворителей осложнялся не только инконгруэнтным характером плавления изучаемых соединений, но их инконгруэнтным растворением в большинстве многокомпонентных оксидных расплавов, что приводило к чрезмерному усложнению систем. Исследование фазообразования в области существования расплавов должно предшествовать не только выращиванию монокристаллов на затравках, но и спонтанной кристаллизации, а также синтезу керамических (поликристаллических) образцов, поскольку сопутствующие фазы зачастую являются центрами кристаллизации и в виде включений захватываются синтезируемыми кристаллами. В результате получение монофазных образцов сильно затрудняется или исключается вовсе. Оптимизация условий выращивания монокристаллов возможна только на базе прецизионных исследований температурной зависимости растворимости, зависимости скоростей роста кристаллов от пересыщения, температуры, состава раствора-расплава и т.д. Для понимания механизма кристаллизации важно также располагать информацией о структурных особенностях кристаллизационной среды.

2.2. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПЕЧИ

При исследовании фазовых соотношений в многокомпонентных расплавах и выращивании монокристаллов в основном использовались сконструированные и изготовленные самостоятельно печи с омическим нагревом и вертикально расположенным трубчатым нагревателем мощностью от 0.5 до 3 квт. Спиралевидный нагревательный элемент из проволоки ЭИ-626 (Х27Ю5Т) диаметром от 0,8 до 1,6 мм монтировался на алундовых трубах простым или бифилярным способом. Шаг спирали уменьшался к концам трубы, что позволяло частично скомпенсировать отвод

тепла от торцевой части печи и тем самым уменьшить температурный градиент в рабочей зоне. Термоизоляционным наполнителем служила алундовая крошка, шамотный кирпич и порошок Al_2O_3 . Наибольшая допустимая температура в рабочей зоне такой печи при длительной эксплуатации - около $1250^{\circ}C$. В отдельных случаях для небольших печей использовались нагреватели из Pt-проволоки, а для крупногабаритных - карборундовые и хромит-лантановые стержни. Перед началом опытов для выяснения распределения температуры в кристаллизационных камерах печи градуировали в заданном температурном диапазоне. Все их свободное пространство при градуировке и во время экспериментов полностью заполнялось шамотом. Измеряя температуру в ходе опытов в той или иной точке камеры печи, по градуировочным кривым можно с достаточной точностью оценивать температурный градиент по высоте тигля в любой момент времени. В ряде экспериментов необходимое распределение температуры в рабочей зоне достигалось с помощью многосекционных нагревателей с независимым их управлением. Некоторые из установок имели устройство типа МВВК-6 для одностороннего и реверсивного вращения кристаллодержателей и мешалок с возможностью опускания или вытягивания кристаллов с заданной скоростью.

Для управления тепловым режимом печей применялось два типа электронных бесконтактных регуляторов температуры: микропроцессорные терморегуляторы ПРОТЕРМ-100 и терморегуляторы РИФ-101. Последние были доработаны соответствующим образом для исключения «сброса» памяти датчика при сбоях в силовой электросети. Схема кристаллизационной установки приведена на рисунке 2.1.



Все это обеспечивало поддержание температуры в рабочей камере печи в течение длительного времени (до нескольких месяцев) в пределах $\pm 0.1^\circ\text{C}$. Поскольку горячие спаи управляющих термопар находились непосредственно в 0.5-1.0 мм от нагревателя, то в связи с сильным возрастанием при высоких температурах проводимости алунда переменный потенциал на них в ряде случаев достигал 150 в. Для устранения этих помех на выводах термопар устанавливались Т-образные емкостные фильтры, а термопары подводились перпендикулярно к осям нагревателей и экранировались.

Температура измерялась как в рабочих камерах печей, так и непосредственно у поверхности нагревателей. Непрерывная ее регистрация и производилась с помощью прецизионных милливольтметров В7-34 или В7-78 в комплекте с PtRh/Pt-термопарами. "Холодные" спаи всех термопар в зависимости от типа прибора либо термостатировались при температуре заведомо выше комнатной или же температура на них контролировалась и автоматически учитывалась при измерении. Общий вид кристаллизационного оборудования представлен на рисунке 2.2.



Рис.2.2. Печь для раствор-расплавных экспериментов.

2.3. СОПУТСТВУЮЩАЯ ОСНАСТКА КРИСТАЛЛИЗАЦИОННЫХ УСТАНОВОК

Выбор материала тигля определялся, прежде всего, физико-химическими свойствами среды, из которой они выращиваются, а также атмосферой кристаллизации

и диктовался следующими условиями: он должен был выдерживать высокие температуры (до 1200°C), а также быть химически инертным, устойчивым к воздействию агрессивных сред. Этому требованию удовлетворяет платина и некоторые тугоплавкие оксиды, которые выдерживают температуры до 1750°C, устойчиво себя ведут в нейтральных и окислительных средах.

В большинстве случаев кристаллизация проводилась в «открытых» печах, т.е. в воздушной атмосфере. При выращивании монокристаллов ВТСП хорошо зарекомендовали себя тигли из оксидов алюминия и циркония. Принималось во внимание их незначительное взаимодействие с расплавом, а невысокая стоимость допускала их одноразовое использование. Для освобождения кристаллов от остатков расплава тигель приходилось разрушать. В экспериментах по спонтанной кристаллизации использовались тигли емкостью от 10 до 15 мл, закрываемые крышками из аналогичного материала.

При работе с другими соединениями применялись платиновые контейнеры. Эксперименты по спонтанной кристаллизации проводились в тиглях емкостью 15 мл, закрываемых на время опыта крышками, или же в платиновых чашках диаметром 70 мм, также с крышками. Для выращивания монокристаллов на затравках использовались тигли большего объема, вмещающие до 250 мл расплава. При работе с такими объемами расплава шихта, как правило, поэтапно наплавлялась в тигель в течение нескольких циклов до его заполнения.

Кристаллизация в системе $\text{CaO-V}_2\text{O}_3\text{-VO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ осуществлялась в специально сконструированной для этих целей установке, обеспечивающей поток газа необходимого состава. Горизонтально расположенный спиральный нагреватель на муллит-кремнеземной трубе с внутренним диаметром 50 мм составлял основу муфельной печи. Снаружи труба изолировалась жаростойким материалом - каолиновым фетром; длина участка в ней с температурным градиентом, не превышающим 5°C, была не менее 100 мм. Конструкция устройства предусматривала герметизацию рабочей камеры с использованием прокладок из термостойкой вакуумной резины, что позволяло работать при температурах до 1150°C, поддерживать ее в пределах $\pm 0.5^\circ\text{C}$, а также программно управлять нагревом или охлаждением с заданной скоростью.

Газовая система, схема которой показана на рис.2.3, собрана из полудюймовых медных труб и оборудована соответствующими фланцами и вентилями, обеспечивающими управление подачей газа в кристаллизационную камеру. Для

герметизации соединений крышек рабочей камеры с газовой магистралью применен высокотемпературный силиконовый герметик, укрепленный сверху эпоксидным клеем. Для дополнительного охлаждения крышек штатные радиаторы на них обдуваются малогабаритными вентиляторами 9. Общий вид установки показан на рис.2.4.

Управление подачей газа осуществлялось на промышленной установке Кристалл-3М, газовая система которой (рис.2.5) после некоторой реконструкции соединялась с описанной выше установкой.

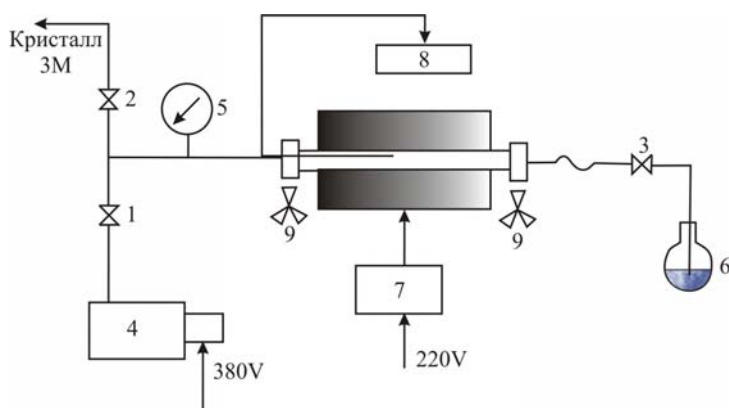


Рис.2.3. Схема экспериментальной установки. 1- 3 - краны; 4 - насос; 5 - вакуумметр; 6 - водяной затвор; 7 - терморегулятор; 8 - милливольтметр; 9 - вентиляторы.



Рис.2.4. Оборудование для кристаллизации ванадатов: печь и оборудование для управления газовой средой.



Рис.2.5. Установка для управления подачей газа Кристалл-3М.

С ее помощью появилась возможность оперативно управлять газовой средой в кристаллизационной камере, контролировать давление в газовой магистрали, управлять расходом газа и при необходимости смешивать газы в требуемых соотношениях. Наличие электронного сенсора превышения допустимого давления позволяло избежать

повреждения оборудования при некорректных действиях оператора или возникновении аварийной ситуации.

Для предварительной откачки воздуха из рабочей камеры использовался вакуумный пластинчато-роторный насос НВР-4,5Д. Он обеспечивал предельное остаточное давление в кристаллизационной камере до 1.5×10^{-2} мм рт. ст. без применения газобалласта и азотной ловушки и способен работать при соблюдении определенных условий в круглосуточном режиме. Необходимые газы подавались в печь через дозаторы. В ходе экспериментов использовались азот, кислород, аргон и калиброванная смесь аргон-водород в соотношении 95:5 (в объемных %). Все применяемые газы были промышленной очистки, за исключением аргона, который имел квалификацию «высокоочищенный». Они содержались в стандартных 40-литровых баллонах при давлении до 150 атм.

2.4. МЕТОДИКА РОСТОВЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Купраты

Квалификация используемых при выращивании медьсодержащих сверхпроводников приведена в табл.2.1. Эксперименты по кристаллизации фаз типа 123 проводились в алундовых или циркониевых тиглях емкостью 20 мл в интервале 700-1100°C. Нагрев обычно осуществлялся со скоростью 10°/ч, а охлаждение - по 1-2°/ч в зависимости от особенностей эксперимента.

Таблица 2.1. Химические реактивы, использовавшиеся при выращивании кристаллов ВТСП.

Реактив	Квалификация
Y ₂ O ₃	99.994
Nd ₂ O ₃	99.97
Sm ₂ O ₃	99.98
Pr ₂ O ₃	99.93
CaO	чда
SrCO ₃	чда
BaCO ₃	ч
ZnCO ₃	осч
CuO	активированная для сверхпроводников

При выращивании монокристаллов ВТСП типа 2212 добавление к расплаву некоторого количества оксида р.з.э. меняло картину фазообразования в том смысле, что

р.з.э. в составе 2212 (но никогда - в 2201), приводил к повышению температуры кристаллизации 2212, эта фаза формировалась первой и, практически, единственной. Все это позволило выбрать основной состав исходного расплава - 4334 - для выращивания серии монокристаллов 2212 с частичным замещением оксида кальция на оксид иттрия или лантаноида. Использовались и близкие составы - 2212 и 4426, а также 4334 с добавкой 10% Рb и 10% Y.

Кристаллизация осуществлялась в зоне печи с большим отрицательным температурным перепадом (до 50°C) между дном тигля и поверхностью расплава. Исходная шихта (квалификация реактивов приведена в табл. 1) нагревалась до 1000°C (у дна тигля), и затем расплав охлаждался со скоростью 1°C/ч до 950-900°C. Схема образования кристаллов 2212 представлена на рис.2.6.

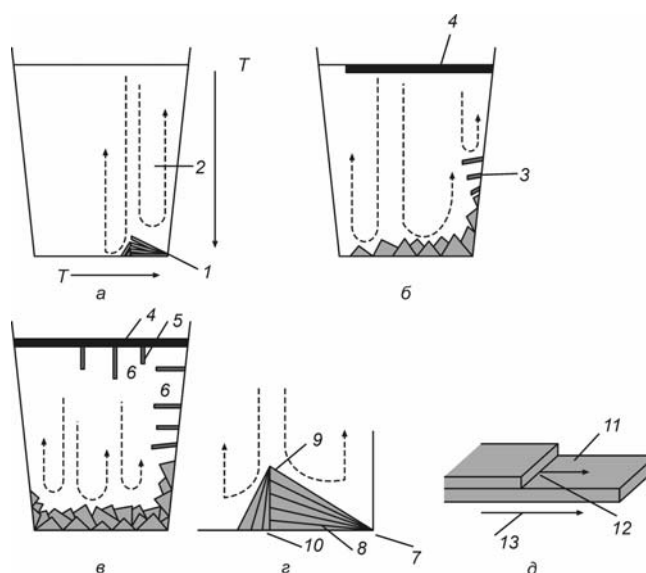


Рис.2.6. Схема образования кристаллов 2212 (а,б,в - последовательные стадии формирования кристаллов в ходе эксперимента; г,д - рост кристаллов 2212 на дне тигля). 1 - место зарождения клиновидного несверхпроводящего кристалла; 2 - направление концентрационных потоков; 3 - пластинчатые кристаллы на стенке тигля; 4 - корка из кристаллов алюмината Са на поверхности расплава; 5 - сверхпроводящие кристаллы 2212 на поверхностной корке; 6 - обедненные иттрием (или лантаноидом) области расплава; 7 - наиболее холодная часть тигля; 8 - первично формирующиеся горизонтальные пластины; 9 – направление увеличения пластинчатого сростка, 10 - образование дополнительных пластин; 11 - послойный рост пластин 2212; 12 - ступень роста; 13 - направление удлинения кристалла.

При охлаждении тигля на поверхности расплава формировалась корка из (Са,Sr)-алюмината, предотвращающая испарение расплава, а на дне тигля - кристаллы 2212 с высоким содержанием иттрия или лантаноида. Сверхпроводящие же кристаллы 2212 росли в верхней, обедненной р.з.э., части расплава. На рисунках 2.6 а – 2.6 д схематично показана последовательность образования монокристаллов 2212 на

кристаллической корке из (Ca,Sr)-алюмината, а внизу - кристаллов Bi-2212 в виде клинообразных сросшихся пластинок. При 820-800°C через отверстие в корке остаточный расплав декантировался, освобождая в верхней части тигля монокристаллы, не срастающиеся с какими-либо побочными фазами, в том числе и с изоструктурной ему несверхпроводящей фазой 2212. Эта процедура позволила получить кристаллы с размером поверхности 4х6 мм, пригодные для исследования физических свойств.

В случае несоразмерной фазы предпочтение было отдано получению такого типа кристаллов из раствора в расплаве $\text{Bi}_2\text{CuO}_4\text{-CuO}$ в результате его охлаждения. Это позволяло варьировать температурный режим эксперимента и выращивать кристаллы α - и β - модификации этой фазы, избегая возможного структурного перехода при 960°C. Крайне нежелательным было и возможное появление среди них сокристаллизующихся фаз Bi-2212 и Bi-2201, сильно затрудняющих отбор искомой фазы после окончания эксперимента.

Для воспроизводимого получения монокристаллов α -модификации несоразмерной фазы был предложен способ их выращивания из частично расплавленной шихты, названный нами «методом расплавленного пояса», который по своей сути близок к известному методу гарниссажного плавления, т.е. выращивания из «холодного тигля» (рис.2.7). При отрицательном градиенте в печи распределение температуры поддерживается таким образом, что плавление происходит только в средней части у стенок тигля, а в остальном его объеме - исходная шихта, из которой выплавляется лишь растворитель, который стекает в горячую зону вблизи дна (рис.2.7 б). В результате монокристаллы несоразмерных фаз растут в относительно более холодной зоне.

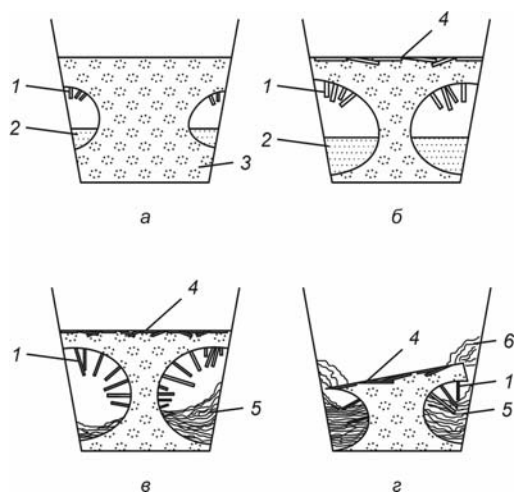


Рис.2.7. Схема кристаллизации по методу «расплавленного пояса», где а-б-в последовательные стадии кристаллизации, г –случай обрушения центрального стержня. 1 – кристаллы несоразмерной фазы; 2 – расплав; 3 – шихта; 4 - корка из алюмината Са на поверхности расплава; 5 – застывший раствор-расплав.

Основное условие – не допускать «подплавления» срединного столбика шихты и обрушения верхней корки (рис.2.7 в). В противном случае стержень разрушается, и кристаллы падают в расплав (рис.2.7 г). В этом случае после закалки на них наблюдается пленка состава 2212.

Кристаллы метагерманата меди CuGeO_3 выращивались из раствора в расплаве с предварительным синтезом шихты в печи с омическим нагревом и вертикально расположенным нагревателем. Необходимые для эксперимента реактивы CuO , GeO_2 и Fe_2O_3 (квалификации не ниже Ч) в заданном количестве тщательно гомогенизировались и помещались в средний контейнер конструкции, представленной на рис.2.8. В центре дна этого контейнера - платиновой чашки - предусмотрено отверстие диаметром около 1 мм, через которое при плавлении шихты расплав просачивался в нижнюю чашку, где происходила его кристаллизация за счет температурного градиента. Верхняя чашка предохраняла шихту от возможных загрязнений при заполнении кристаллизационной камеры шамотом.

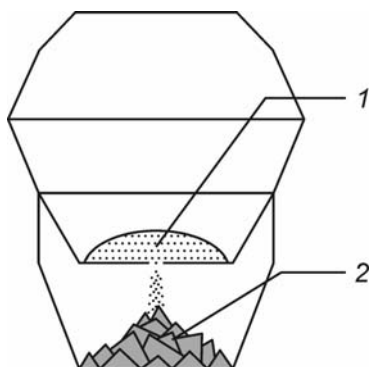


Рис.2.8. Конструкция из 3-х платиновых чашек для экспериментов по кристаллизации CuGeO_3 . 1- исходная шихта; 2 – растущие кристаллы метагерманата меди.

Температурный режим опыта выбирался в соответствии с составом исходной шихты и целью эксперимента. Наиболее оправданной оказалась кристаллизация метагерманата меди из нестехиометрического расплава с избытком меди. При этом исходная шихта нагревалась до температуры, не превышающей 1100°C , выдерживалась при ней определенное время и далее охлаждалась с небольшой скоростью. При такой технологии выращивания по окончании эксперимента было возможно механическое отделение полученных монокристаллов от тигля без их повреждения.

Бораты

Исходными веществами для выращивания кристаллов $\text{RM}_3(\text{BO}_3)_4$ (R -р.з.э., M -Al, Cr, Ga, Sc) и твердых растворов на их основе служили оксиды Y_2O_3 , Al_2O_3 ,

Sc₂O₃, Ga₂O₃, V₂O₃, Yb₂O₃, Pr₂O₃, Tm₂O₃, Lu₂O₃, Nd₂O₃, K₂MoO₄ и H₂MoO₃. Степень очистки реактивов приведена в таблице 2.2.

Во всех опытах по кристаллизации *RM*-боратов основной растворителя служил тримolibдат калия K₂Mo₃O₁₀, который обычно синтезировался по схеме:



Таблица 2.2. Квалификация используемых реактивов

Реактив	Квалификация	Реактив	Квалификация
Y ₂ O ₃	99.994%	Al ₂ O ₃	чда
Yb ₂ O ₃	ч	Lu ₂ O ₃	ч
Pr ₂ O ₃	ч	Nd ₂ O ₃	ч
Tm ₂ O ₃	ч	Sc ₂ O ₃	чда
Er ₂ O ₃	ч	Ga ₂ O ₃	чда
V ₂ O ₃	хч	H ₂ MoO ₃	чда
K ₂ MoO ₄ ·10H ₂ O	хч	Cr ₂ O ₃	хч

K₂MoO₄ в свою очередь получали обезвоживанием K₂MoO₄·10H₂O при 500°C в течение 24 часов, а MoO₃ прокаливанием H₂MoO₄ при той же температуре. Реактив считался готовым к использованию, если в течение нескольких часов отжига масса навески не менялась.

Все остальные компоненты перед приготовлением навесок предварительно прокаливались в течение суток при температурах на 100-200°C ниже их точек плавления, а наиболее тугоплавкие при 900-1000°C. Затем они тщательно перемешивались и наплавлялись в платиновый тигель вместе с растворителем. Что касается борного ангидрида, то он в этом же тигле плавился отдельно в самом начале до состояния прозрачного стекла, чтобы предотвратить возможный «выброс» шихты из-за его способности активно поглощать воду, что затруднило бы приготовление расплава точного состава.

Эксперименты по спонтанной кристаллизации тигли с шихтой помещались в предварительно проградуированную печь, где выдерживались при 1080-1100°C до полной гомогенизации расплава. Затем печь охлаждалась до 900°C со скоростью 0.5-2°C/час, а с 900°C до 350°C по 10°C/час. По окончании экспериментов тигли извлекались из печи, а полученные тугоплавкие бораты освобождались от вмещающей их массы кипячением в растворе HCl.

Процедура приготовления шихты при выращивании монокристаллов на затравках была аналогичной. Тигель с навеской помещался в печь таким образом, чтобы его

донная часть в ходе опыта была горячее поверхности расплава на 2-3°C (во избежание образования на дне тигля «паразитных» кристаллов), закрывался кварцевой крышкой с отводной трубкой (типа перевернутая воронка) для введения затравки и нагревался (рис.2.9). По достижении температуры, превышающей на 30-50°C ожидаемую согласно диаграмме растворимости точку насыщения, он выдерживался около 2-х суток для гомогенизации раствора-расплава (рис.2.9 а). После восстановления теплового режима печи, нарушенного внесением кристаллодержателя (обычно на 2-3°C), кристалл погружался в раствор-расплав на 10–15 минут (рис.2.9 б). Поскольку температура вводимой поэтапно затравки была не ниже температуры поверхности расплава, дополнительные центры кристаллизации не образовывались.

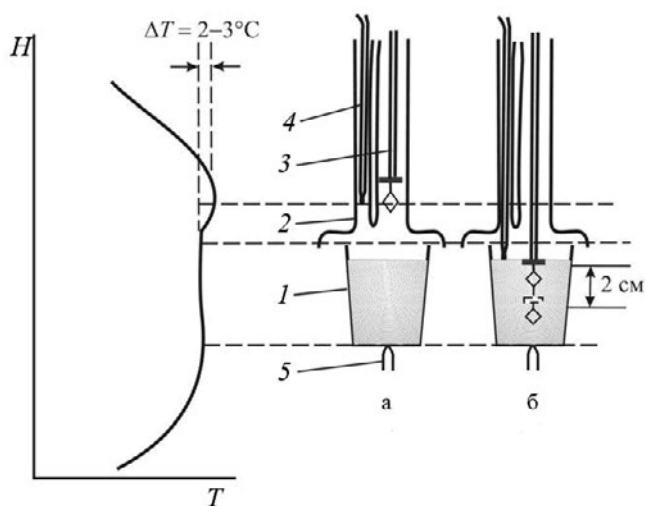


Рис.2.9. Схема экспериментов по уточнению растворимости и выращиванию кристаллов боратов.
а – стадия выравнивания температур затравки раствора-расплава (1 - Pt-тигель, 2 – кварцевая крышка с трубками для кристаллодержателя и контрольной термопары, 3 – кристаллодержатель с затравкой, 4,5 – PtRh/Pt-термопары); б – режим кристаллизации.

Уточнение температур насыщения бората оказалось наиболее надежным при использовании «зондового» метода, предусматривавшего контроль поверхности пробных кристаллов-затравок (рис.2.10 а). Микрорельеф граней более чувствителен к состоянию раствора-расплава, чем изменение массы пробного кристалла: у растущего кристалла грани приобретают стеклянный блеск, а под оптическим микроскопом на них часто видны макроступени роста; у растворяющейся затравки поверхность становится матовой. При значительном недосыщении притупляются вершины и ребра кристалла и он приобретает округлую форму. Принимая во внимание эволюцию поверхности кристалла (растворение – рис.2.10 б, или рост – рис.2.10 в), температура в печи несколько понижалась или повышалась, а после ее стабилизации (в пределах 12-24 ч) в расплав вновь вводилась затравка. Эта процедура повторялась до тех пор, пока после 10-часовой выдержки в нем кристалл оставался неизменным. Таким образом,

методом последовательных приближений определялась температура насыщения раствора-расплава в каждом цикле выращивания с точностью $\pm 2-3$ °С.

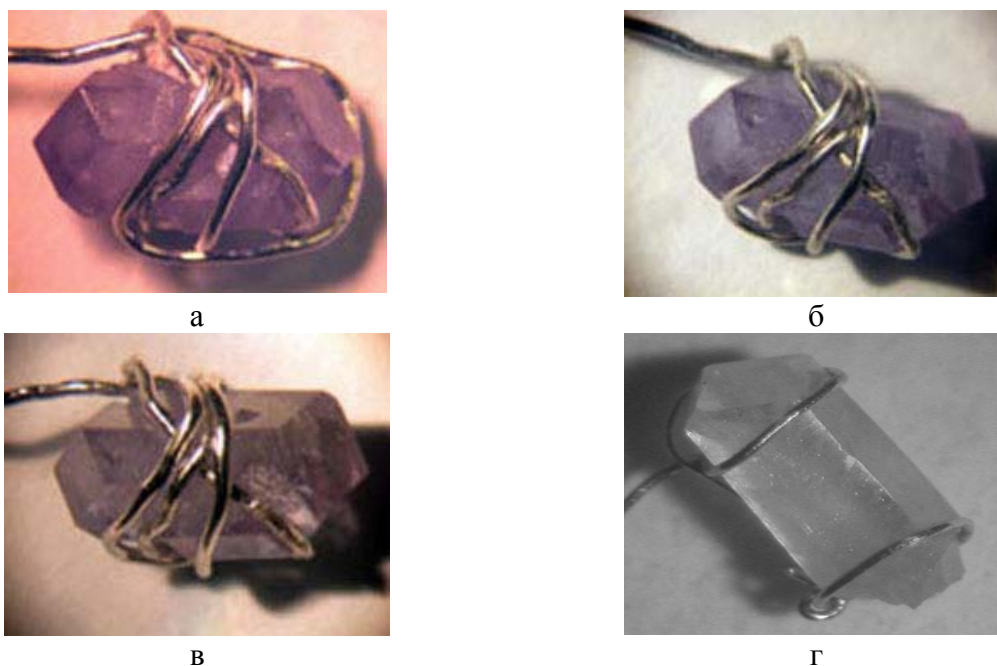


Рис.2.10. Затравка для определения температуры насыщения расплава.

а – исходный пробный кристалл; б – расплав перегрет, затравка растворяется; в – расплав переохлажден, затравка растет; г - затравка для выращивания монокристалла (увеличение $\times 30$).

После уточнения точки насыщения в печи устанавливалась температура, превышающая ее на $2-3^{\circ}\text{C}$. Для выращивания кристалла в верхнюю, перегретую на $3-4^{\circ}\text{C}$ по отношению к зеркалу раствора-расплава зону печи (около 1 см над ним), через кварцевую трубку вводилась затравка массой 0.03-0.04 г, т.е. размером до 2 мм (см. рис.2.10 г). Кристаллодержатель представлял собой керамическую трубку длиной около 50 см с протянутой внутри платиновой проволокой толщиной 1мм. Погружаемая в расплав его часть была свободна от керамики, придающей конструкции механическую прочность, из-за опасности загрязнения расплава продуктами разложения керамики. После восстановления теплового баланса печи, нарушенного внесением кристаллодержателя (обычно на $2-3^{\circ}\text{C}$), кристалл опускался в расплав на глубину 15-20 мм. При этом положительный температурный градиент по высоте тигля не превышал $0.3^{\circ}\text{C}/\text{см}$. Процесс выращивания продолжался 40-60 суток. В течение этого времени скорость охлаждения увеличивалась с $0.08^{\circ}\text{C}/\text{ч}$ до $0.12^{\circ}\text{C}/\text{ч}$ в интервале $50-60^{\circ}\text{C}$, согласно экспериментальным данным по растворимости и кинетике кристаллизации. Размер полученных кристаллов достигал $20 \times 15 \times 15$ мм (рис.2.11).

Поскольку представленная на рисунке 2.9 схема очень громоздка, то, по возможности, прибегали к упрощенному варианту. При этом принимали во внимание, что последующая установка внутри печи тигля с шихтой значительного объема будет нарушать распределение температур, особенно по высоте печи, и может значительно отличаться от установленного при градуировке. Таким образом, точный контроль температуры расплава становился проблематичным. Это осложнялось невозможностью введения термопары непосредственно в зону расположения тигля или максимального приближения ее к расплаву из-за агрессивности паров расплава по отношению к конструкционным материалам конкретной установки. В этом случае температура в тигле определялась по термопаре, размещенной над кварцевой крышкой, закрывающей расплав, с поправкой на установленное ранее вертикальное распределение температурного поля. Естественно, по указанным выше причинам реальная температура расплава при таком контроле могла отличаться от расчетной на несколько градусов и спровоцировать растворение малоразмерной заправки (при повышенной температуре) или вызвать ее очень быстрый рост и в дальнейшем образование дефектного кристалла (при пониженной температуре).



Рис.2.11.
Кристаллодержатель с выращенным монокристаллом.

Стеклокристаллические композиты на основе р.з. боратов

Методика синтеза боратных стекол ранее не отрабатывалась, поэтому были опробованы весьма разнообразные варианты их получения. Предварительно заданный состав синтезировался в результате твердофазных реакций, и затем плавился и «застекловался» при избыточном содержании в нем оксида бора.

Из смеси оксидов соответствующих элементов изготавливались таблетки диаметром 8 мм, что определялось возможностями пресс-формы, при давлении до 4

т/см². Таблетки отжигались при температурах до 1100°C, перетирались, снова прессовались и вновь подвергались высокотемпературному прокаливанию (промежуточное измельчение гарантировало наиболее полное прохождение твердофазной реакции). Затем к синтезированной шихте добавлялся стеклообразующий компонент (оксид бора), в присутствии которого она наплавлялась в платиновую чашку специальной формы емкостью 10 мл. Pt-чашка устанавливалась в высокотемпературную печь, где нагревалась и выдерживалась в течение нескольких часов до полной гомогенизации расплава (рис.2.12 а).

Для закалки использована массивная стальная пластина, на которую и декантировался расплав. Для предотвращения возможной реакции расплава со сталью и его загрязнения пластина закрывалась плотно прилегающей к ней платиновой фольгой (рис.2.12 б).



Рис.2.12. Процедура получения стеклокристаллических композитов.

а – платиновая чашка внутри печи на керамической платформе; б – застекловывание расплава.

Купратобораты

Раствор-расплавная кристаллизация инконгруэнтно плавящегося стронциевого купратобората осуществлялась с предварительным синтезом кристаллообразующего соединения стехиометрического состава. На первом этапе купратоборат синтезировался методом твердофазных реакций; в качестве исходного материала использовался карбонат стронция SrCO₃, оксид меди CuO и борный ангидрид B₂O₃. Впоследствии карбонат стронция был заменен на нитрат стронция SrNO₃, что повысило чистоту конечного продукта. Механически получали максимально гомогенизированную стехиометрическую смесь реагентов, далее шихта в платиновом тигле емкостью 15 мл, закрытом на время опыта крышкой, помещалась в печь, предварительно нагретую до

850°C, при которой выдерживалась от десяти до двадцати суток. В течение этого времени она периодически извлекалась из печи и измельчалась.

Для получения монокристаллов $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ использовалась полученная керамика, в качестве растворителей применялись тетраборат натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и метаборат лития LiBO_2 (все реактивы имели квалификацию не ниже ХЧ). Растворитель и кристаллообразующие вещества брались в соотношении 7:1 (в мас. долях).

В ряде опытов исходная шихта дегидратировалась многократным ее нагреванием до 550°C. В любом случае, во всех экспериментах предварительно синтезированная шихта перемешивалась с растворителем в массовом соотношении 1:1, после чего нагревалась в платиновых тиглях до 850°C и медленно охлаждалась. После окончания эксперимента и доведения до комнатной температуры, тигель помещался на сутки в дистиллированную воду. Затем кристаллические фазы извлекались механическим способом с многократной их очисткой в воде до окончательного устранения всех следов застывшего расплава-растворителя. Следует заметить, что даже с дистиллированной водой стронциевый купратоборат, хотя и слабо, но взаимодействует.

Ванадаты кальция

При синтезе керамических образцов и выращивании кристаллов в системе $\text{CaO-V}_2\text{O}_3\text{-VO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ в качестве основного реагента использовался оксид ванадия (5+) - V_2O_5 (квалификации 99.6%). V_2O_3 готовился из V_2O_5 путем 24-часового прокаливания его в восстановительной (водородсодержащей) атмосфере при 900°C. В отличие от традиционного синтеза в запаянной ампуле, VO_2 получали из порошка V_2O_3 при 900°C и парциальном давлении кислорода 2×10^{-5} атм. в течение нескольких часов в описанной выше кристаллизационной установке (см. рис.3 и 4). Реагенты на основе оксидов кальция и ванадия VO_2 (4+) или CaO и смеси V_2O_3 (3+) и V_2O_5 (5+) в стехиометрических соотношениях тщательно гомогенизировались (в агатовой ступке с использованием ацетона), а приготовленная шихта прессовалась в таблетки диаметром 8 мм с усилием 50 тонн, которые затем отжигались при температуре от 700 до 900°C и давлении кислорода согласно диаграмме устойчивости этих соединений. В итоге выход ванадатов CaV_3O_7 или CaV_4O_9 составлял около 70%. Побочными фазами в обоих случаях были $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ и VO_2 .

Для раствор-расплавной кристаллизации CaV_3O_7 и CaV_4O_9 использовался растворитель $\text{Na}_{1-x}\text{Ca}_x\text{V}_2\text{O}_5$, приготовленный в две стадии. Сначала в атмосфере воздуха при 550°C в течение суток отжигалась смесь карбоната натрия с пятиокисью ванадия для удаления углекислого газа по схеме: $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{V}_2\text{O}_5 = 2\text{NaVO}_3 + \text{CO}_2$. Затем полученный таким образом ванадат натрия смешивался с предварительно синтезированным CaV_3O_7 в массовых долях 1 : 1, нагревался до 900°C и охлаждался 24 часа до 850°C при давлении кислорода 3×10^{-4} атм. После растворения в кипящей воде остатков непрореагировавшего NaVO_3 крупнокристаллический $\text{Na}_{1-x}\text{Ca}_x\text{V}_2\text{O}_5$ легко отделялся механическим путем. Этот растворитель стабилен при повышенных температурах и не разрушает кристаллические структуры CaV_3O_7 и CaV_4O_9 , например, в противоположность $\text{Na}_2\text{V}_2\text{O}_5$.

Предварительно приготовленная шихта из кристаллообразующего компонента и растворителя прессовалась в таблетки диаметром 10 мм с давлением 50 бар, которые затем в платиновом тигле, используя специальный керамический держатель, опускались в предварительно разогретую до стартовой температуры печь (около 800°C). Конструкция держателя позволяла максимально быстро поместить тигель с таблетками в рабочую зону печи и сразу же начать откачку воздуха из камеры. Таким образом, удавалось избежать окисления находящегося в шихте V_2O_3 до V_2O_5 , что невозможно сделать в воздушной среде при высоких температурах. Оптимальные температуры для синтеза монокристаллических образцов составляли $750\text{-}820^\circ\text{C}$. Размер кристаллов напрямую зависел от времени эксперимента и находился в пределах от 1 до 8 мм при продолжительности опыта от 3 до 20 суток. По окончании эксперимента полученные кристаллы отделялись механически от застывшей массы, а ее остатки сначала растворялись в кипящей дистиллированной воде, а затем кристаллы помещались в ацетон и окончательно очищались под воздействием ультразвука.

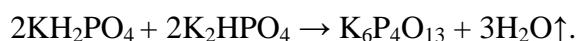
Титанил-фосфат калия

При раствор-расплавной кристаллизации калий-титанил фосфата (КТР) для приготовления шихты использовались следующие реактивы: калий фосфорнокислый двузамещенный - K_2HPO_4 , калий фосфорнокислый однозамещенный - KH_2PO_4 , оксид титана TiO_2 , а в качестве минерализаторов - калий сернокислый K_2SO_4 , литий сернокислый Li_2SO_4 и натрий сернокислый Na_2SO_4 , соответствующей степени очистки (табл.2.3).

Таблица 2.3. Квалификация используемых реактивов

Реактив	Марка	Реактив	Марка
$K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$	чда	K_2SO_4	осч
KH_2PO_4	чда	Li_2SO_4	хч
TiO_2	ч	Na_2SO_4	осч

Растворитель $K_6P_4O_{13}$ (К6) синтезировался из KH_2PO_4 и K_2HPO_4 по следующей реакции:



Выращивание кристаллов КТР на затравках проводилось в платиновых тиглях диаметром 60 мм. Тигель помещался в печь и закрывался кварцевой крышкой с трубкой в центре для предотвращения попадания загрязнений в расплав. Температура начала кристаллизации, как и в случае боратов, уточнялась зондовым методом, т.е. путем погружения в расплав на фиксированное время небольших кристаллов. Затравочный кристалл КТР, полученный в предшествующих экспериментах по спонтанной кристаллизации, фиксировался 0.3-мм платиновой проволокой на керамическую трубку, которая устанавливалась на устройство вращения–вытягивания МВВК-6. После погружения затравки в раствор-расплав на глубину 10-15 мм обеспечивалось ее вращение со скоростью 2 об/мин в течение всего цикла выращивания. При легировании кристаллов КТР элементы примеси – V, Cr, Ni, Co, Cu, Mo, Ba, Ce, Er, W – вводились в виде оксидов (до 2 мас.% от состава растворителя).

2.5. МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ СОСТАВА, СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ

Рентгенографическое исследование полученных твердых фаз проводилось на дифрактометре ДРОН–УМ 1 (CoK_{α} излучение, $\lambda(K_{\alpha}) = 1.7889 \text{ \AA}$, Fe фильтр) в непрерывном режиме в интервале углов 2θ ; интерпретация полученных результатов осуществлялась с помощью баз данных PCPDFWIN и ICSD с последующим расчетом теоретического спектра программой Lazy Pulverix для сравнения с полученными спектрами в экспериментах (кафедра кристаллографии и кристаллохимии МГУ, Москва).

Химический состав кристаллов анализировался на рентгеновских микроанализаторах JXA–5 (кафедра минералогии МГУ, Москва) Cameca-50 (МИРЭА, Москва), сканирующем микроскопе Jeol JSM-5800LV и рентгеновском

энергодисперсионном спектрометре INCA 450 (ИГЕМ РАН, Москва). Методика во всех случаях была стандартной. У боратов бор не регистрировался, а кислород рассчитывался исходя из стехиометрии оксидов. Предел обнаружения р.з.э. для микронзонда с учетом большой статистики счета и отсутствия наложений составлял 0.02-0.03 мас.%, что при пересчете на формульные коэффициенты адекватно величине 0.001. Соответственно для энергодисперсионного спектрометра предел обнаружения был 0.2-0.3 % и 0.01 в формульных коэффициентах. Погрешность анализа для образцов практически совпадала по своему значению с пределами обнаружения.

Для изучения фазовой неоднородности кристаллов и количественного определения их состава выполнялись ориентированные срезы с последующей их фиксацией в эпоксидной смоле и полировкой. На их поверхность для стекания заряда в электронном микроскопе напылялся тонкий слой углерода. Идентификация продуктов термической диссоциации р.з.-алюминиевых боратов проводилась на образцах без нарушения их формы и целостности. Подготовленные таким образом препараты также напылялись углеродом или золотом. В обоих случаях съемка осуществлялась при ускоряющем напряжении 25 кВ на сканирующем электронном микроскопе HITACHI S-800 и аналитическом сканирующем электронном микроскопе JSM-5300, оснащенный энергодисперсным спектрометром Link ISIS. Подавляющее количество изображений получено в отраженных электронах (режим "COMPO") с последующей цифровой обработкой. Использовалась программа "PhiRoZ" из библиотеки эталонов с энергетическим разрешением 5 эВ/канал. Помимо количественных анализов регистрировалось распределение элементов, как по площади, так и по заданным профилям.

Коэффициенты распределения р.з.э. рассчитывались по формуле:

$$K = C_T / C_{ж},$$

где C_T - концентрация р.з.-элемента в твердой фазе, $C_{ж}$ - его содержание в растворенном веществе исходного раствора-расплава.

Микроморфология поверхности кристаллических фаз изучалась с помощью аналитического сканирующего электронного микроскопа JSM-5610LV с получением изображения во вторичных и отраженных электронах (ИГЕМ РАН, Москва), а также оптического микроскопа МИИ-4 (кафедра кристаллографии и кристаллохимии МГУ, Москва).

Просвечивающая электронная микроскопия ВТСП кристаллов проводилась на электронном микроскопе ПЭМ-100 с использованием метода «тонких сколов» (кафедра кристаллографии и кристаллохимии МГУ, Москва).

Гониометрические измерения проводились на двухкружном гониометре ГД-1.

Спектры поглощения образцов, приготовленных методом тонкодисперсных пленок на подложке KBr, записывались на инфракрасном Фурье спектрометре ФСП-1201 в диапазоне частот $1800\text{--}400\text{ см}^{-1}$ (кафедра минералогии МГУ и кафедра кристаллографии и кристаллохимии МГУ, Москва).

Спектральная эллипсометрия ВТСП кристаллов (определение диэлектрической постоянной по измерениям состояния поляризации света, отраженного от образца) проведена в сотрудничестве с Институтом физики полупроводников (Вильнюс, Литва).

Дифференциально-термический анализ и определение температурной зависимости сопротивления ряда ВТСП фаз выполнены в Университете Париж-Сюд (Орсей, Франция).

Лазерные и спектроскопические исследования монокристаллов р.з.-алюминиевых боратов проведены в содружестве с Научно-исследовательским институтом оптических материалов и технологий БНТУ (Минск, Беларусь), Департаментом химии Университета Пармы (Италия), Институтом кристаллических материалов Шаньдуньского университета (Цзинань, КНР) и Департаментом физики Университета Макуэри (Сидней, Австралия).

Спектры поглощения кристаллов $(\text{Er}, \text{Yb}):\text{RAB}$ ($R - \text{Y}, \text{Gd}$) измерялись на спектрофотометре Cary-5000 с разрешением 0.4 nm . Для контроля времени жизни носителей использовался оптический параметрический генератор LT-2214OPO LOTIS, в качестве источника возбуждения применялся Nd:YAG лазер с продолжительностью импульса 20 ns . Флюоресценция регистрировалась InGaAs фотодиодом совместно с цифровым осциллографом с линейностью и синхронизацией до 500 МГц .

Лазерные эксперименты проводились в стандартной Z-ячейке. Плоская ориентированная пластинка толщиной 1.5 mm , вырезанная из монокристалла $(\text{Er}(1\text{ at.}), \text{Yb}(8\text{ at.})):\text{RAB}$ ($R - \text{Y}, \text{Gd}$), крепилась к медной пластине с термоэлектрическим охлаждением. Температура активного элемента поддерживалась на уровне $17\text{ }^\circ\text{C}$. Источником накачки служил лазерный диод с длиной волны около 976 nm мощностью 7 Вт (оптоволоконный выход $\text{Ø } 105\text{ }\mu\text{m}$, $\text{NA}=0.22$). Для фокусирования излучения использована комбинация двух линз (фокусные расстояния $f_1=100\text{ mm}$, $f_2=80\text{ mm}$), радиус пучка составил $45\text{ }\mu\text{m}$ (интенсивность $1/e^2$ интенсивность).

При проведении лазерных экспериментов были предприняты специальные меры для уменьшения влияния термооптических эффектов на генерационные характеристики лазера. С этой целью была использована четырехзеркальная конфигурация резонатора, практически не подверженная влиянию термической линзы. Кроме того, установка активного элемента на медном радиаторе с термоэлектрическим охлаждением обеспечивала возможность поддержания температуры активного элемента на уровне 17 °С.

Магнитные свойства кристаллов изучались автором в Институте материаловедения Университета г. Нант, Франция во время стажировки соискателя, а также с его участием в Институте физики Польской академии наук (Варшава, Польша) и Физическом институте РАН (Москва).

Основные публикации (статьи) автора к главе 2

- L. Leonyuk, G.-J. Babonas, A.V. Vetkin, V.V. Maltsev. Influence of the cation sublattice on the growth, structure, and properties of single crystals of 123- and 2212 type high-T_c superconductors. *J. Cryst. Growth* V.167 №1/2 (1997) 102-106.
- V. Maltsev, L. Leonyuk, G.-J. Babonas, A. Vetkin, A. Reza. A use of the melt decanting method for the separation of co-crystallizing phases in the system Bi(Pb)-Sr-Ca(Y,RE)-Cu-O. *J. of Crystal Growth* V.198/199 №1-4 (1999) 626-630.
- V. Maltsev, L. Leonyuk, G.-J. Babonas, R. Szymczak, A. Reza. Growth of superconducting crystals (M₂Cu₂O₃)_m(CuO₂)_n. *J. of Crystal Growth* V.211 (2000) 501-505.
- V. Maltsev, L. Leonyuk, G.J. Babonas, A. Reza, L. Dapkus. Growth of single crystals (Ca,Sr)₁₀Cu₁₇O₂₉ by "melted band" method from Bi-containing fluxes and formation of subsidiary phases. *J. of Crystal Growth* V.225 (2001) 162-167.
- V.Maltsev, E.Janod. Crystallization of quasi-two-dimensional vanadates in the CaO-V₂O₃-VO₂-V₂O₅ system. *J. of Crystal Growth* V.240 (2002) 170-175.
- V. Maltsev, N. Leonyuk, E. Koporulina, G. Dorokhova. Flux growth and morphology of SrCu₂(BO₃)₂ crystals. *J. of Crystal Growth* V.270 (2004) 102-106.
- N.A. Tolstik, S.V.Kurilchik, V.E. Kisel, N.V. Kuleshov, V.V. Maltsev, O.V. Pilipenko, E.V. Koporulina, N.I. Leonyuk. Efficient 1-Watt continuous-wave diode-pumped Er,Yb:YAl₃(BO₃)₄ laser. *Optics Letters* V.32 № 22 (2007) 3233-3235.
- N.I. Leonyuk, V.V. Maltsev, E.A. Volkova, O.V. Pilipenko, E.V. Koporulina, V.E. Kisel, N.A. Tolstik, S.V. Kurilchik, N.V. Kuleshov. Crystal growth and laser properties of new RAl₃(BO₃)₄ (R=Yb, Er) crystals. *J. of Optical Materials* V.30 (2006) № 1 161-163.

Глава 3. КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ КУПРАТОВ ИЗ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ

3.1. СОЕДИНЕНИЯ СО СТРУКТУРНЫМ ТИПОМ $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

Получение кристаллических 123-купратов

Монокристаллы типа 123 с частичным замещением Ca и *Ln* в позициях иттрия и Al, Fe, Zn в позициях меди выращивались с использованием шихты, состоящей из смеси Y_2O_3 , $BaCO_3$ и CuO в соотношении 3:25:72 (моль.%). Шихта помещалась в алундовый или циркониевый тигель, нагревалась до 1050-1100°C и затем охлаждалась до комнатной температуры со скоростью 4°/ч.

При выращивании монокристаллов ВТСП баланс кислорода в структуре уже не является единственным критерием сверхпроводимости, что актуально для керамических образцов. Здесь заметное влияние оказывает и характер изоморфных замещений в катионной подрешетке.

Для оценки роли катионов проведены эксперименты по выращиванию серии монокристаллов типа 123 с различными изоморфными замещениями при сходных экспериментальных условиях, и таким образом влияние кислорода на их физические свойства минимизировалось. Кристаллы обычно имели уплощенный вид, их размер в отдельных случаях достигал сантиметров (рис.2.1).



Рис. 2.1. Пластинчатые кристаллы 123, образовавшиеся на поверхности расплава.

В отличие от керамических образцов 123 [1], монокристаллы с этим структурным типом редко являются стехиометричными. В них, как правило, полностью заселена лишь позиция Ba, в остальных же так или иначе присутствуют вакансии. Дефицит в катионной подрешетке обеспечивался за счет вакансий Cu-позиций d_{Cu} , где

$d_{Cu} = 1 - C(Cu)/[C(Y(Ln))+C(Ba)]$, а $C(i)$ соответствует позиции того или иного катиона [2].

Величина d_{Cu} варьирует в диапазоне от 0% до 5.5% и зависит от состава кристалла. На рис.2.2 выделены две области существования сверхпроводимости. Первая из них характеризуется малыми величинами d_{Cu} , а вторая охватывает диапазон 2.5-5.5%.

Сверхпроводящие свойства ромбических кристаллов из первой области с составом, близким к стехиометричному, зависят от концентрации кислорода. Во втором случае возможно образование как ромбических, так и тетрагональных сверхпроводящих монокристаллов. Кроме того, атомы в катионной подрешетке кристаллов типа (Y,Ln)-123 с высокими величинами d_{Cu} имеют различную степень упорядочения [2].

Существование двух областей устойчивости сверхпроводящих кристаллов 123 определяется дефицитом в позиции меди, что подтверждено оптическими исследованиями [3]. При этом использовались соотношения между интенсивностью оптического спектра при 4.1 эВ и концентрацией линейно скоординированных ионов Cu(1) [4]. Исходя из полученных данных, можно заключить, что кислородный отжиг, который эффективен для кристаллов в первой области, не актуален для кристаллов с высоким дефицитом в позиции меди, где анализ оптических спектров свидетельствует об отсутствии ионов меди в базальной плоскости.

Для оценки кристаллохимических особенностей купратов типа 123, была уточнена структура кристалла $Tb_{0.18}Y_{0.8}Ba_2Cu_{2.73}Al_{0.11}O_{6.39}$. Как и ожидалось, она оказалась более сложной, чем у других Ln-допированных составов 123, поскольку для тербия характерны валентные состояния Tb^{3+} и Tb^{4+} . При уточнении выявлены и другие структурные детали: сетки, состоящие из AlO_6 -октаэдров и $Cu(1)O_4$ -квадратов (обозначены Cu(sq) на рис.2.3), линейно координированные Cu(1)-атомы (на рис.2.3 - Cu(lin)) расположены в квадратном окружении; Tb^{3+} -ионы занимают частные позиции в центре сверхструктурной элементарной ячейки. Небольшое количество Tb^{3+} статистически замещает атомы иттрия. В исследованном монокристалле Tb^{4+} занимают также место Cu(2), которое является самым отдаленным от частных позиций Tb в центре сверхструктурной ячейки.

Таким образом, на порядок распределения атомов в катионной подрешетке структур типа 123 влияют прежде всего два обстоятельства: 1) присутствие атомов примеси, которые, замещая медь, в состоянии формировать октаэдрическую

координацию кислородом и 2) наличие двух разнотипных крупных катионов в позициях Y, стремящихся к формированию частных позиций.

От замещения р.з.э. на барий также зависят и физические свойства кристаллов типа *Ln-123*: корреляция между искажением в плоскостях Cu-O₂ и сверхпроводимостью [5] более сложная в структурах типа *Ln-123* с упорядоченной катионной подрешеткой, чем в Y-123-составах. С другой стороны, полученные данные позволяют установить корреляцию между средним радиусом катиона в Ва-позиции и концентрацией свободных носителей заряда.

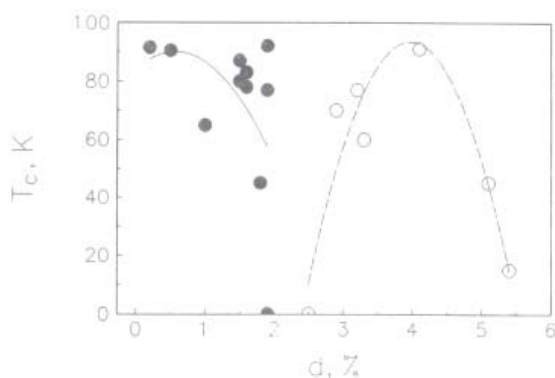


Рис.2.2. Корреляция между температурой сверхпроводящего перехода T_c и дефицитом Cu-позиций d_{Cu} .
 ●1 - $d_{Cu} < 2.5\%$; ○2 - $d_{Cu} = 2.5-5.5\%$.

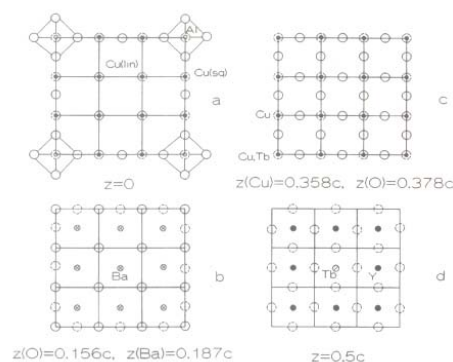


Рис.2.3. Катионно-упорядоченная структура Tb-123.

Замещение р.з.э. на Ва изучалось также методом Рамановской спектроскопии. Частота, соответствующая сигналу на 340 см^{-1} , которая относится к несовпадающим по фазе колебаниям кислородных атомов в Cu-O плоскостях [6], уменьшается с увеличением средней атомной массы в позициях Ва. Кроме того, различаются и структуры со случайным и упорядоченным распределением атомов в катионной подрешетке. Данные Рамановской спектроскопии подтвердили предположение, что катионное упорядочение - общая особенность кристаллов типа *Ln-123*.

3.2. СИСТЕМА Bi-Sr-Ca-Cu-O

Фазовые соотношения при выращивании монокристаллов типа 2212

При охлаждении от 1000°C расплава $\text{BiO}_{1.5}\text{-SrO-CaO-CuO}$, содержащего более 70 мол.% CuO, основными стабильными фазами являются куприт Cu_2O и тенорит CuO_2 . Уменьшение количества оксида меди приводит к образованию сростков

кристаллов со структурой 2212 и хорошо оформленных пластинок бронзового цвета $(Ca_{0.5}Sr_{0.5})(Cu_{0.75}Bi_{0.25})O_3$ (рис.3.4 а). В области повышенной концентрации оксида висмута кристаллизуется фаза 2201, которой при увеличении в расплаве соотношения Ca/Sr сопутствуют ярко выраженные призмы состава $(Ca,Sr)_2(Cu,Bi)O_3$.

Оптимальной для выращивания кристаллов фазы 2212 в псевдочетверной системе является область вблизи ее стехиометрического состава, однако небольшие количества сокристаллизующейся с ней фазы 2201 наблюдались постоянно. Уменьшить ее выход удается при скоростях охлаждения расплава, не превышающих $1^\circ/ч$. При этом в ростовых камерах должны соблюдаться радиальный и обратный вертикальный градиенты около $10^\circ C/см$, что обеспечивает первичную кристаллизацию вблизи поверхности более высокотемпературной фазы 2201 и направленный послойный рост пластинчатых кристаллов 2212 у дна тигля. Изменение соотношения Ca/Sr в исходном расплаве сдвигает области фазообразования. Так, в точке состава 4334, кроме 2212 и 2202, сокристаллизуется $(Ca,Sr)_2CuO_3$. Однако эта фаза образуется последней, т.е. из остаточного расплава в виде корки на его поверхности и легко отделяется от остальных. Для выращенных в таких условиях монокристаллов типа 2212 характерна штриховка, параллельная одной из кристаллографических осей, как следствие послойного их роста.

Введение в расплав некоторого количества оксида р.з.э. меняет картину фазовых соотношений в том смысле, что Y, Ln входит в состав 2212 (но никогда в 2201) и настолько повышает температуру зарождения 2212 и, по-видимому, расширяет ее метастабильную область, что она кристаллизуется первой и практически единственной. Все это позволило выбрать основной состав исходного расплава - 4334 для выращивания серий монокристаллов 2212 с частичным замещением оксида кальция на оксид иттрия или лантаноида. Также использовались и близкие составы - 2212 и 4426. Оптимизированные температурно-концентрационные условия позволили выращивать монокристаллы 2212 с характерным размером $5 \times 5 \times 0.05$ мм и максимальным $10 \times 10 \times 0.05$ мм.

Одной из особенностей кристаллизации фазы 2212, прежде всего из расплавов с примесью оксида р.з.э., является образование клинообразных сростков (рис.3.4 б). Послойное отделение пластинок от "клина" (рис.3.4 в) показывает, что каждая из них представляет собой монокристалл со структурой 2212 различного состава. В центре "клина" всегда находится кристалл с максимальной концентрацией р.з.э., далее чередуются фазы, относительно обедненные и обогащенные им. Таким образом, может

быть воспроизведена картина зарождения и роста кристаллов 2212 из нестехиометрических расплавов: при оптимальном для выращивания кристаллов 2212 вертикальном температурном градиенте (см. рис.2.6 в главе 2) в начальной стадии охлаждения расплава кристалл зарождается в самой холодной точке, растет по направлению радиального градиента и содержит максимально возможное количество р.з.э.

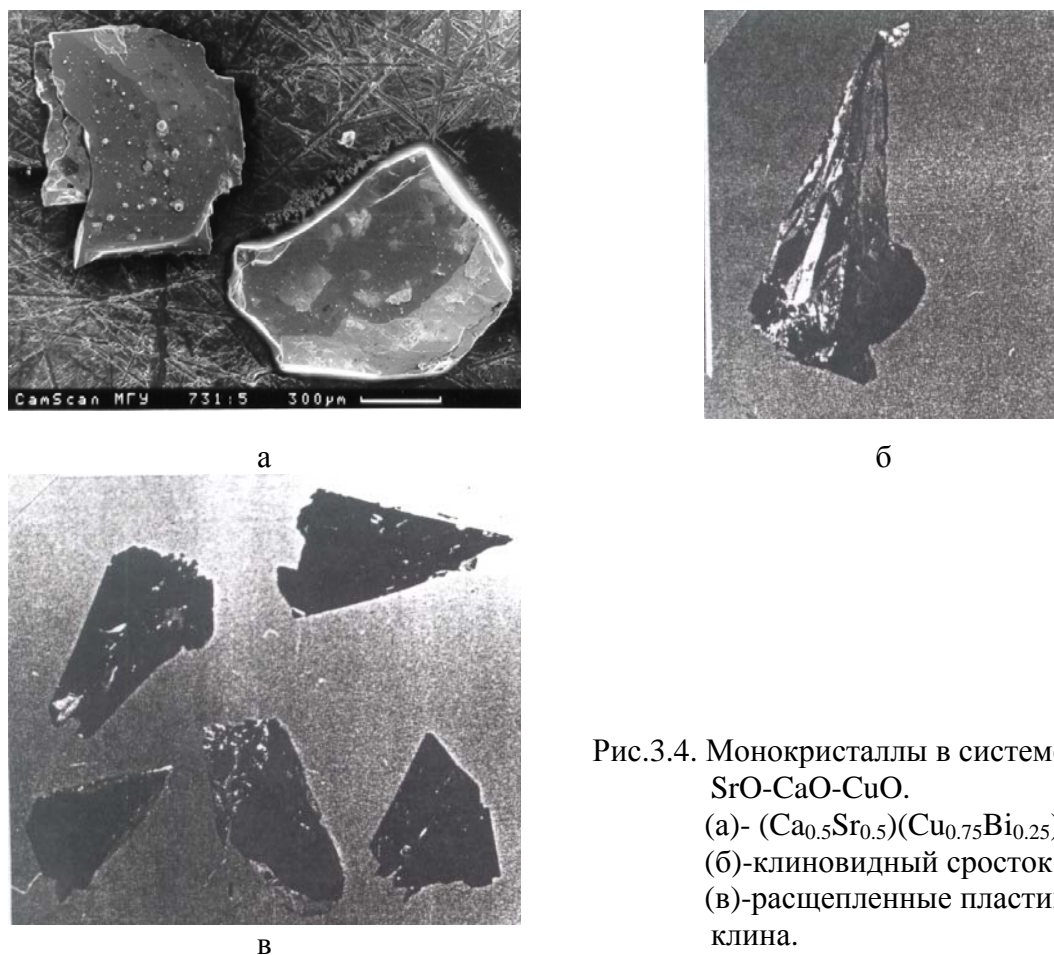


Рис.3.4. Монокристаллы в системе $\text{BiO}_{1.5}\text{-SrO-CaO-CuO}$.
 (а)- $(\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})(\text{Cu}_{0.75}\text{Bi}_{0.25})\text{O}_3$;
 (б)-клиновидный сросток 2212;
 (в)-расщепленные пластинки из клина.

Возникающие впоследствии концентрационные потоки обедняют расплав кристаллообразующими компонентами и прежде всего р.з.э., т.к. коэффициент их распределения больше 1. Таким образом, последующие слои, уже обедненные р.з.э., кристаллизуются по направлению концентрационного потока в виде "клина", в качестве примера состав которого приведен в таблице 3.1.

Таблица 3.1. Состав «клина» $(\text{Pb}_y\text{Bi}_{1-y})_2(\text{Ca}_r\text{Sr}_{1-r})_2(\text{Y}_x\text{Ca}_{1-x})\text{Cu}_2\text{O}_z$

	Pb_y	Ca_r	Y_x
Поверхность	0.07	0.02	0.50
Середина	0.07	0.01	0.10
Центр	0.07	0.02	0.50

Общее охлаждение тигля приводит к образованию новых клиновидных сростков, которые распространяются в соответствии с температурными градиентами, по дну и внизу "холодной" стенки тигля. Синхронно на той же "холодной" стенке, но в верхней ее части, зарождаются кристаллы 2212 с меньшими концентрациями р.з.э. из обедненных ими расплавов. Аналогичная картина наблюдается и на корке из кристаллов Ca,Sr-оксида, формирующейся на поверхности расплава и предотвращающей его испарение.

Эта особенность использована для получения монофазных кристаллов 2212. Через отверстие в корке остаточный расплав декантировался, освобождая в верхней части тигля монокристаллы 2212, не сросшиеся с посторонними фазами (рис.3.5). Расплав слабо смачивает поверхность кристаллов, поэтому отделение их от тигля, к которому они прикреплены только торцами, не вызывало затруднений. Декантация расплава при 820-800°C позволяла получить кристаллы 2212 с размером поверхности 4x6 мм для исследования физических свойств. На рисунке 3.5 хорошо просматривается полость с кристаллами 2212, образовавшаяся при декантации расплава.

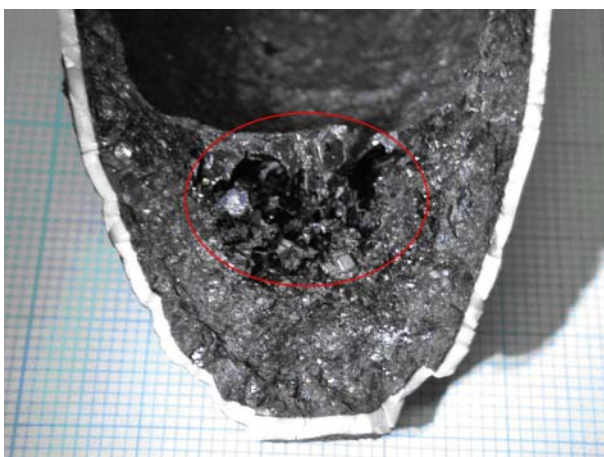


Рис.3.5. Кристаллы 2212 в полости после декантации расплава.

Оптимальными оказались эксперименты, когда сокристаллизующиеся фазы имели наибольшую разницу параметров элементарных ячеек, а, следовательно, составов и температур их синтеза. Различие между точками плавления фаз 2212 оценивалось по кривым ДТА, в частности, для образца №970, выделенного из полностью раскристаллизованного расплава состава 4334 с 10%Pb и 30%Y. Согласно РФА, он состоял из двух несверхпроводящих фаз с большим содержанием иттрия: 1) $(\text{Bi}_{1.9}\text{Pb}_{0.1})(\text{Sr}_{1.9}\text{Y}_{0.1})(\text{Y}_{0.6}\text{Ca}_{0.4})\text{Cu}_{2.0}\text{O}_x$ ($c=30.2 \text{ \AA}$) и 2) $\text{Bi}_{1.9}\text{Pb}_{0.1}\text{Sr}_{2.0}(\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{Cu}_{2.0}\text{O}_x$ ($c=30.4 \text{ \AA}$), которые плавятся, соответственно, при 850 и 950°C (рис.3.6). Следовательно, если бы расплав был декантирован при $T_{dec}=900^\circ\text{C}$, то из его остатка

при 850°C раскристаллизовалась бы фаза с параметром $c=30.2 \text{ \AA}$. Из данных ДТА и РФА следует, что фазы Bi-2212 плавятся инконгруэнтно, при охлаждении расплава они кристаллизуются при 900 и 720°C.

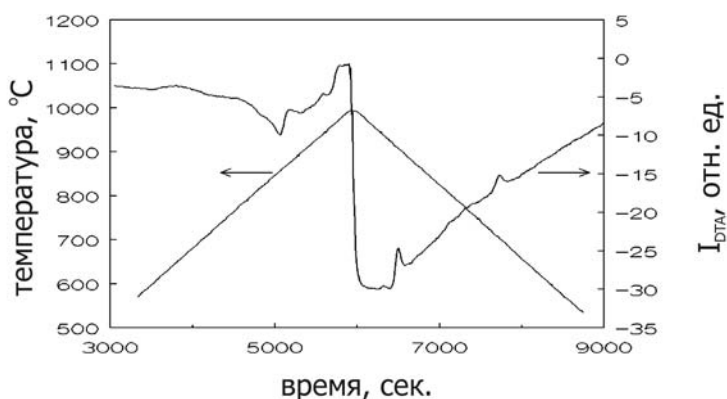


Рис.3.6. Данные ДТА образца Bi-2212 из двух изоструктурных фаз.

При охлаждении расплава на дне тигля образовались кристаллы 2212 с высоким содержанием иттрия. Сверхпроводящие монокристаллы $(\text{Bi}_{1.9}\text{Pb}_{0.1})(\text{Sr}_{1.6}\text{Ca}_{0.4})(\text{Y}_{0.3}\text{Ca}_{0.7})\text{Cu}_{2.0}\text{O}_x$ ($c=30.6 \text{ \AA}$, $T_c=80 \text{ K}$), т.е. 2212 формировались в верхней, обедненной иттрием части расплава. На рис. 3.7 а показан кристалл (Ca, Sr)-алюмината, а рядом (рис.3.7 б) - фаза Bi-2212 в виде удлиненных пластин.

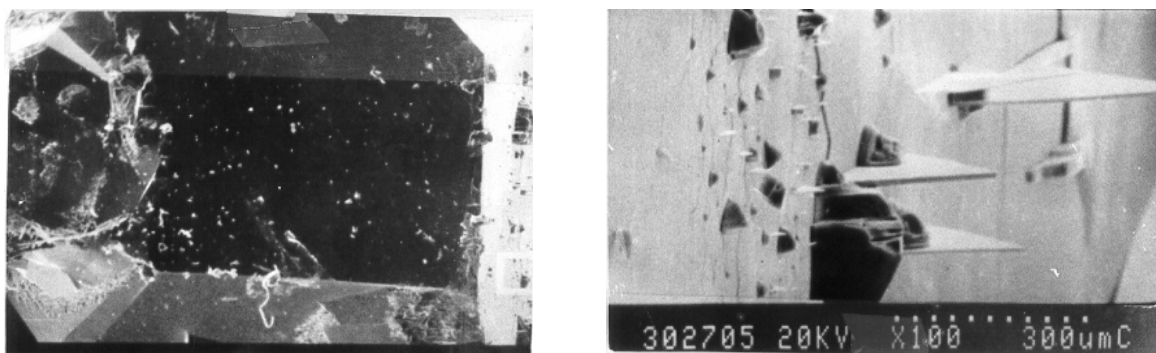


Рис.3.7. Монокристаллы 2212 на поверхности Ca-алюмината. а - (Ca,Sr)-алюминат, б – пластинчатые монокристаллы 2212.

Состав, строение и свойства кристаллов 2212

Согласно РФА и МРСА, фазы типа Bi-2212 образуют 4 серии (А, Б, В и Г) твердых растворов (рис.3.8, табл.3.2). С привлечением результатов РСА [7] и анализа спектров комбинационного рассеяния [8] зафиксировано около 20 стабильных изоструктурных фаз, отличающихся друг от друга химическим составом и параметрами элементарных ячеек. Наиболее типичные из них изучались методами оптической

гонометрии, электронной микроскопии и спектроскопической эллипсометрии (см. Приложение табл.6).

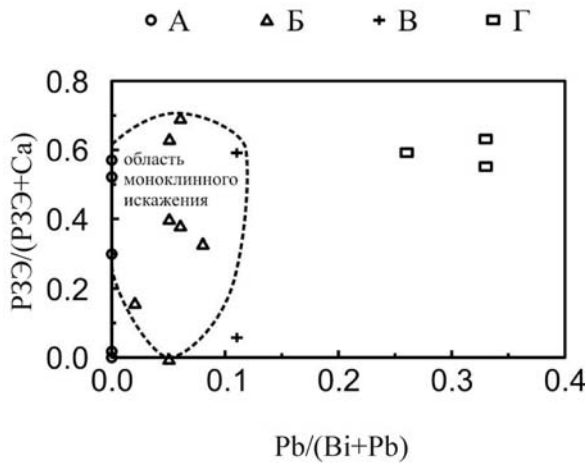


Рис.3.8. Четыре серии (А-Г) изоструктурных фаз типа Bi- 2212.

Таблица 3.2. Концентрационные отношения кристаллообразующих элементов в фазах Bi-2212 монокристаллов для серий А-Г.

Концентрационные соотношения (в мол.%)	А	Б	В	Г
р.з.э./ (р.з.э+Ca)	0-0.55	0-0.70	0.08-0.60	0.55-0.65
Pb/(Bi+Pb)	0	0.05-0.07	0.11-0.12	0.26-0.34

Температурные зависимости сопротивления для полученных монокристаллов фаз типа 2212 весьма различны (рис.3.9).

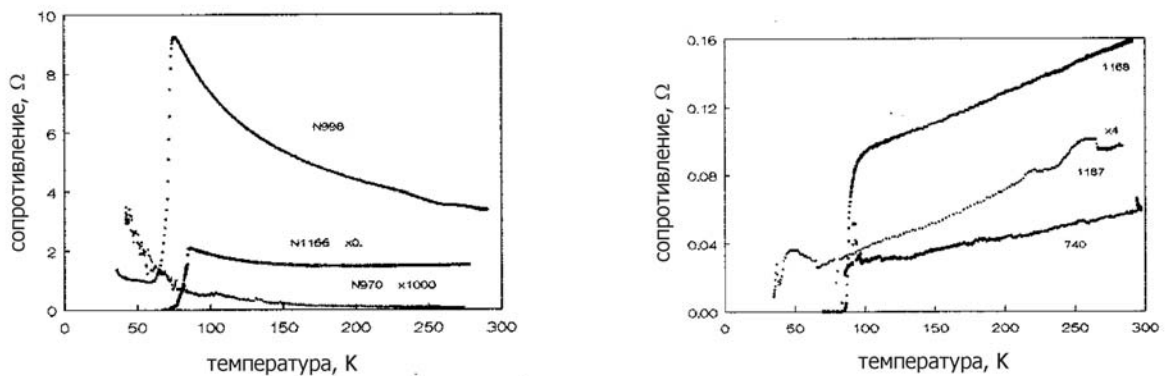


Рис.3.9. Температурные зависимости сопротивления для полученных монокристаллов.

Оптическая анизотропия (ОА) (рис.3.10) сильнее всего проявляется для образца №555 (см. табл.5 Приложения): заметен и сдвиг пиков, соответствующих 3.6 и 4.0 эВ, и большая разница (в 3-4 раза) в их интенсивности. Высокоэнергетический пик при 4.0 эВ является сложным, что свидетельствует о нескольких вкладах электронных

возбуждений. Для образца №998 ОА выражена слабее, интенсивность пиков различается примерно в 2 раза, и видны оба характерные электронные возбуждения при 3.6 и 4.2 эВ. Это можно интерпретировать, как большее (по сравнению с №555) разупорядочение ориентации структурных элементов, приводящих к ослаблению ОА. В образце №F13 виден небольшой сдвиг основного пика при ~3.5 эВ, но спектры очень близки по характеру и величине диэлектрической проницаемости для разных ориентаций образца. Следует также отметить, что на форму спектров могло повлиять и наличие других фаз в образце, кроме Vi-2212.

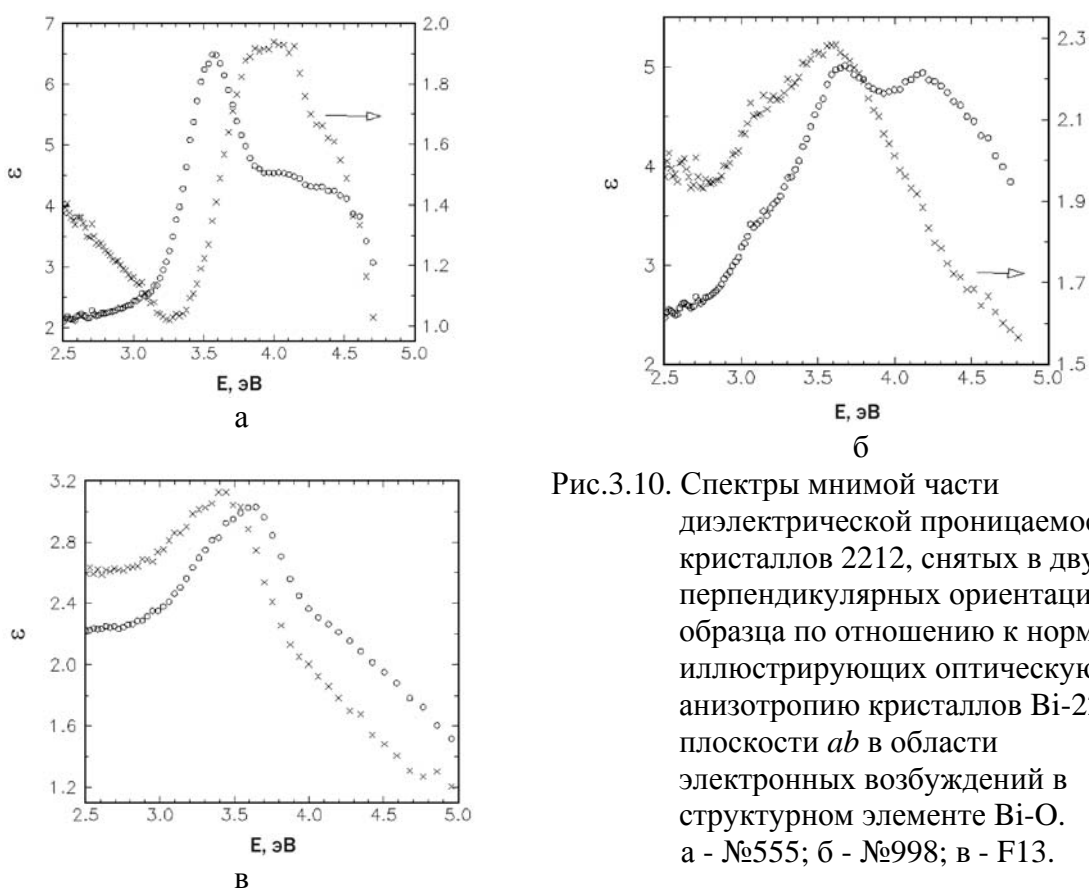
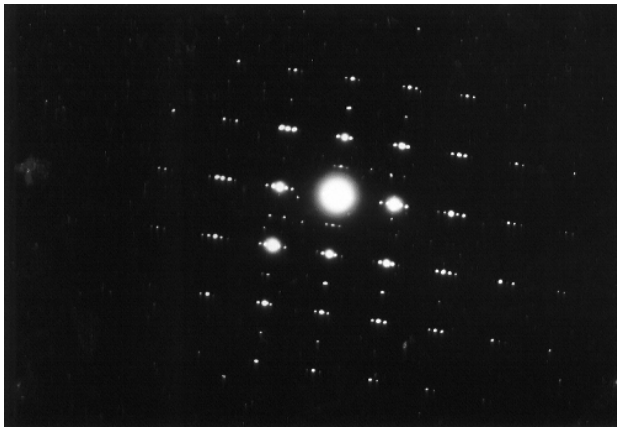


Рис.3.10. Спектры мнимой части диэлектрической проницаемости кристаллов 2212, снятых в двух перпендикулярных ориентациях образца по отношению к нормали и иллюстрирующих оптическую анизотропию кристаллов Vi-2212 в плоскости ab в области электронных возбуждений в структурном элементе Vi-O. а - №555; б - №998; в - F13.

Сателлитные рефлексы на дифракционной картине, полученной под просвечивающим электронным микроскопом (рис.3.11 а), не являются характерными для всех фаз типа Vi-2212. Они отсутствуют (рис.3.11 б) в сверхпроводящих ($T_c=85$ К) оптически анизотропных [9] кристаллах (№555, табл.5 Приложения) и в несверхпроводящих также оптически изотропных кристаллах (№ 998, табл.5 Приложения). Эти рефлексы фиксируются для кристаллов 2212 с параметром $c=30.6$ Å, приписываемым к А и В группам (№№ 1059 и 1313, табл.5 Приложения).



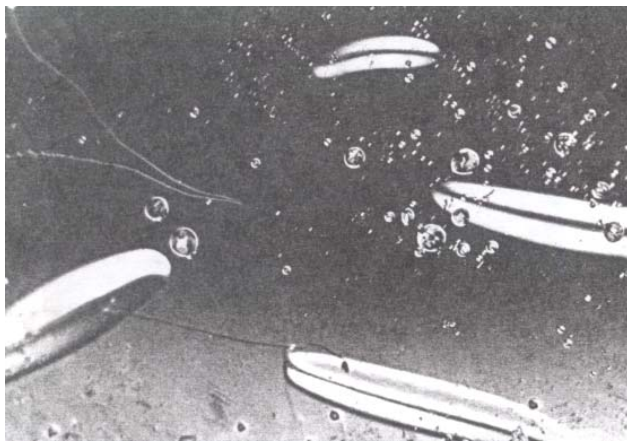
а



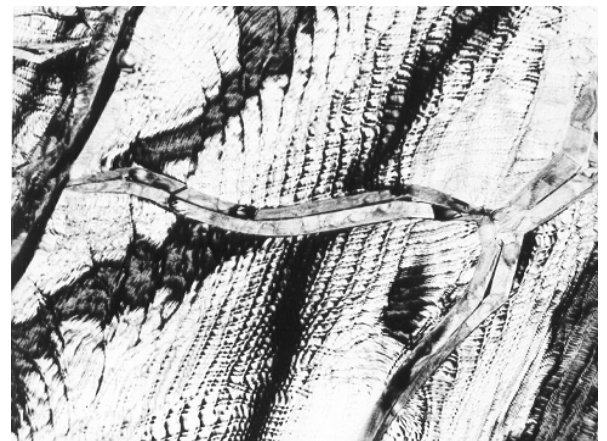
б

Рис.3.11. Дифракционная картина, полученной под просвечивающим электронным микроскопом для фаз типа Vi-2212. а - наличие спутанных рефлексов; б - отсутствие спутанных рефлексов.

Базальная поверхность оптически изотропного несверхпроводящего кристалла достаточно гладкая (рис.3.12). У сверхпроводящих образцов в поляризованном свете видны хорошо выраженные ступени роста, параллельные оси b с модулированным вдоль этой оси параметром (образец №1313, табл.5 Приложения, рис.3.13 а). При отсутствии модуляции параметра b на поверхности кристалла наблюдаются квадратные ступени роста (рис.3.13 б, табл.5 Приложения, образец №1317).



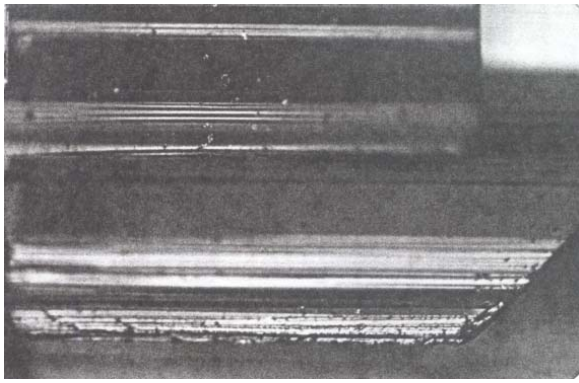
а



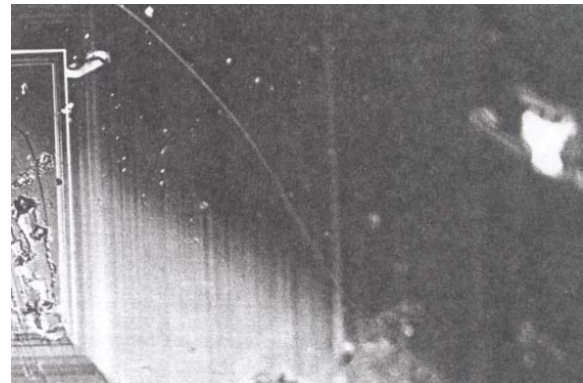
б

Рис.3.12. Базальная поверхность изотропного несверхпроводящего монокристалла 2212 (№ 998, табл.5 Приложения. а - под оптическим микроскопом (x300); б - под просвечивающим электронным микроскопом (x2000).

Гониометрические исследования показали, что объемные образцы 2212 (рис.3.14, табл.5 Приложения, образец №877) представляют собой монокристаллы или их сростки с моноклинным искажением.



а

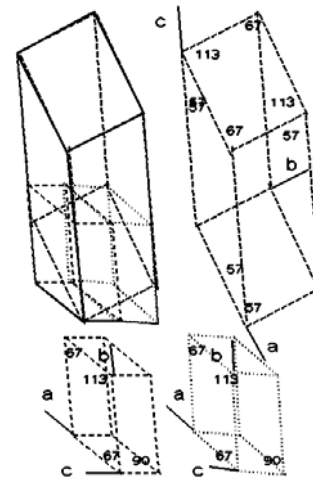


б

Рис.3.13. Базальная поверхность сверхпроводящих кристаллов 2212 под оптическим микроскопом (x300). а - анизотропного (№1313); б - изотропного (№1317).



а



б

Рис.3.14. Кристалл №877 $\text{Bi}_{2.0}\text{Pb}_{0.1}\text{Sr}_{1.6}\text{Ca}_{1.2}\text{Cu}_{2.0}$. а-габитус; б-результаты гониометрии.

На моноклинных пластинчатых кристаллах часто наблюдаются ступени роста с углами 112° и 135° (рис.3.15, табл.5 Приложения, образец № 1073).

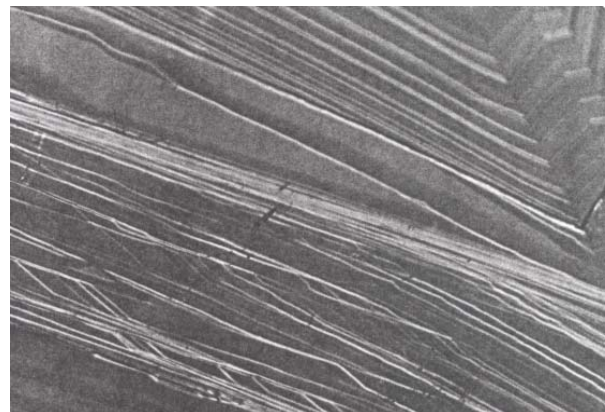
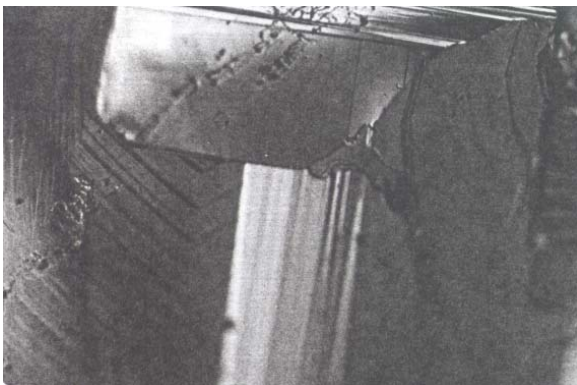


Рис.3.15. Базальная поверхность моноклинного пластинчатого кристалла (№1073, табл.5 Приложения) под оптическим микроскопом (x300).

Габитус кристаллов 2212 с моноклинным искажением удлиненно-призматический или короткопризматическим в зависимости от их состава (рис.3.16).

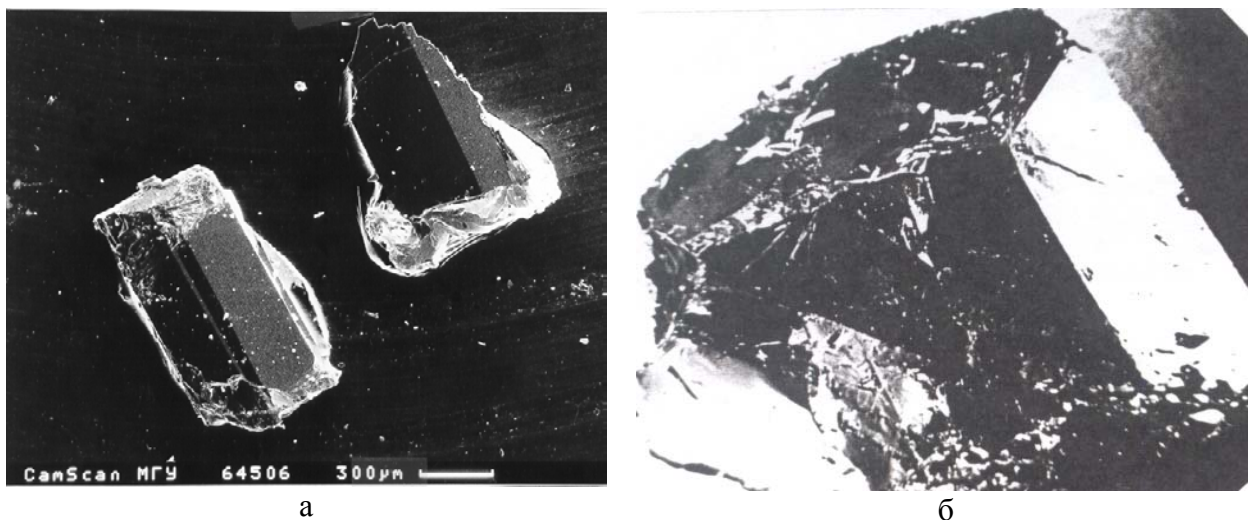


Рис.3.16. Габитус объемных монокристаллов. а - удлиненно-призматический №1295 $(\text{Bi}_{1.9}\text{Pb}_{0.1})(\text{Sr}_{1.9}\text{Ca}_{0.1})(\text{Ca}_{0.6}\text{Y}_{0.3})\text{Cu}_{2.0}\text{O}_x$; б - коротко-призматический №1307 $(\text{Bi}_{1.9}\text{Pb}_{0.1})\text{Sr}_{2.0}(\text{Ca}_{0.5}\text{Y}_{0.5})\text{Cu}_{2.0}\text{O}_x$.

Моноклинные объемные кристаллы идентифицируются по дифрактограммам как двухфазные 2212+2223 (рис.3.17), хотя их дифракционная картина может также соответствовать ромбической структуре с моноклинным искажением решетки. Монокристалльный структурный анализ был проведен для пластинчатого кристалла $\text{Bi}_{2.00}\text{Sr}_{1.56}\text{CaY}_{0.27}\text{Cu}_{2.00}\text{O}_8$ из группы А (№1059 в таблице 2, $Pnnn$; $a=5.403 \text{ \AA}$, $b=27.034 \text{ \AA}$, $c=30.56 \text{ \AA}$, $R= 8.6\%$). Исследования показали, что симметрия элементарной ячейки больше соответствует моноклинной симметрии ($P112/b$ or $P11b$), чем обычно фиксируемой ромбической [10]. Модуляции относительно сильнее развиты в слое $[\text{Bi}_2\text{O}_2]$, чем во фрагменте $[(\text{Ca},\text{Y})\text{Cu}_2\text{Sr}_2\text{O}_6]$ (рис.3.18).

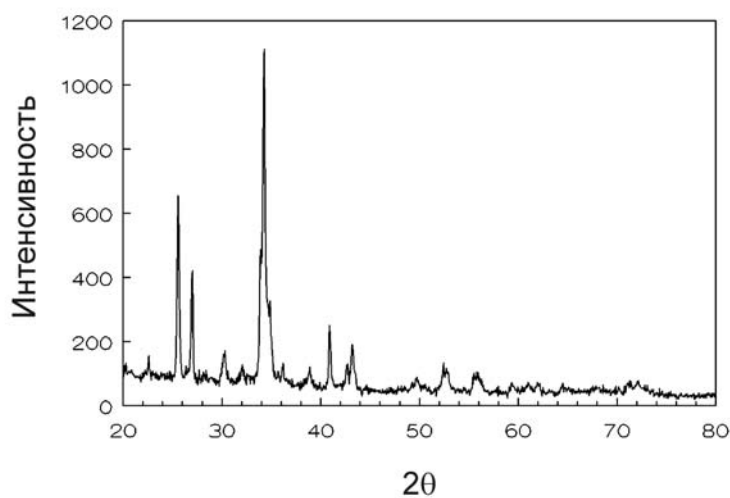


Рис.3.17. Дифракционная картина образца № 1334 (табл.5 Приложения).

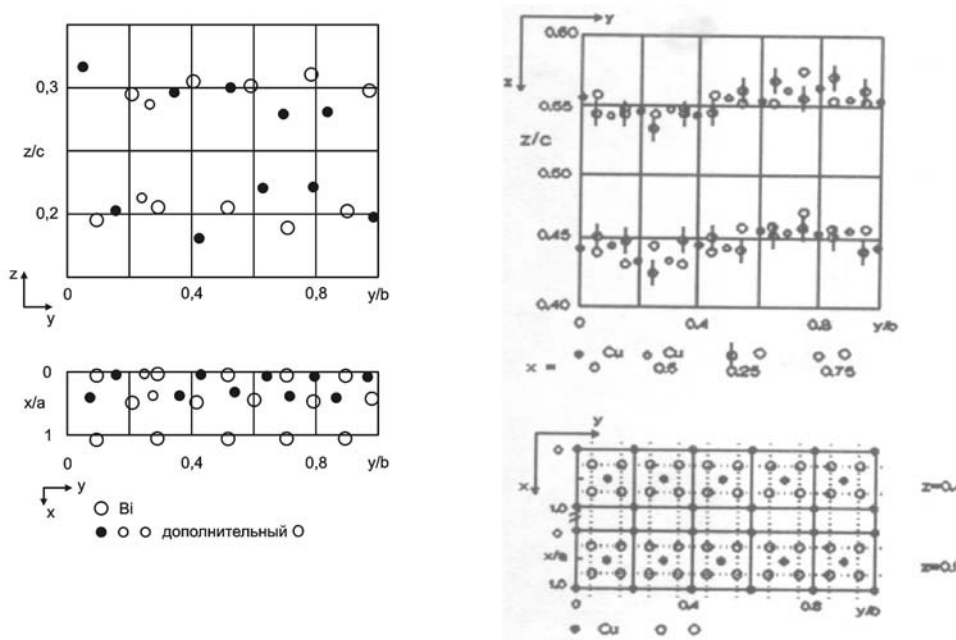


Рис.3.18. Проекция кристаллической структуры образца №1059 $\text{Bi}_{2.00}\text{Sr}_{1.56}\text{CaY}_{0.27}\text{Cu}_{2.00}\text{O}_8$ (А-группа рис.8): $Pnnn$ ($a=5.403 \text{ \AA}$, $b=27.034 \text{ \AA}$, $c=30.56 \text{ \AA}$); $R = 8.6 \%$.

Образец №1080 (см. табл.3.3) типа Bi-2212, точнее сросток из двух фаз с параметрами решетки $c=30.6 \text{ \AA}$ и $c=30.4 \text{ \AA}$, характеризуется переходом металл-сверхпроводник при 266 (охлаждение) и 249К (последующее нагревание), а для второго цикла охлаждения-нагревания эти температуры уменьшились до 204 и 136К, соответственно. Его сопротивление в нормальном состоянии непосредственно перед переходом составляло 1.8 ом. Возобновленные через 3 недели измерения, проведенные после этих 2-дневных экспериментов, подтвердили стабильность температуры перехода. Частичное падение сопротивления от 3 до 2.5 ом отмечалось при 80К. Затем оно возрастало до 4 ом, после чего снова уменьшалось, начиная с 60К. Нулевое же его значение достигалось при 43К. РСА стабилизировавшегося в итоге образца показал, что основу его составляет новая фаза с ромбической F -решеткой и параметрами элементарной ячейки $a=3.826(3) \text{ \AA}$, $b=3.823(4) \text{ \AA}$, $c=15.29(1) \text{ \AA}$.

Подобные аномалии температурных зависимостей сопротивления отмечались для всей серии образцов – сростков фаз типа Bi-2212, слегка различающихся составом и параметрами элементарных ячеек (см. табл.3.3). Параметр c одной из фаз всегда близок к 30.6 \AA , а в ней, как правило, наблюдалось моноклинное искажение.

Падение сопротивления до нулевого значения при 141К зафиксировано на одном из кристаллов из опыта №740 (см. табл.3.3), но для него температура перехода по магнитной восприимчивости соответствовала 85К. Для остальных кристаллов,

полученных в тех же условиях и по сопротивлению, и по магнитной восприимчивости, температура перехода в сверхпроводящее состояние составляла 85К в обоих случаях. Необходимо отметить также, что в образцах с аномальным температурным поведением сопротивления, согласно данным МРСА, концентрация Bi локально может превышать стехиометрические значения на 40%.

Многokратное плавление и закалка исходной шихты при выращивании монокристаллов ведет к образованию сверхпроводящих и несверхпроводящих (в зависимости от состава) Bi-2212 фаз без структурных переходов. На спектрах комбинационного рассеяния света это выражается в появлении моды 100cm^{-1} для образцов без структурных модуляций, связанной с симметричными колебаниями атома Bi [10] (рис.3.19).

Таблица 3.3. Химический состав, значения параметра c и T_c в кристаллах $\text{Bi-2212} - (\text{Bi,Pb})_2(\text{Sr,Ca})_2(\text{RE,Ca})\text{Cu}_2\text{O}_x$ с аномальными температурами сверхпроводящего перехода.

Образец	$\text{Pb} \rightarrow \text{Bi}$	$\text{Ca} \rightarrow \text{Sr}$	$\text{RE} \rightarrow \text{Ca}$	$c1 (\text{Å})$	$c2 (\text{Å})$	$T_c (\text{K})$
740	0.04	0.07	0	30.57	3077	141, 85
1217	0.04-0.07	0.04-0.05	0.31-0.47	30.63	30.78	171-142, 36
1313	0.08-0.09	0.22-0.23	0.31-0.33	30.6	30.4	144, 41
1119	0.05-0.07	0.10-0.15	0.37-0.50	30.6	30.4	207-128, 62
1317	0.11-0.12	0-0.17	0.20-0.30	30.6	30.4	208-90, 62
1068	0.05-0.06	0.20	0.28-0.44	30.57	30.87	180-140, 71
1080	0.05-0.06	0.19-0.23	0.30-0.41	30.56	30.35	266-136, 43

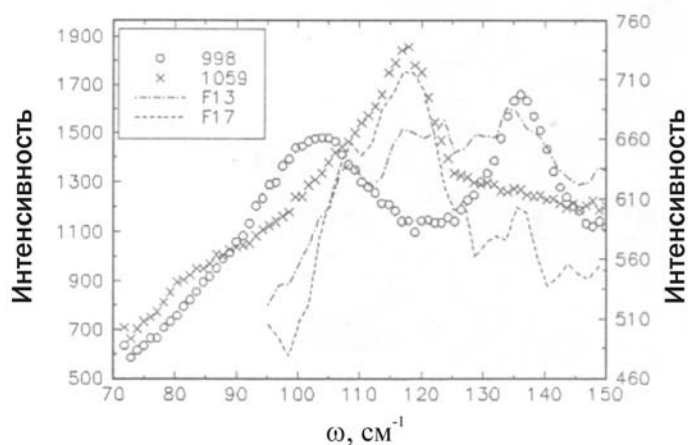


Рис.3.19. Спектры комбинационного рассеяния света для кристаллов 2212 разного состава.

Отжиг в атмосфере кислорода (24 часа при 500°C) приводит к перекристаллизации всех кристаллов, за исключением принадлежащих к серии Д (см.

рис.3.8). Вновь образованные фазы Vi-2212 типа, как правило, не имеют структурных модуляций, если р.з.э. отсутствуют в составе исходного образца (табл.3.4).

Таблица 3.4. Фазовый состав некоторых образцов типа 2212 до и после отжига в токе кислорода (5 сут., 550°C)

	До отжига				После отжига				
	2212		2201	Сател. рефл.	2212		2201	Сател. рефл.	Доп. фазы
	%	c (Å)	%		%	c (Å)	%		
1	25	30.76	-	+	10	30.45	-	+	Cu(Sr,Ca)O ₂ (60%)
2	49	30.63	-	+	50	30.35	10	-	CuO+CuSrO ₂ +Bi ₂ Sr ₂ O ₅ (40%)
3	95	30.44	-	-	40	30.32	10		CuO+CuSrO ₂ +Bi ₂ Sr ₂ O ₅ (50%)
4	90	30.53	10	-	30	30.41	-	-	-
5	62	30.46	13	+	30	30.62	15	+	CuO+CuSrO ₂ +Bi ₂ Sr ₂ O ₅ (20%)

* Валовые химические составы исследованных образцов в мол.%

1. Bi_{13.4}Pb_{0.8}Sr_{10.7}Ca_{8.3}Cu_{13.3}O_x
2. Bi_{13.0}Sr_{13.0}Ca_{3.3}Y_{3.5}Cu_{12.7}O_x
3. Bi_{12.6}Pb_{0.7}Sr_{12.3}Ca_{2.7}Y_{4.5}Cu_{12.7}O_x
4. Bi_{10.0}Pb_{3.5}Sr_{12.0}Ca_{4.0}Er_{3.9}Cu_{13.0}O_x
5. Bi_{12.6}Pb_{0.5}Sr_{11.7}Ca_{4.6}Er_{3.6}Cu_{12.8}O_x

Раствор-расплавная кристаллизация, структурные особенности и свойства несоизмерных фаз

Для получения монокристаллов несоизмерных фаз (IP) использовался метод охлаждения раствора кристаллообразующих оксидов в расплаве Bi₂CuO₄-CuO, что позволяло варьировать температурный режим эксперимента и выращивать кристаллы как α-, так и β-модификации несоизмерной фазы, избегая возможного структурного перехода при 960°C [11]. При этом крайне важно было предотвратить сокристаллизацию фаз Vi-2212 и Vi-2201, сильно затрудняющих отбор искомой фазы в конце эксперимента. Как видно из таблицы 6 Приложения, эксперименты проводились в различных режимах. Процесс кристаллизации несоизмерных фаз [M₂Cu₂O₃]_m[CuO₂]_n прерывался закалкой или декантацией расплава, которая осуществлялась при температуре не ниже 880°C. В таких опытах расплав обычно нагревался выше 1040°C в печи с отрицательным температурным градиентом, как и в случае с Vi-2212.

Кристаллы несоизмерной фазы образовывались под коркой из кристаллов Са-алюмината (рис.3.20). Они представляли собой удлиненные призмы черного цвета длиной до 1 см (рис.3.21). Хотя качество их было высоким, но они не обладали ВТСП-свойствами. Попытка изменить соотношение Са/Sr в сторону увеличения содержания Са приводило к сокристаллизации несоизмерной фазы с Ca_2CuO_3 , а увеличение концентрации CuO к сокристаллизации несоизмерных фаз с кристаллами тенорита (рис.3.22). В дальнейшем оптимальные результаты по синтезу сверхпроводящих кристаллов были достигнуты при $T_{max} = 930-950^\circ\text{C}$ и $T_{fin} = 812-820^\circ\text{C}$. (рис.3.23). В окончании эксперимента при температуре ниже 820°C на кристаллах несоизмерной фазы наблюдалась пленка состава 2212 (рис.3.24 а), а выше 820°C на их поверхности осаждались «капли» 2201, легко удаляемые механически (рис.3.24 б, в).

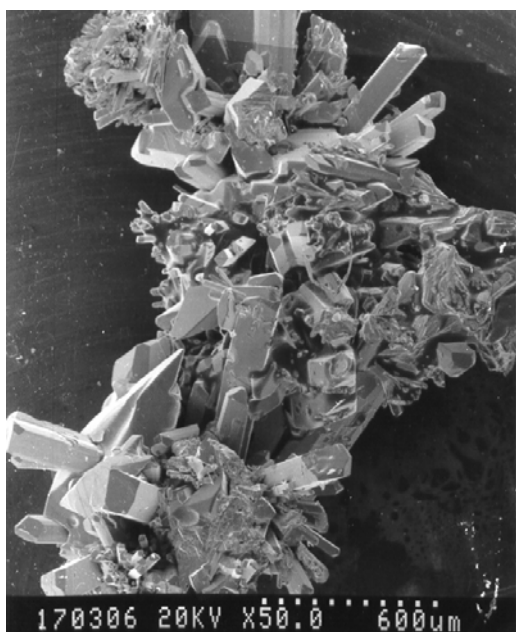


Рис.3.20. Монокристаллы несоизмерной фазы на корке из Са-алюмината.

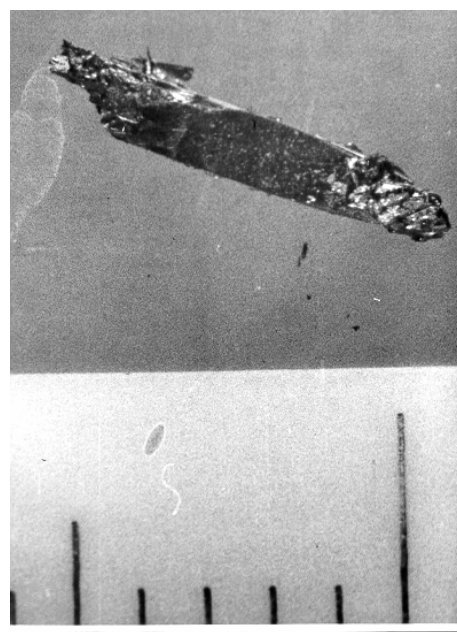


Рис.3.21. Кристаллы несоизмерной фазы из

опыта №1298 (табл.7
Приложения) (1 деление
линейки соответствует 1 мм).

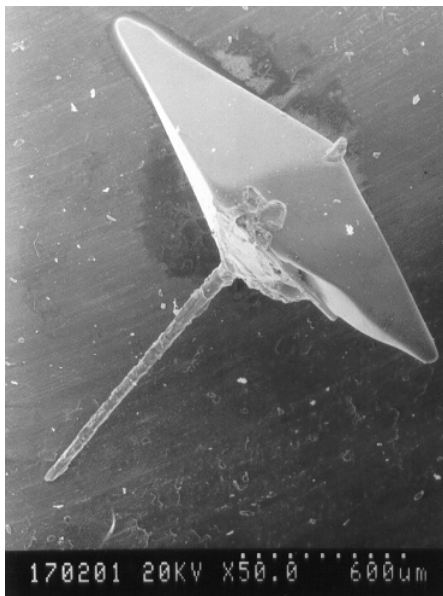


Рис.3.22. Срастание кристаллов несоизмерной фазы с монокристаллами тенорита (CuO).

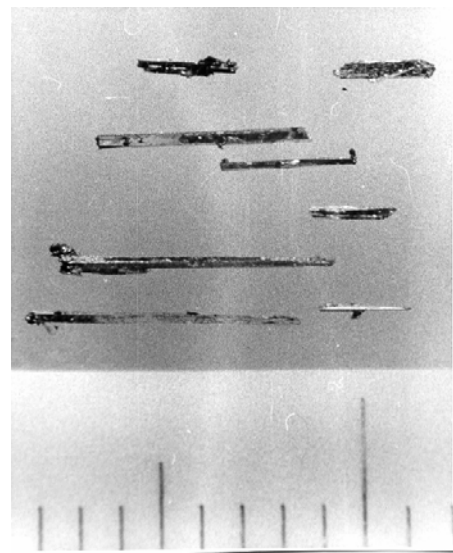
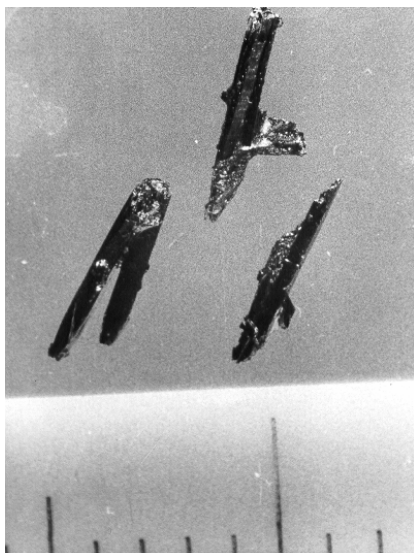
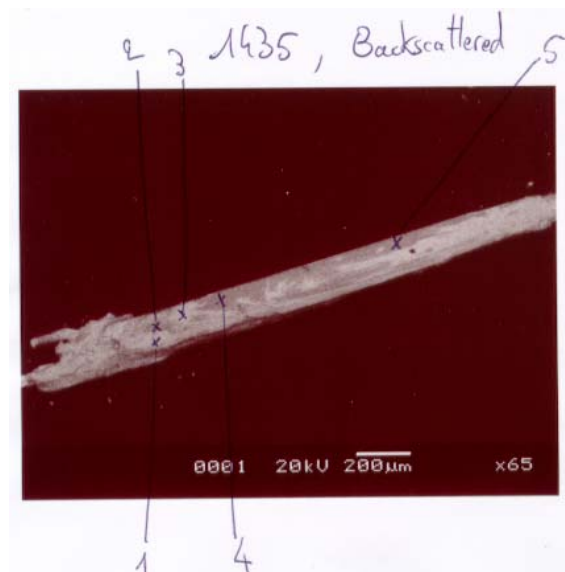
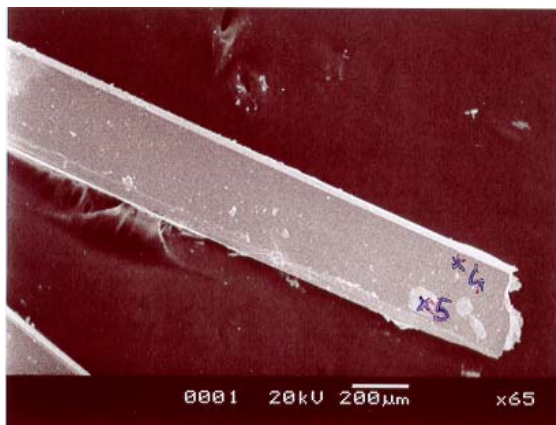
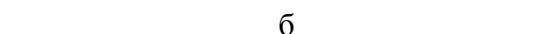
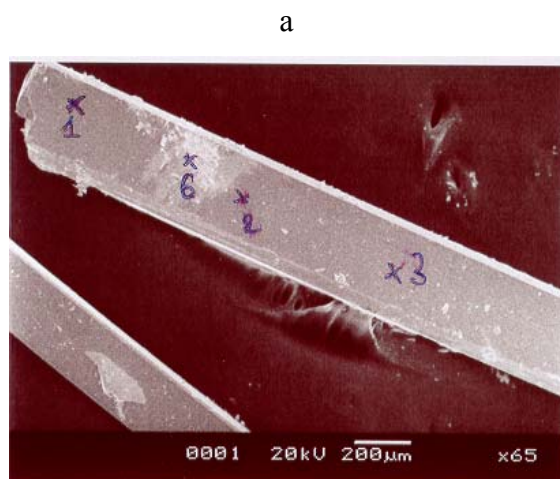


Рис.3.23. Сверхпроводящие кристаллы несоизмерной фазы (1 деление линейки соответствует 1 мм).





в

Рис.3.24. Снимок в обратных электронах. а, б- раскристаллизованные капли 2201 на поверхности монокристалла из опыта №1424

т.1 - $(Ca_{5,8}Sr_{3,8}Bi_{0,4})Cu_{16,5}O_{29}$,

т.2 - $(Ca_{5,7}Sr_{3,7}Bi_{0,5})Cu_{16,2}O_{29}$,

т.3 - $(Ca_{5,9}Sr_{3,7}Bi_{0,4})Cu_{17,0}O_{29}$,

т.4 - $(Ca_{5,9}Sr_{3,6}Bi_{0,5})Cu_{16,1}O_{29}$,

т.5 - $Bi_{2,0}Sr_{1,2}Ca_{0,5}CuO_x$,

т.6 - $Bi_{2,1}Sr_{1,1}Ca_{0,4}CuO_x$.

в - пленка 2212 на монокристалле из опыта №1435:

т.1 - $Bi_{2,1}Sr_{1,6}Ca_{0,8}Cu_{2,0}O_x$,

т.2 - $(Ca_{5,0}Sr_{4,8}Bi_{0,2})Cu_{16,7}O_{29}$,

т.3 - $Bi_{1,8}Sr_{1,7}Ca_{0,9}Cu_{2,0}O_x$,

т.4 - $(Ca_{5,0}Sr_{4,9}Bi_{0,1})Cu_{16,6}O_{29}$,

т.5 - $(Ca_{5,1}Sr_{4,4}Bi_{0,4})Cu_{15,9}O_{29}$.

Поскольку монокристаллы выращивались при температурах, не превышавших $960^{\circ}C$, то они представляли собой высокотемпературную несверхпроводящую β -модификацию. Сверхпроводимость же связана с α -модификацией, а переход $\alpha \Rightarrow \beta$ является необратимым. Следовательно, для выращивания сверхпроводящих кристаллов несоразмерной фазы (рис.3.25) метод «расплавленного пояса» (см.рис.7 в главе 2) оказался наиболее эффективным.



Рис.3.25. Монокристаллы несоразмерной фазы, выращенные по методу «расплавленного пояса».

Составы полученных монокристаллов несоразмерной фазы представлены в таблице 7 Приложения, а температурная зависимость сопротивления и данные по магнитной восприимчивости для сверхпроводящего образца №1317 на рис.3.26 (температура сверхпроводящего перехода около 80К).

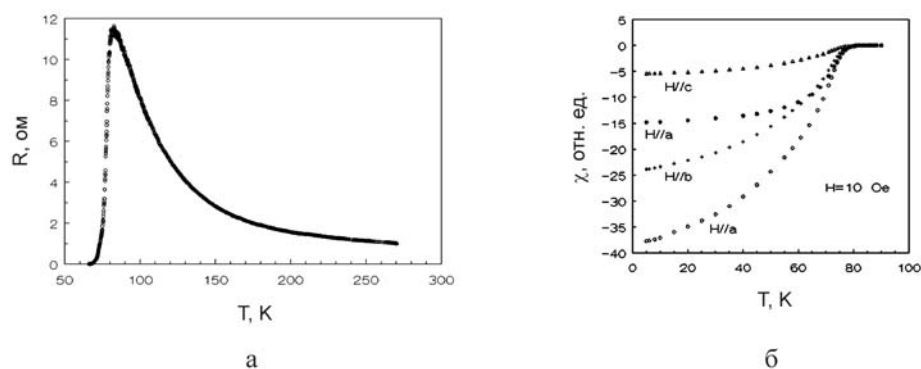


Рис.3.26. Температурные зависимости для сверхпроводящего кристалла №1317. а – сопротивления; б - магнитной восприимчивости.

Исследование оптических свойств, как и для кристаллов Vi-2212, проводились методом эллипсометрии. Сдвиг пика в область более высокой энергии фотонов означает возрастание концентрации свободных носителей заряда (рис.3.27 а). Плазменный пик для несверхпроводящего образца сдвинут в область более низкой энергии фононов по сравнению со сверхпроводящим образцом (рис.3.27 б).

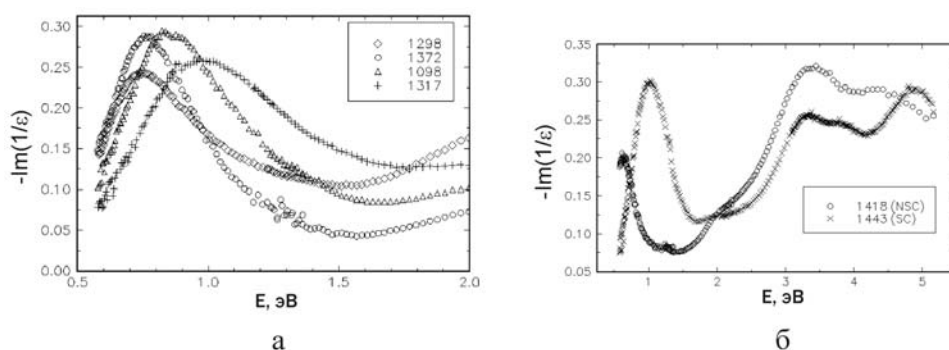
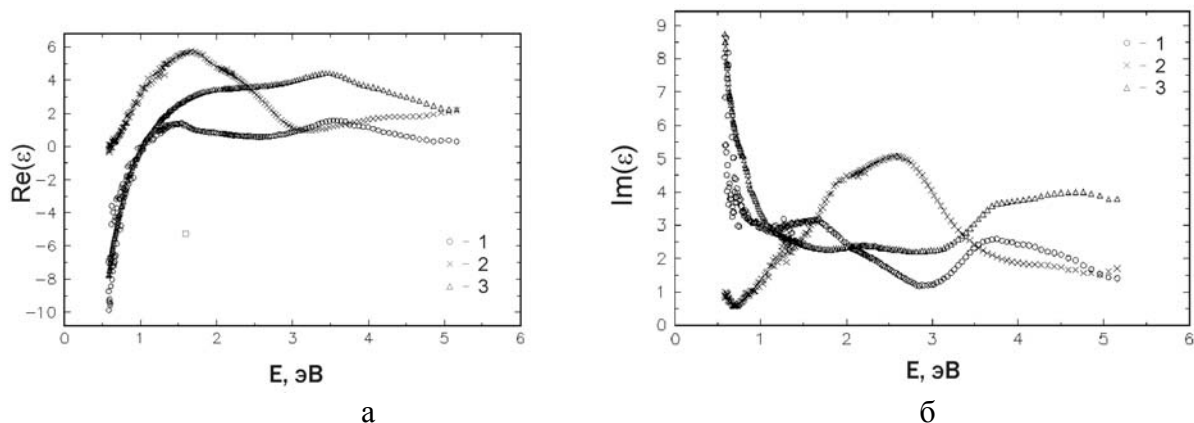


Рис.3.27. Оптические спектры кристаллов несоразмерной фазы с разными концентрациями носителей. а - сверхпроводящих; б – сверхпроводящих (SC) и несверхпроводящих (NSC).

Оптические методы позволили установить присутствие пленки 2212 на поверхности кристалла несоразмерной фазы по нетипичным для $(M_2Cu_2O_3)_m(CuO_2)_n$ оптическим характеристикам. После того, как полировкой был удален поверхностный слой $\sim 1 \mu m$, в оптическом спектре отмечены изменения (рис.3.28). Спектр отполированного образца подобен обычному спектру $(M_2Cu_2O_3)_m(CuO_2)_n$ (рис.3.27).



1. Оптические спектры пленки 2212 на поверхности несоразмерной фазы.

а - реальная часть диэлектрической функции; б - мнимая часть диэлектрической функции; \circ - «as-grown» образец № 800 (т.е. кристалл, не подвергавшийся никакой обработке после выращивания); \times - отполированный образец № 800; Δ - сверхпроводящий кристалл № 1107 Bi-2212-фазы ($T_c=82\text{K}$).

Проблемы, связанные с реализацией основных двух методов выращивания монокристаллов $(M_2Cu_2O_3)_m(CuO_2)_n$ - плавающей зоны и раствор-расплавной кристаллизации, можно разделить на общие и частные. Общими являются последовательность кристаллизации фаз и величина областей метастабильности, позволяющая поддерживать расплав в равновесии с кристаллизующейся фазой при изменяющихся концентрационных условиях. Вопрос о последовательности кристаллизации фаз, и, в частности, несоразмерной фазы и сверхпроводящей фазы Bi-2212, оставался открытым до тех пор, пока не выяснилось, что она (последовательность) зависит от состава расплава и скорости охлаждения. При раскристаллизации стекол, например, в процессе закалки расплава фаза $M_{14}Cu_{24}O_{41}$ появлялась позже, чем 2212 [12]. Однако замедление охлаждения приводило к первичной кристаллизации $M_{14}Cu_{24}O_{41}$ по отношению к 2212: хорошо оформленные игольчатые кристаллы несоразмерной фазы наблюдались в мелкокристаллической керамике 2212 [13]. Отсюда следует, что выращивание монокристаллов осложняется необходимостью учета кинетики процесса кристаллизации фаз, что пока возможно только на качественном уровне в связи со сложностью исследуемой системы. Соответственно и эксперименты по выращиванию требуют особенно тщательного подбора и соблюдения температурно-концентрационных режимов. Таким образом, однозначно можно говорить о последовательности кристаллизации и областях метастабильности фаз только для конкретного состава расплава и фиксированного температурного режима. Общие для методов выращивания проблемы трансформируются в частные вследствие ограниченной возможности для метода

плавающей зоны менять состав расплава и скорости роста в таких же широких пределах, как при выращивании из нестехиометрических расплавов. В первом случае ввод в состав расплава оксида висмута проблематичен, из-за его легкоплавкости и летучести корродируют позолоченные поверхности отражающих сфер печи с оптическим нагревом. Также нельзя менять произвольно состав расплава и скорость роста, поскольку бестигельный метод плавающей зоны предполагает, что расплавленный участок удерживается между кристаллом и исходной керамикой исключительно силами поверхностного натяжения, и поэтому предполагается определенное соответствие между скоростью роста, скоростями вращения кристалла и керамического стержня и составом расплава, вязкость которого не должна быть слишком низкой. Привлекательной особенностью этого метода выращивания является, прежде всего, скоростной режим кристаллизации, хотя с этим связаны и определенные трудности, т.к. большая скорость роста при высокой вязкости расплава затрудняет получение однофазного кристаллического материала, особенно в случае инконгруэнтно плавящегося соединения.

Экспериментальные исследования показали, что при выращивании кристаллов из раствора в расплаве на основе $\text{Bi}_2\text{CuO}_4\text{-CuO}$ с добавкой Y_2O_3 при охлаждении первого соединения кристаллизуется фаза $(\text{M}_2\text{Cu}_2\text{O}_3)_m(\text{CuO}_2)_n$ (а не SrCuO_2 !), при этом его область метастабильности достаточна для разделения фаз 2212 и $(\text{M}_2\text{Cu}_2\text{O}_3)_m(\text{CuO}_2)_n$ методом декантации [13]. Значительно сложнее избежать сокристаллизации этого соединения с $(\text{Ca,Sr})_2\text{CuO}_3$ (структурный тип Ca_2CuO_3), которое по температурно-концентрационным условиям близко к несоразмерной фазе. Существенным в этом случае оказывается соотношение Ca/Sr в расплаве, повышение которого ведет к кристаллизации фазы со структурным типом Ca_2CuO_3 , если содержание Ca значительно больше, чем Sr : простая структура оказывается более энергетически выгодной. Это могло приводить к прорастанию фазы Ca_2CuO_3 в $(\text{M}_2\text{Cu}_2\text{O}_3)_m(\text{CuO}_2)_n$.

Для одного из таких образцов был приготовлен срез и проведен анализ состава, позволило проследить его изменение вдоль кристалла. Кристалл несоразмерной фазы в виде удлиненной призмы образовался в полости расплава и был присоединен к исходной матрице только одним концом. Состав у этого конца соответствовал отношению катионов $(\text{Ca,Sr})\text{:Cu:Bi} = 1\text{:}1\text{:}1$. Количество Ca почти втрое превышало количество Sr (при $\text{Ca/Sr}=2\text{:}1$ в расплаве). Иттрий зафиксирован не был. Подобное соотношение позволяло предположить формирование разных вариантов известных

структурных типов: $(Ca,Sr,Bi)_2CuO_3$ – структурный тип $CaCuO_3$, $(Bi,Ca, Sr)_2CuO_4$ - структурный тип Bi_2CuO_4 , $(Ca, Sr)(Cu,Bi)_2O_3$ - структурный тип $CaCu_2O_3$.

Последнее соединение образуется только при избыточном давлении кислорода, и хотя можно предположить диссоциацию $CuO \rightarrow Cu_2O + O_2$, но поскольку рост осуществлялся в открытой системе, то кислород в ней не сохраняется. Купрат висмута, конечно, может существовать в системе с избытком висмута и меди, однако его структура не допускает столь большого замещения висмута на кальций и стронций. Наиболее вероятным представляется образование структурного типа Ca_2CuO_3 со значительным количеством висмута. Примеры существования подобных фаз описаны для системы Bi-Sr-Ca-Cu-O в работе [14].

При дальнейшем движении вдоль среза состав менялся до $[M_2Cu_2O_3]_m[CuO_2]_n$ и появляется около 2% Y (при среднем для кристаллов в этом эксперименте 1%), выравниваются концентрации Ca,Sr их отношение становится равным 1.8-2 (при среднем 1.7).

Более полное представление о процессах кристаллизации $[M_2Cu_2O_3]_m[CuO_2]_n$ получено из анализа дифрактограмм кристаллов, выращенных с использованием метода плавающей зоны (рис.3.29) из керамических стержней состава (I) $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$ (рис.3.29 а) и (II) $(Ca,Y,Sr)_{14}Cu_{24}O_{41}$ (рис.3.29 б) под давлением кислорода (2 атм.) с добавлением оксида меди непосредственно в зону кристаллизации. Структурный анализ по методу Ритвельда показал, что в первом случае образец состоял из двух фаз $[Sr_2Cu_2O_3][Cu_{1+\delta}O_{2+\gamma}]$, $a=11.473$; $b=13.406$; $c=3.944$ Å, $Fmmm$ и $SrCuO_2$: $a=3.571$; $b=16.329$; $c=3.912$ Å, $Cmcm$.

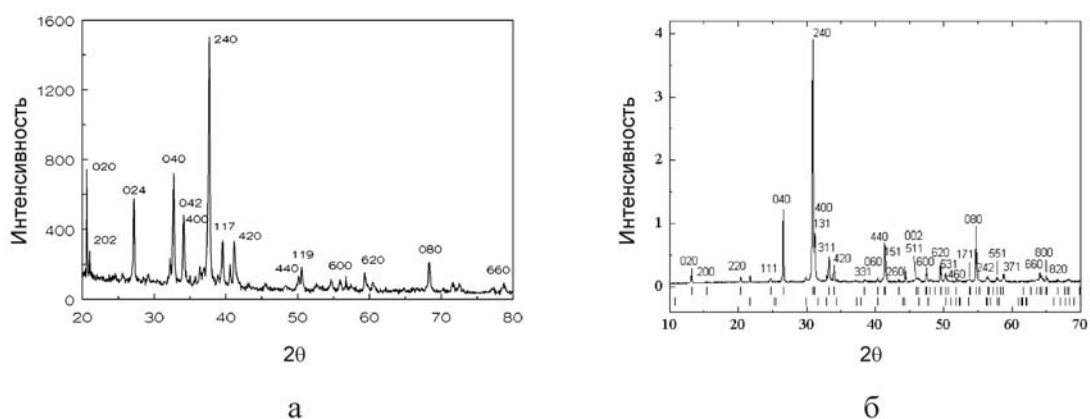


Рис.3.29. Дифрактограммы кристаллов $[M_2Cu_2O_3]_m[CuO_2]_n$, выращенных по методу плавающей зоны.

Во втором случае он был практически однофазным (посторонние фазы, предположительно $SrCuO_2$ и CuO , представлены небольшим количеством слабых

рефлексов, не позволивших определить параметры структуры примеси), однако так же, как и в первом опыте, не являлся соединением $M_{14}Cu_{24}O_{41}$, а модификацией $m/n=1/1$ - $[(Ca,Sr,Y)_2Cu_2O_3][Cu_{1+\delta}O_{2+\gamma}]$, $a=11.320$; $b=12.761$; $c=3.903 \text{ \AA}$, $Pmmm$.

На основании полученных экспериментальных фактов можно представить схему комплексообразования при кристаллизации фаз методами плавающей зоны и из нестехиометрического расплава. В первом случае при нагревании исходной шихты состава $14SrO+24CuO$ ($Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$) происходит взаимодействие равных количеств SrO и CuO по схеме $14SrO+14CuO=14SrCuO_2$. Образуется структурный тип с изолированными леддерными лентами (под давлением они могли преобразовываться и в 2-х ножечный леддер $SrCu_2O_3$, но только частично из-а дефицита меди в расплаве). Затем это соединение могло реагировать с остатками меди с образованием фазы $[Sr_2Cu_2O_3][Cu_{1+\delta}O_{2+\gamma}]$, структура которой отличается от $SrCu_2O_3$ только тем, что леддерные плоскости заполнены без вакансий через одну, а остальные только наполовину, образуя фактически $[SrCu_2O_3][SrCuO_{1.5}]$.

Во втором случае в расплаве $2Bi_2O_3+3SrO+3CaO+4CuO$ первыми начинают взаимодействовать оксиды меди и висмута, формируя Bi_2CuO_4 с изолированными квадратами CuO_4 и, таким образом, обеспечивая «разрыв» лент CuO , значительно увеличивая подвижность расплава. Следующие два этапа могут совпадать с описанными для метода плавающей зоны, т.е. приводить к формированию $SrCu_2O_3$ и $[Sr_2Cu_2O_3][Cu_{1+\delta}O_{2+\gamma}]$. Однако изолированные комплексы CuO_4 могут дотраивать «дефектные» $Cu-O$ ленты, образуя одну из модификаций несоразмерной фазы $[M_2Cu_2O_3]_m[CuO_2]_n$. Такая схема предполагает что образование несоразмерной фазы является результатом «вторичного» комплексообразования в расплаве и не может происходить во-первых без растворителя, разрывающего $Cu-O$ цепочки оксида меди на изолированные комплексы, и во-вторых при больших скоростях роста.

Таким образом, характер распределения атомов в катионной подрешетке структур типа 123 определяется присутствием примесей: в позициях Y - это Ca и Ln , а Cu замещается Al , Fe и Zn , формирующим октаэдрическую координацию кислородом. Экспериментальное изучение фазообразования в системе $Bi-Sr-Ca-Cu-O$ обеспечило воспроизводимое выращивание методом декантации расплава монокристаллов 2212 для количественного исследования физических свойств. Фазы $[M_2Cu_2O_3]_m[CuO_2]_n$ с $m/n=5/7$, $7/10$ являются вторичными при кристаллизации в системе $Bi-Sr-Ca-Cu-O$, а первичной - фаза состава $[M_2Cu_2O_3]_m[Cu_{1+\delta}O_{2+\gamma}]_n$ ($m/n=1/1$). Для выращивания

монокристаллов α -модификации эффективным оказался разработанный нами метод «расплавленного пояса», в то время как для β -фазы (960-980°C) успешно может использоваться метод декантации расплава.

Основные публикации (статьи) автора к главе 3

- L. Leonyuk, G.-J. Babonas, V. Maltsev, A. Vetkin. Study of isostructural phases in 2212-type high-Tc superconductors. *Supercond. Sci. Technol.* V.8 (1995) 53-59.
- L. Leonyuk, G.-J. Babonas, A.V. Vetkin, V.V. Maltsev. Influence of the cation sublattice on the growth, structure, and properties of single crystals of 123- and 2212 type high-Tc superconductors. *J. of Cryst. Growth* V.167 № 1/2 (1996) 102-106.
- V. Maltsev, L. Leonyuk, G.-J. Babonas, A. Reza. Structural features and morphology of Bi-2212-type crystals doped by lead and rare earth. *Proceedings of the 3rd Summer School on High Temperature Superconductivity*, Eger, Hungary (1997) 1-4.
- L. Leonyuk, G.-J. Babonas, A.N. Vasil'ev, R. Szymczak, V.V. Maltsev, V.I. Snegerev, L.I. Ponomarenko. New 80 K superconductor of structural type $A_{14}Cu_{24}O_{41}$. *Czech. J. of Physics* V.46 №3 (1996) 1457-1458.
- Л.И. Леонюк, Г.-Ю. Бабонас, Р. Шымчак, В. Рыбаков, В.В. Мальцев. Несоразмерные фазы семейства купратов. *Труды Национальной конференции по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов*. Дубна. Т.2 (1997) 49-54.
- G.-J. Babonas, L. Leonyuk, A. Galickas, A. Reza, L. Shvanskaya, L. Dapkus, V. Maltsev. Optical properties of cuprate crystals with incommensurate structure. *Supercond. Sci. Technol.* V.10 (1997) 496-501.
- G.-J. Babonas, L. Leonyuk, V. Maltsev. Epitaxial intergrowth of isostructural phases in Bi-2212 single crystals. *Acta Phys. Polonica A* V. 92 № 1 (1997) 251-254.
- G.-J. Babonas, L. Leonyuk, A. Reza, R. Szymczak, H. Szymczak, M. Baran, V. Rybakov, V. Maltsev, L. Dapkus. New group of superconducting with incommensurate structure. *Lithuanian J. of Physics* V.37 № 6 (1997) 501-504.
- L. Leonyuk, G.-J. Babonas, V. Maltsev. Regularities of cation sublattice structure in crystals of layered cuprates. *International Journal of Applied Electromagnetics and Mechanics* V.8 (1997) 229-242.
- L. Leonyuk, G.-J. Babonas, V. Maltsev. Structural minals and generic relationship between complex copper-containing oxides. *Physica C* V.282/287 (1997) 749-750.
- L. Leonyuk, G.-J. Babonas, V. Maltsev, A. Reza, R. Szymczak, S. Kapelnitsky. Superconductivity at 80 K in single crystals of structural type $A_{14}Cu_{24}O_{41}$. *Physica C* V.282/287 (1997) 773-774.
- L. Leonyuk, G.-J. Babonas, A. Reza, L. Shvanskaya, L. Dapkus, V. Maltsev. Optical properties of cuprate crystals with incommensurate structure. *Supercond. Sci. Technol.* V.10, (1997) 496-501.
- L. Leonyuk, G.-J. Babonas, A. Reza, R. Szymczak, H. Szymczak, M. Baran, V. Rybakov, V. Maltsev, L. Dapkus. New group of superconducting cuprates with incommensurate structure. *Lithuanian J. of Physics* V.37 № 6 (1997) 501-504.
- L. Leonyuk, V. Maltsev, G.-J. Babonas. Fragment approximation in structural classification of layered cuprates. *Superlattices and Microstructures* V.21 Suppl.A (1997) 203-206.
- L. Leonyuk, V. Maltsev, G.-J. Babonas. Structural determination of epitaxial formations in layered cuprates. *Acta Phys. Polonica A* V.92 (1997) 143-146.
- L. Leonyuk, V. Maltsev, G.-J. Babonas. Scheme of generic relationship between the structures of Cu-containing oxides. *Lithuanian J. of Physics* V.37 № 1 (1997) 46-58.

- Л.И. Леонюк, Г.-Ю. Бабонас, Д.Ю. Пушаровский, В.В. Мальцев. Основные подразделения структурной систематики купратов. *Кристаллография* № 2 (1998) 291-305.
- G.-J. Babonas, L. Leonyuk, A. Reza, V. Maltsev. Optical studies of structural and electronic analogues of ladder-type cuprates. *Lithuanian J. of Physics* V.38 №5 (1998) 459-466.
- M. Baran, R. Szymczak, H. Szymczak, E. Mosiniewicz-Szablewska, L. Leonyuk, G.-J. Babonas, V. Maltsev. Observation of spin-gaps in the $S=1/2$ quasi-one-dimensional magnet $A_{10}Cu_{17}O_{29}$ ($A=Sr, Ca, Y, Bi$). *J. of Magnetism Magnetic Materials* V.196-197 (1999) 527-529.
- L. Leonyuk, G.-J. Babonas, V. Maltsev. Structural regularities in a polysomatic model and superconductivity of ladder-type crystals. *Lithuanian J. of Physics* V.38 № 4 (1998) 355-361.
- L. Leonyuk, G.-J. Babonas, V. Maltsev, L. Shvanskaya, L. Dapkus. New phases with incommensurate-type structure in RE-Ba,Sr,Ca-Cu-O and Bi,Pb-Sr-Ca,RE-Cu-O systems. *J. of Crystal Growth* V.187 (1998) 65-73.
- L. Leonyuk, G.-J. Babonas, V. Rybakov, E. Sokolova, R. Szymczak, V. Maltsev, L. Shvanskaya. Regularities in growth and structure of (Sr,Ca):Bi-cuprates. *J. Phys.Chem.Sol.* V.59 № 9 (1998) 1591-1595.
- L. Leonyuk, G.-J. Babonas, V. Rybakov, E. Sokolova, R. Szymczak, H. Szymczak, M. Baran, V. Maltsev, L. Shvanskaya. New members in the series of cuprates $[A_2Cu_2O_3]_m[CuO_2]_n$: a refinement of the crystal structure. *Z. fur Kristallographie* V.213 № 7-8 (1998) 406-410.
- L. Leonyuk, V. Maltsev, G.-J. Babonas, A. Reza, R. Szymczak. Polysomatic series and superconductivity in complex cuprates with ladder-type structures. *Internat. J. of Modern Phys. B* V.12 № 29/31 (1998) 3110-3112.
- G.-J. Babonas, L. Leonyuk, A. Reza, V. Maltsev, L. Dapkus. Fine structure and optical spectra of $[M_2Cu_2O_3]_m[CuO_2]_n$ crystals. *Supercond. Sci. Technology* V.12 (1999) 128-134.
- M. Baran, R. Szymczak, H. Szymczak, E. Mosiniewicz-Szablewska, L. Leonyuk, G.-J. Babonas, V. Maltsev. Observation of spin-gaps in the $S=1/2$ quasi-one-dimensional magnet $A_{10}Cu_{17}O_{29}$ ($A=Sr, Ca, Y, Bi$). *J. of Magnetism Magnetic Materials* V.196-197 (1999) 527-529.
- L. Leonyuk, G.-J. Babonas, V. Maltsev, V. Rybakov. Polysomatic series in the structures of complex cuprates. *Acta Cryst.A* V.55 (1999) 628-634.
- L. Leonyuk, G.-J. Babonas, V. Maltsev, R. Szymczak, M. Baran, L. Shvanskaya, A. Reza. Crystal growth conditions and structural features of ladder type superconductors. *J. of Low Temperature Physics* V.117 № 5/6 (1999) 1071-1075.
- L. Leonyuk, G.-J. Babonas, V. Maltsev, A. Vetkin, V. Rybakov, A. Reza. Structural features and anomalies in the temperature dependence of resistance in superconducting Bi-2212 single crystals. *J. of Cryst. Growth* V.198/199 № 1-4 (1999) 619-625.
- L. Leonyuk, G.-J. Babonas, R. Szymczak, H. Szymczak, M. Baran, A. Reza, V. Maltsev, L. Shvanskaya, V. Rybakov. Superconductivity in two-leg spin ladders $[A_2Cu_2O_3]_5[CuO_2]_7$ ($A=Sr, Ca, Bi, Pb, Y$). *Europhys. Lett.* V.45 № 3 (1999) 387-392.
- L. Leonyuk, E. Janod, L. Shvanskaya, G.-J. Babonas, V. Maltsev, A. Reza. Crystal growth conditions and structural features of ladder type superconductors. *J. of Low Temperature Physics* V.117 № 5/6 (1999) 1695-1699.
- V. Maltsev, L. Leonyuk, G.-J. Babonas, A. Vetkin, A. Reza. A use of the melt decanting method for the separation of co-crystallizing phases in the system Bi(Pb)-Sr-Ca(Y,RE)-Cu-O. *J. of Crystal Growth* V.198/199 № 1-4 (1999) 626-630.
- V.Maltsev, L.Leonyuk, G.-J.Babonas, R.Szymczak, A.Reza, L.Dapkus. Growth method of superconducting single crystals with ladder-type structure. *Proceedings of the 3d International Conf. Single crystals growth, strength problems and heat mass transfer.* (edited by V.P.Ginkin) Obninsk, Russia (1999) 296-304.

- A. Reza, L. Leonyuk, G.-J. Babonas, L. Dapkus, R. Szymczak, V. Maltsev. Optical studies of crystalline intergrowths in Bi-Ca-Sr-Cu-O system (in Lithuanian). *Proc. National Conf. Science and Industry in Lithuania, Interaction between radiation and matter*. Kaunas, Technologija. (1999) 63-66.
- H. Szymczak, R. Szymczak, M. Baran, L. Leonyuk, G.-J. Babonas, V. Maltsev. Spin ladders - new high-temperature superconductors. *Proc. SPIE V.3724* (1999) 22-32.
- R. Szymczak, H. Szymczak, M. Baran, E. Mosiniewicz-Szablewska, L. Leonyuk, G.-J. Babonas, V. Maltsev, L. Shvanskaya. Magnetic and superconducting properties of the $A_{10}Cu_{17}O_{29}$ ladder system (A=Sr, Ca, Bi, Pb, Y). *Physica C V.311 № 3/4* (1999) 187-196.
- В.В. Мальцев, Л.В. Шванская, Е.В. Соколова, Л.И. Леонюк, Г.-Ю. Бабонас. Структурная классификация природных и синтетических купратов. *Записки ВМО № 5*, (2000) 13-18.
- G.-J. Babonas, L. Leonyuk, A. Reza, R. Szymczak, V. Maltsev, L. Shvanskaya. Optical properties and superconductivity of cuprates with the ladder-type structure. *Lithuanian J. of Physics V.40* (2000) 58-62.
- L. Leonyuk, G.-J. Babonas, V. Chernyshov, V. Rybakov, V. Maltsev, M. Baran. New aspects in crystal chemistry of $(M_2Cu_2O_3)_m(CuO_2)_n$ -type (M=Ca, Sr, Y, Bi) cuprates. *Acta Cryst. A V.56* (2000) 149-156.
- L. Leonyuk, G.-J. Babonas, V. Maltsev, R. Szymczak, M. Baran, L. Shvanskaya, A. Reza. Superconducting cuprates with ladder type structure. *Physica C V.337 № 1-4* (2000) 256-259.
- L. Leonyuk, G.-J. Babonas, R. Szymczak, H. Szymczak, M. Baran, V. Maltsev, L. Shvanskaya, A. Reza. Structural features and superconductivity of single crystals of cuprates with ladder-type structure. *In: Non-Linear Electromagnetic Systems*. (Eds.P.D.Barba and A.Savini) IOS Press (2000) 191-194.
- V.Maltsev, L.Leonyuk, G.-J.Babonas, D.Pushcharovskii. Modular aspect in the structures of cuprates. Proc. of ECM-18 "Advances in Structure Analysis". Bull of the Czech and Slovak Crystallographic Association. V.5 Special issue B (2000) 259-260.
- L. Shvanskaya, L. Leonyuk, G.-J. Babonas, A. Reza, R. Szymczak, V.Rybakov, V.Maltsev. Growth, structure and properties of ladder-type cuprate single crystals. Proc. of ECM-18 "Advances in Structure Analysis". Bull of the Czech and Slovak Crystallographic Association. V.5 Special issue B (2000) p.260.
- V. Maltsev, L. Leonyuk, G.-J. Babonas, R. Szymczak, L. Dapkus. The structure and superconductivity of cuprates from the viewpoint of isomorphism. *In: Non-Linear Electromagnetic Systems*. (Eds.P.D.Barba and A.Savini) IOS Press (2000) 187-190.
- V. Maltsev, L. Leonyuk, G.-J. Babonas, R. Szymczak, A. Reza. Growth of superconducting crystals $(M_2Cu_2O_3)_m(CuO_2)_n$. *J. of Crystal Growth V.211* (2000) 501-505.
- L. Shvanskaya, L. Leonyuk, E. Sokolova, V. Maltsev. The crystal chemistry of superconducting $Sr_{3.66}Bi_{0.28}Ca_{6.02}Cu_{16.45}O_{28.63}$ and nonsuperconducting $Sr_{5.97}Ca_{3.13}Y_{0.53}Al_{0.25}Bi_{0.12}Cu_{16.66}O_{28.64}$ compounds. *Z. fur Kristallographie V.215* (2000) 368-372.
- H. Szymczak, R. Szymczak, M. Baran, L. Leonyuk, G.-J. Babonas, V. Maltsev. Superconductivity and Magnetic Properties of Spin-Ladder Compounds. *New Development in High Temperature Superconductivity* (eds. J. Klamut, B.W. Veal, B.M. Dabrowski, P.W. Klamut, M. Kazimierski) Springer (2000) 158-180.
- G.-J. Babonas, L. Leonyuk, V. Maltsev, R. Szymczak, A. Reza, M. Baran, L. Dapkus. Physical properties of $(M_2Cu_2O_3)_m(CuO_2)_n$ (M=Ca, Sr, Bi) Single Crystals with Bi-2212 Phase on their surface. *Acta Physica Polonica V.100* (2001) 553-563.
- L. Leonyuk, V. Maltsev, L. Shvanskaya, G.-J. Babonas, A. Reza, R. Szymczak, H. Szymczak, M. Baran. Crystal chemistry and properties of $(M_2Cu_2O_3)_m(CuO_2)_n$ -type and

related cuprates. In “*Studies of High Temperature Superconductors*” by A. Narlikar V.37 (2001) 59-108.

- V. Maltsev, L. Leonyuk, G.J. Babonas, A. Reza, L. Dapkus. Growth of single crystals $(\text{Ca,Sr})_{10}\text{Cu}_{17}\text{O}_{29}$ by "melted band" method from Bi-containing fluxes and formation of subsidiary phases. *J. of Crystal Growth* V.225 (2001) 162-167.
- G.-J. Babonas, R. Szymczak, M. Baran, A. Reza, V. Maltsev, J. Sabataityte, S. Dyeyev. Structural determination of physical properties in cuprates. *J. of Crystal Engineering* V.5 (2002) 209-216.
- V.V. Maltsev, N.I. Leonyuk. Crystallization, phase transitions and thermal stability of ladder-type $(\text{M}_2\text{Cu}_2\text{O}_3)_m(\text{CuO}_2)_n$ cuprates. *J. of Optoelectronics and Advanced Materials* V.5 №4 (2003) 1017-1022.

Глава 4. *ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ КУПРАТОБОРАТОВ, ВАНАДАТОВ, ГЕРМАНАТОВ И ФОСФАТОВ*

4.1. КУПРАТОБОРАТЫ

Твердофазный синтез и раствор-расплавная кристаллизация $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$

При твердофазном синтезе путем подбора температурно-временных условий получен однофазный керамический стронциевый купратоборат (рис.4.1).

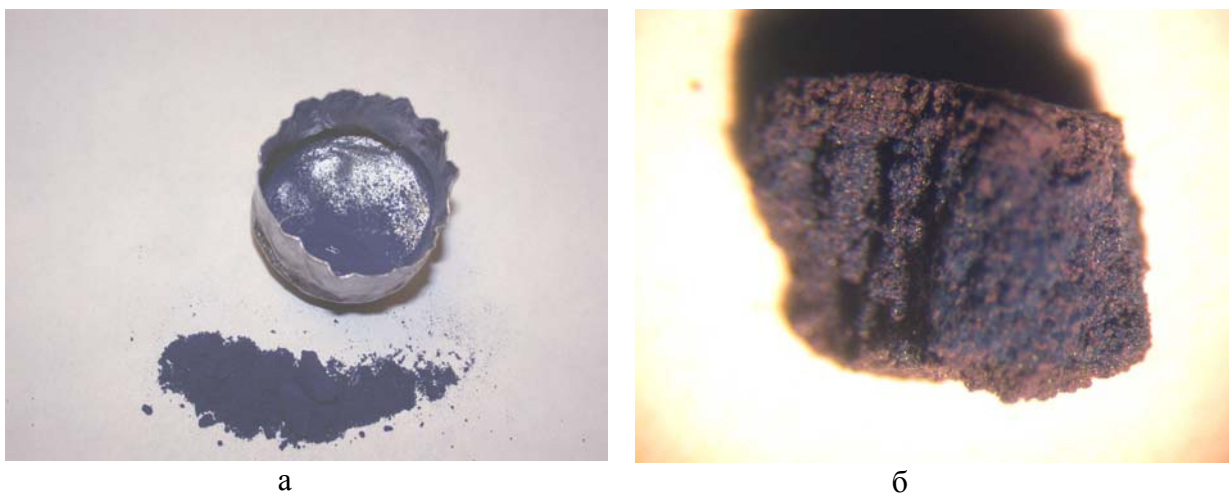


Рис.4.1. Стронциевый купратоборат. а- монофазная керамика, б- различные фазы в керамике.

Синтезированная первоначально керамика, помимо $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$, содержала мелкокристаллические оксиды меди, стронция, бора и др., что практически исключало возможность их разделения механическим способом (см. табл.8 Приложении). В зависимости от длительности эксперимента и количества промежуточных перетираний шихты выход полезной фазы возрастал (рис.4.2).

Аналогичная ситуация складывалась и при попытках получения монокристаллических образцов из растворов в расплавах составов $\text{SrCO}_3:\text{CuO}:\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} = 1:1:1$ или $\text{SrCO}_3:\text{CuO}:\text{LiBO}_2 = 1:1:3$. Мелкие кристаллы $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ срастались в агрегаты прежде всего с продуктами кристаллизации растворителя, что также являлось серьезной помехой для извлечения их из закристаллизовавшегося раствора-расплава.

В первых экспериментах размер кристаллов не превышал нескольких десятых долей миллиметра. Поэтому на данном этапе разделение закристаллизованных фаз было весьма проблематично. Визуально различались три кристаллические фазы (рис.4.3).

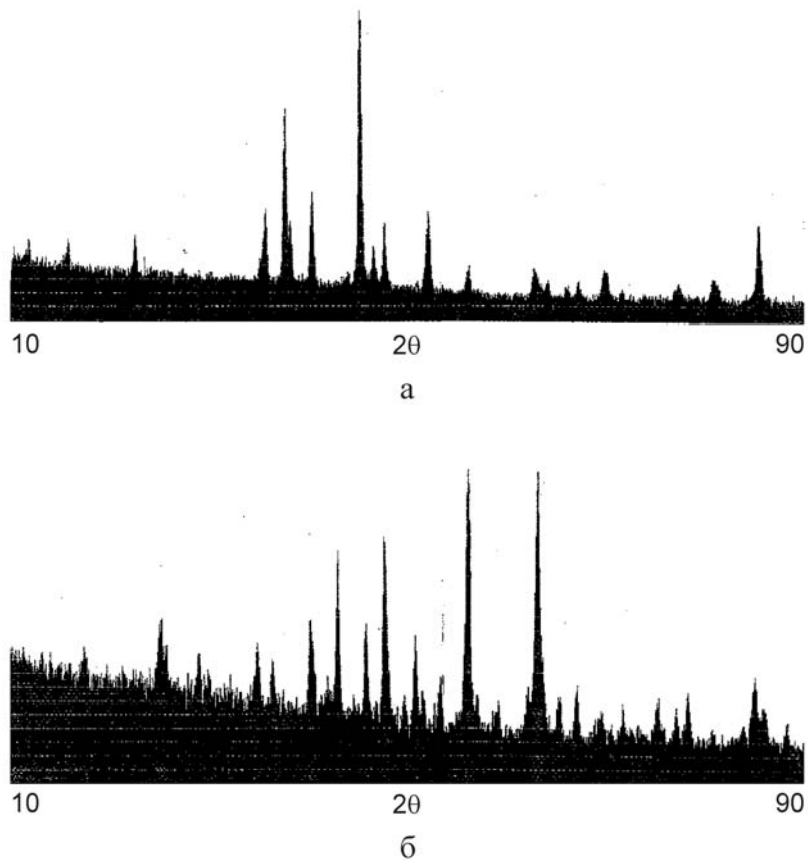


Рис.4.2.Изменение дифракционной картины при твердофазном синтезе $\text{SrCu}_2(\text{VO}_3)_2$. а – после первых суток эксперимента; б- после 10 суток эксперимента.

Как видно на изображении в обратных электронах (рис.4.4), фазы различаются по составу.



Рис.4.3. Фрагмент закристаллизованного расплава (№ 1515, см. табл.1). Ув. x12.5.

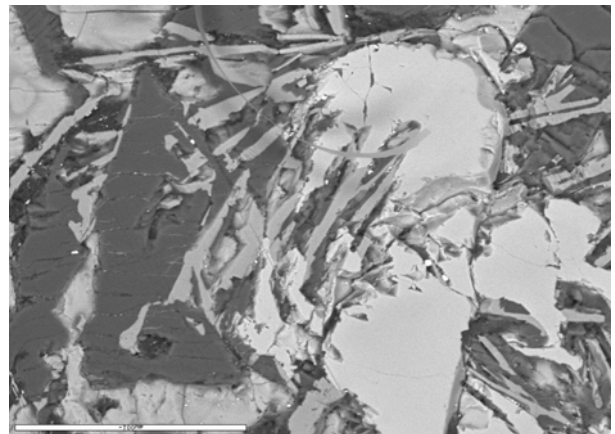


Рис.4.4. Снимок в обратных электронах поликристаллических образцов из опыта 1507.

Данные рентгенофазового анализа позволяют сделать заключение, что изометричные кристаллы черного цвета представляют собой оксиды меди куприт CuO

и тенорит Cu_2O . Они образуются, очевидно, в результате неполной реакции между исходными компонентами шихты. В зависимости от начальной загрузки тигля и температурного режима конкретного опыта эта фаза проявлялась в большей или меньшей степени, однако полностью от нее избавиться при классической раствор-расплавной кристаллизации не удавалось. Исключение составлял опыт 1512 с предварительным твердофазным синтезом шихты, в результате чего практически не оставалось непрореагировавшего оксида меди. Эту фазу легко можно отделить механическим способом из раскристаллизованного образца. Прозрачные светлоголубые кристаллы представляют собой в основном бораты меди и стронция $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6$ и SrB_4O_7 . В ряде случаев наблюдалась примесь $\text{Sr}_2\text{Cu}(\text{BO}_3)$.

Третья фаза, по результатам РФА, скорее всего, имеет состав $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$. При спонтанной кристаллизации она представлена лишь небольшими темно-синими включениями в общей массе, которые не всегда можно отобрать механически (рис.4.5), и особенно непросто отделить их от сокристаллизующихся фаз. Кроме перечисленных соединений, в малых количествах присутствовали еще два – очень мелкие (до 1 мм) кристаллы красного цвета, очевидно, одного из оксидов меди и прозрачного стекловидного застывшего растворителя LiBO_2 .

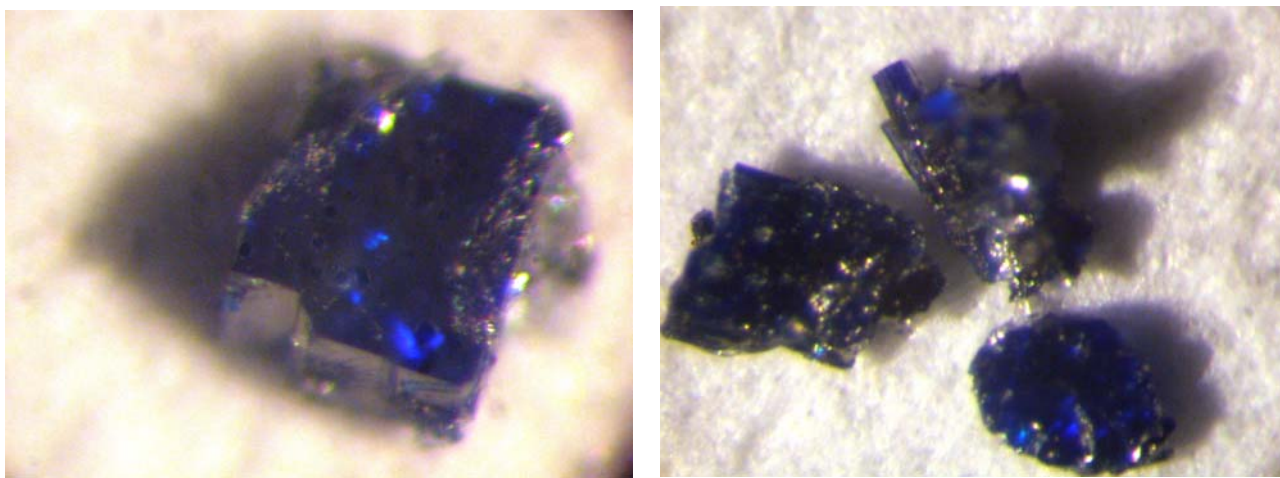


Рис.4.5. Кристаллы $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ (№1550, ув. x70).

Некоторая неопределенность касалась в основном вхождения литий-содержащего компонента растворителя в кристаллизующиеся фазы. Вероятнее всего, литий частично замещает один из элементов в структуре купратобората $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$. Тем не менее, с использованием базы данных ICSD 2000 удалось рассчитать по крайней мере его теоретический спектр, при сопоставлении которого с реальной рентгенограммой отмечается небольшое смещение отдельных второстепенных пиков,

что может быть косвенным признаком присутствия лития в структуре синтезированного купратобората. В целом, полное совпадение остальных отражений, в том числе и главного, позволяет утверждать об успешном синтезе искомого соединения.

Оптимальные условия для выращивания монокристаллов $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ достигались при нагревании расплава до 900°C и соотношении шихта : растворитель как 1 : 1.2. Температура разложения купратобората составила 950°C . Однако при $930\text{--}940^\circ\text{C}$ и соотношении шихта : растворитель 1 : 1 основной фазой является куприт CuO , покрывающий в виде чешуек всю поверхность закристаллизованного расплава (рис.4.6). На дне образуются небольшие вкрапления растворителя с игольчатыми включениями оксида меди черного цвета (рис.4.7).

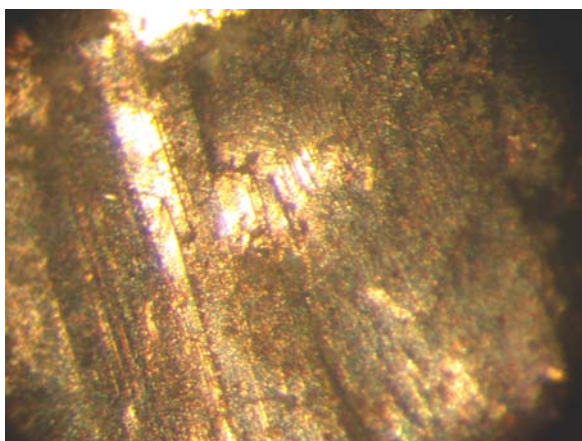


Рис.4.6. «Чешуя» из оксида меди (№ 1615). Ув. $\times 25$.

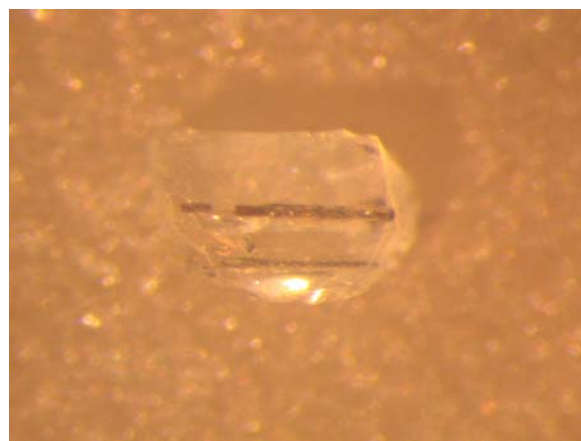


Рис.4.7. Кристаллы «иголок» CuO в растворе-расплаве. Ув. $\times 25$.

В проведенной серии экспериментов (табл.8 Приложения) массовое соотношение шихта : растворитель менялось от 1 : 1 до 1 : 1.5 для оптимизации выхода ожидаемого продукта, и окончательно составило 1 : 1.2 при максимальной температуре в тигле 900°C . Время опыта здесь влияет лишь на размер кристаллов. Надо отметить, что типичный эксперимент длится две недели, а самый продолжительный месяц. При этом разница состояла лишь в скоростях понижения температуры. Естественно, в последнем случае кристаллы были крупнее, но в целом соотношение $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ – побочные фазы оставалось неизменным.

На основе проведенных экспериментов оптимизированы условия кристаллизации стронциевого купратобората. Из раствора в расплаве получены кристаллы, пригодные для изучения их свойств (рис.4.8). В основном они образуются

на поверхности расплава в центре тигля (рис.4.9). Поскольку в тигле площадь «зеркала» расплава невелика, то дальнейшие опыты проводились в печах большего размера, позволяющих размещать в них платиновые чашки диаметром 70 мм. Максимальный размер пластинок в этом случае достигал 7 мм. Интенсивность их окраски определяется толщиной образца и меняется от прозрачного темно-синего до практически черного.

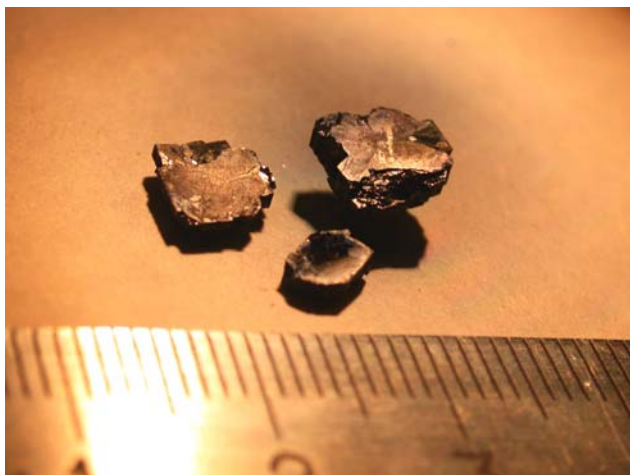


Рис.4.8. Общий вид кристаллов SrCu₂(BO₃)₂ (№ 1561).

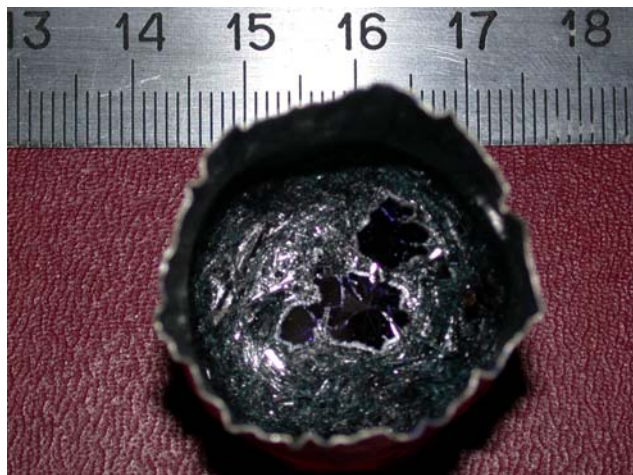


Рис.4.9. Кристаллы SrCu₂(BO₃)₂ на поверхности застывшего расплава (№ 1561).

Таким образом, из раствора в расплаве выращены кристаллы SrCu₂(BO₃)₂, наиболее характерная форма которых показана на рис.4.10. По размерам они сопоставимы с монодоменными блоками, полученными авторами работы [1], но представленные здесь технологические приемы существенно проще и воспроизводимее. В представленных результатах рентгенофазового анализа (табл. 9 Приложения) теоретический спектр полученных кристаллов рассчитан нами на основе данных из работы [2], поскольку в порошковой базе ICDD это соединение отсутствует.

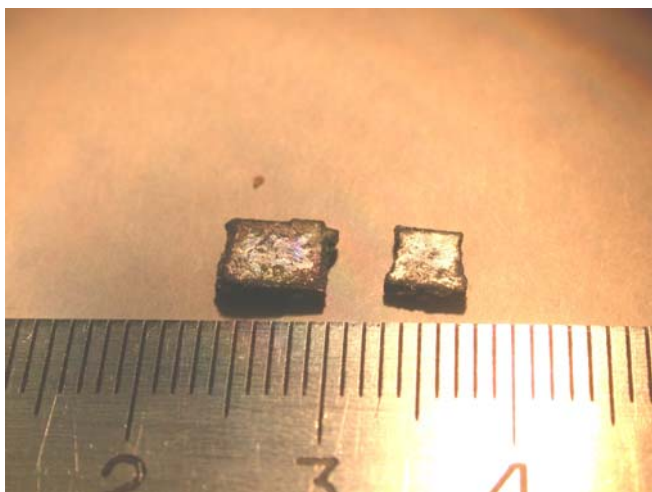


Рис.4.10. Ограниченные кристаллы SrCu₂(BO₃)₂ (№ 1602).

Небольшой дефицит стронция в отдельных образцах (табл.4.1) вероятнее всего, связан с особенностями роста кристалла при расслоении раствора-расплава.

Таблица 4.1. Данные микрозондового анализа кристаллов $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$.

№ точки	Содержание оксидов, мас. %			Соотношение Cu/Sr, ат. %
	CuO	SrO	B ₂ O ₃	
001t1	45.23	31.61	23.16	1.86
001t2	45.51	30.93	23.55	1.92
001t3	45.24	30.33	24.43	1.94
002t1	44.81	32.27	22.92	1.81
003t1	43.08	29.10	27.82	1.81
003t4	43.34	29.60	27.06	1.91
004b01	44.41	29.46	26.13	1.96
004t2	45.17	30.18	24.65	1.95

Морфология кристаллов $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$

По результатам оптической гониометрии, габитус кристаллов тетрагонально-призматический (рис.4.11).

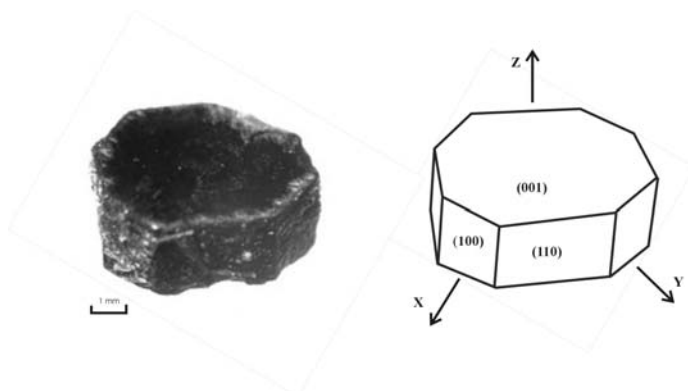


Рис.4.11. Огранка кристалла $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$.

Их уплощенно-таблитчатый облик определяется степенью развития основных простых форм: $\{001\} > \{110\} > \{100\}$. Кроме типичного вида кристаллов (рис.4.12), у стенок тигля в условиях интенсивного теплоотвода отмечены скелетные индивиды $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ (рис.4.13). Согласно [3], такое явление может быть вызвано градиентом пересыщения вдоль грани, в данном случае (100), а появление «прогиба» в центре ведет к дальнейшему ухудшению питания этого участка и еще большему «отставанию» его роста от прилегающих к вершинам участков, из-за чего в некоторых случаях возможно образование подобных форм.

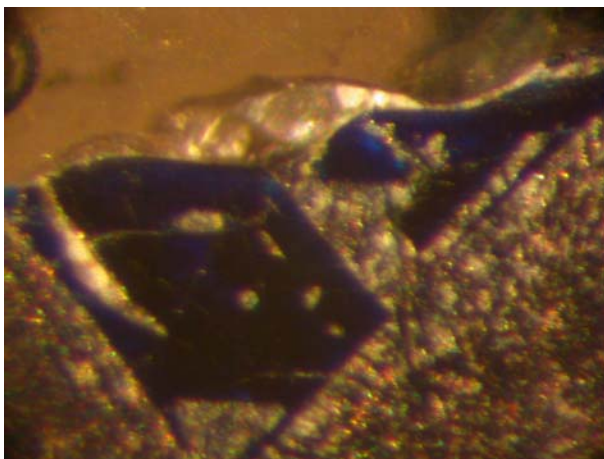


Рис.4.12. Пластинчатые кристаллы $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$. Ув.х12.5.

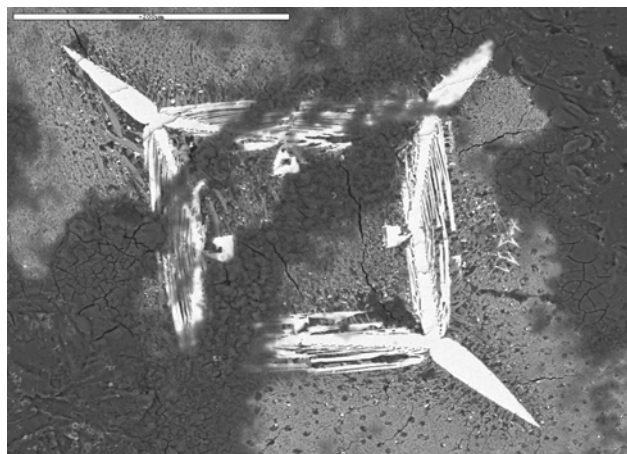
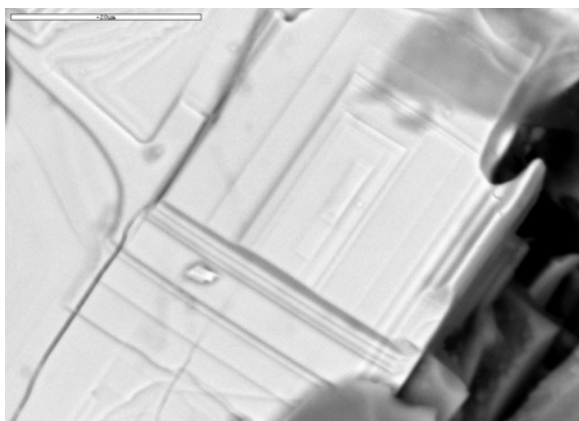
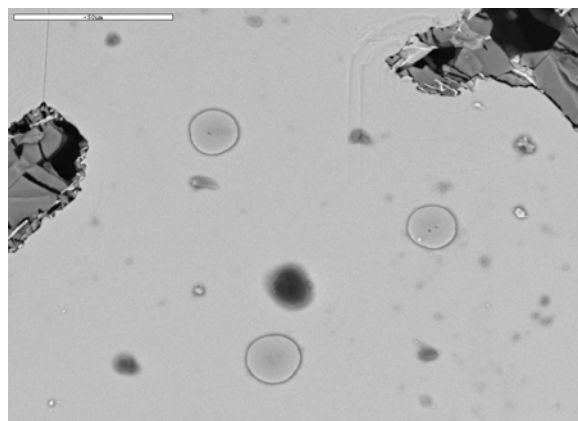


Рис.4.13. Кристалл $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$, полученный в условиях неодинакового пересыщения вдоль грани.

Под больших увеличений под оптическим микроскопом на поверхностях граней монокристаллов $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ просматривается штриховка и застеклованные капли расплава (рис.4.14 а,б).



а

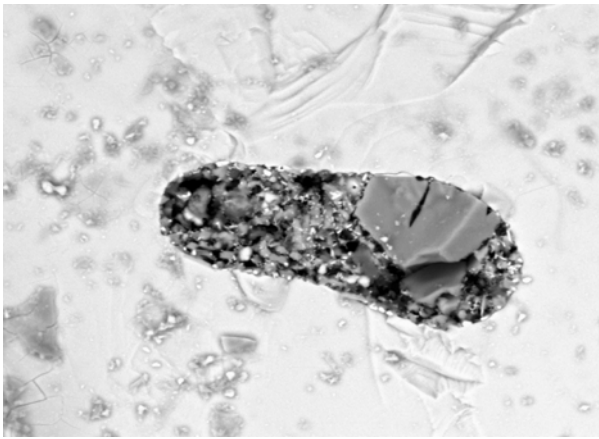


б

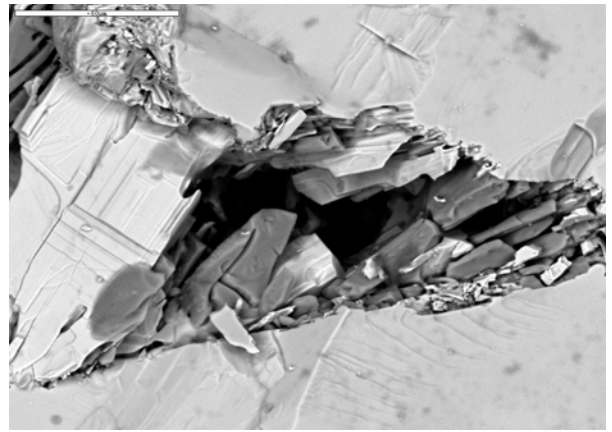
Рис.4.14. Монокристалл $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$. а - штриховка на гранях; б - мелкие капли расплава на поверхности грани (001).

Кроме того, на них наблюдаются микроскопические полости и трещины, внутри которых образуется неидентифицируемая кристаллическая фаза серого цвета (рис.4.15 а,б), всегда сопутствующая купратоборату.

Нерастворимый в воде остаток (после промывки водой закристаллизованного материала) состоит из кристаллов $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ и неидентифицируемой из-за недостатка вещества фазы и отсутствия сведений для подобного соединения в базах структурных данных, несмотря на качественно известный его состав - (Na-Sr-O) (рис.4.16 а, б).

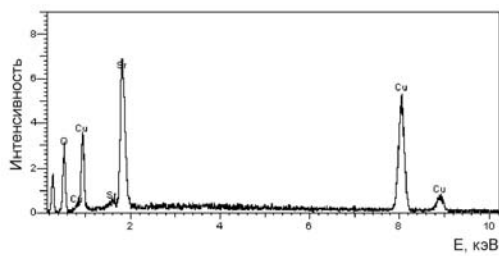


а

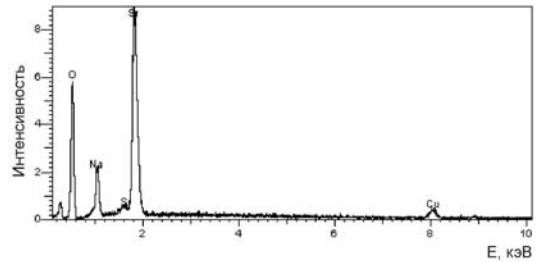


б

Рис.4.15. Монокристалл $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$. а - пустоты; б - трещины, заполненные фазой X.



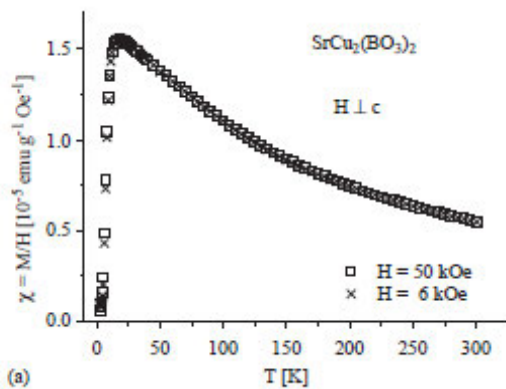
а



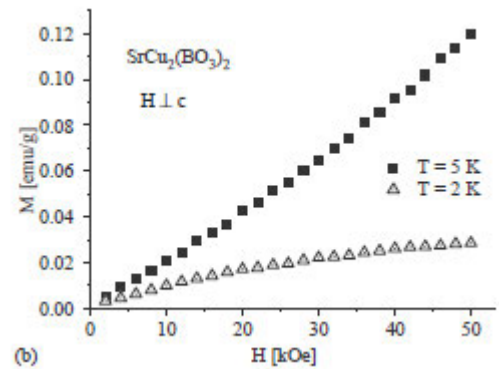
б

Рис.4.16. Энергодисперсионные спектры. а - стронциевый купратоборат; б - фаза X.

Измеренная температурная зависимость магнитной восприимчивости полученных кристаллов (рис.4.17), указывает на наличие спинового синглета, который отделяется от возбужденных триплетных состояний спиновой щелью.



(а)



(б)

Рис.4.17. Температурная зависимость магнитной восприимчивости для $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$. а - кривые восприимчивости, соответствующие теоретическим данным для модели с димерами; б - намагниченность образцов при 2 и 5К.

Особенности комплексообразования в системе Na-Sr-Cu-B-O

Сопоставление результатов проведенных экспериментов со структурами кристаллизующихся веществ позволяет представить схему комплексообразования в исследуемой системе. В некоторых случаях из-за чрезвычайно высокой вязкости растворителя – тетрабората натрия, боро-кислородные комплексы в котором представляют собой трехмерный каркас из тетраэдров BO_4 и треугольников BO_3 [4] (рис.4.18 а), как и следовало ожидать, не была достигнута полная гомогенизация расплава. Поэтому в основной стекловидной фазе оказались очень небольшие концентрации меди и стронция, позволившие, тем не менее, сформировать структурные фрагменты, характерные для $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$ (рис.4.18 б). Существенно, что в обоих случаях В-О комплексы образуются из треугольников. Следовательно, BO_4 -тетраэдры в таком стекле неустойчивы. Корка на поверхности расплава состоит в основном из натриевого бората $\text{NaB}_8\text{O}_{13}$ (рис.4.18 в). Это может свидетельствовать о том, что Cu и Sr диффундируют вглубь расплава, однако их концентрация, по-видимому, недостаточно высока, чтобы получить кристаллы боратов или купратоборатов до момента застекловывания расплава. Промежуточный, скрытокристаллический слой содержит в основном бораты натрия - каркасные $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (см. рис.4.18 а) и $\text{Na}_2\text{B}_6\text{O}_{10}$ (рис.4.18 г), а также кольцевой NaBO_2 (рис.4.18 д). Скорее всего, именно в этом слое происходит преобразование BO_4 -тетраэдров в BO_3 -треугольники.

В случае более разбавленных растворов-расплавов достаточно перспективным растворителем может быть и борат лития, поскольку его структура содержит изолированные кольца из треугольников BO_3 , для образования которых требуется энергия только на разрыв метаборатного кольца, а не на перестройку всего каркаса и изменение координации бора, как при использовании тетрабората натрия. В целом, можно полагать, что перспективными растворителями для получения купратоборатов являются бораты щелочных элементов, содержащие цепочки из BO_3 -треугольников, которые относительно легко разрушаются при плавлении.

Таким образом, на основе экспериментов по синтезу купратоборатов и анализа структурных и кристаллохимических особенностей полученных соединений показано, что наиболее приемлемыми растворителями для их раствор-расплавной кристаллизации являются $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ и метабораты щелочных элементов.

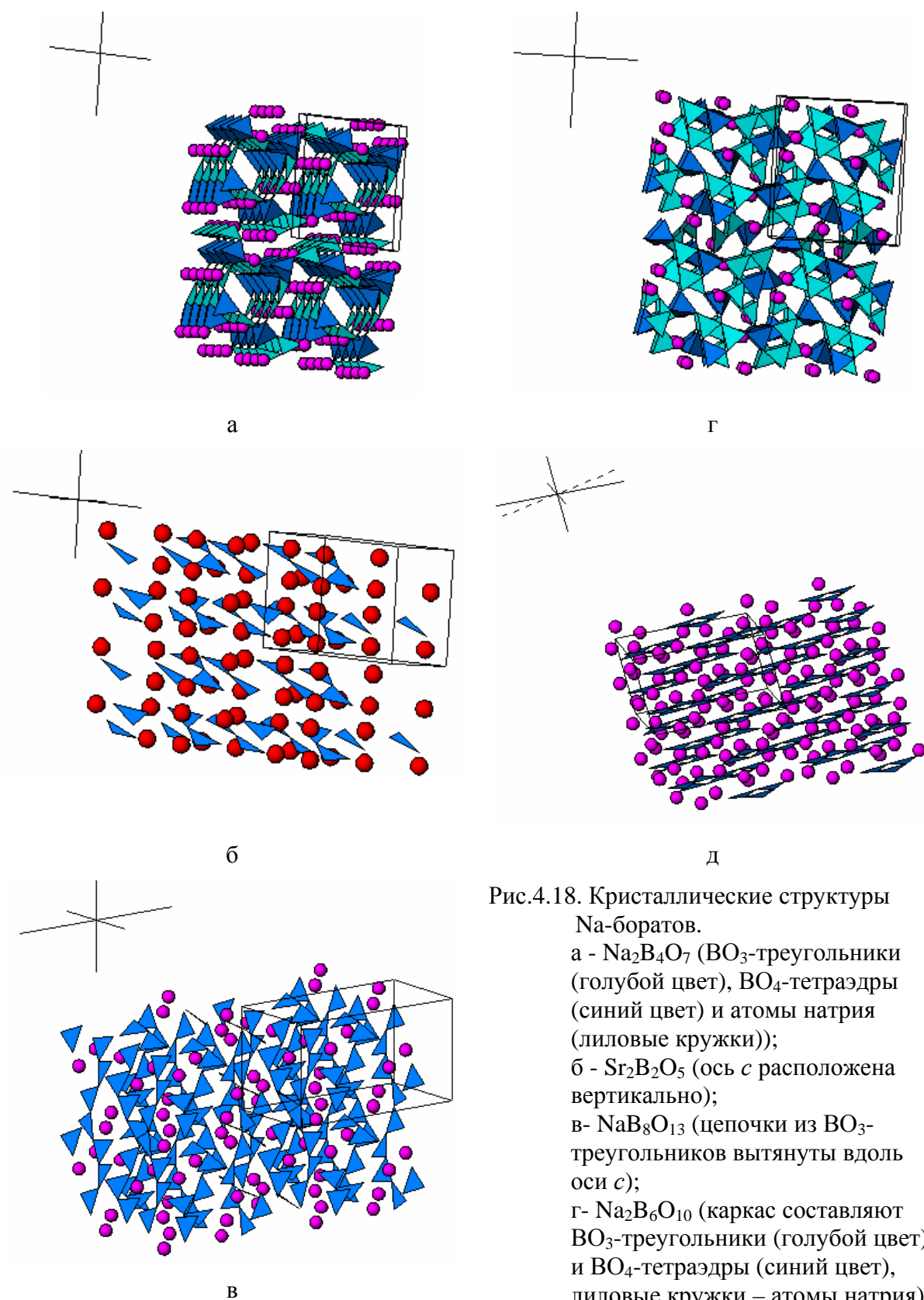


Рис.4.18. Кристаллические структуры Na-боратов.

а - $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (BO_3 -треугольники (голубой цвет), BO_4 -тетраэдры (синий цвет) и атомы натрия (лиловые кружки));
 б - $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$ (ось c расположена вертикально);
 в- $\text{NaB}_8\text{O}_{13}$ (цепочки из BO_3 -треугольников вытянуты вдоль оси c);
 г- $\text{Na}_2\text{B}_6\text{O}_{10}$ (каркас составляют BO_3 -треугольники (голубой цвет) и BO_4 -тетраэдры (синий цвет), лиловые кружки – атомы натрия);
 д- NaBO_2 (плоскости колец из 3-х BO_3 -треугольников соответствуют проекции (ab) структуры).

4.2. КАЛЬЦИЕВЫЕ ВАНАДАТЫ

Фазовые соотношения в системе CaO-V₂O₃-VO₂-V₂O₅

Кристаллы CaV₃O₇ или CaV₄O₉ выращивались раствор-расплавным методом с предварительным синтезом шихты.

Шихта синтезировалась из оксидов кальция и ванадия VO₂ (V⁴⁺) или из CaO и смеси V₂O₃ (V³⁺) и V₂O₅ (V⁵⁺) в интервале температур 700-900°C при давлениях кислорода, показанных на рис.4.19. Выход ванадатов CaV₃O₇ или CaV₄O₉ составлял около 70%, сопутствующими фазами были Ca₂V₂O₇ и VO₂.

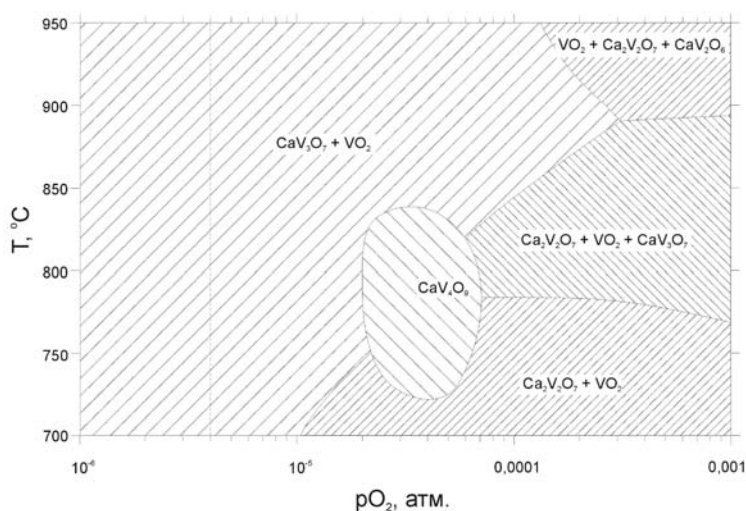


Рис.4.19. Т-рO₂ - диаграмма стабильности Ca-V оксидных керамик.

Установлено, что во всех случаях в синтезированной керамике присутствуют побочные фазы Ca₂V₂O₇ и VO₂ (рис.4.20).

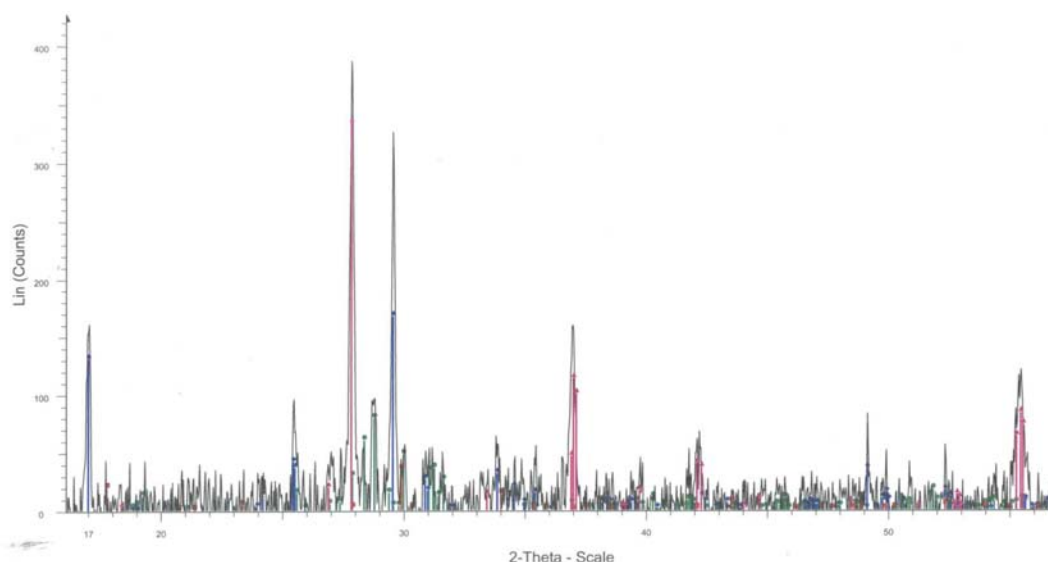


Рис.4.20. Результаты предварительного синтеза керамических образцов ванадатов.

Разным цветом обозначены пики относящие к: Ca₂V₂O₇ – зеленый; CaV₃O₇ - синий; VO₂ – бордовый; CaV₄O₉ – красный

При многократном повторении циклов синтеза содержание таких фаз уменьшается, хотя полностью избавиться от них не удавалось. В этой связи использовалась химическая обработка измельченной керамики в 50%-м растворе NaOH при 70-80°C и интенсивном перемешивании в течение 2-х часов [5]. При превышении этого времени уже начинает разлагаться и CaV_4O_9 . Рентгеновские исследования показали, что $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ растворяется в щелочах полностью за 5-10 минут, в результате чего основной пик VO_2 на дифрактограмме расщепляется и к концу реакции смещается на несколько десятых долей Θ в сторону меньших углов, скорее всего, в связи с нарушением стехиометрии по кислороду (рис.4.21).

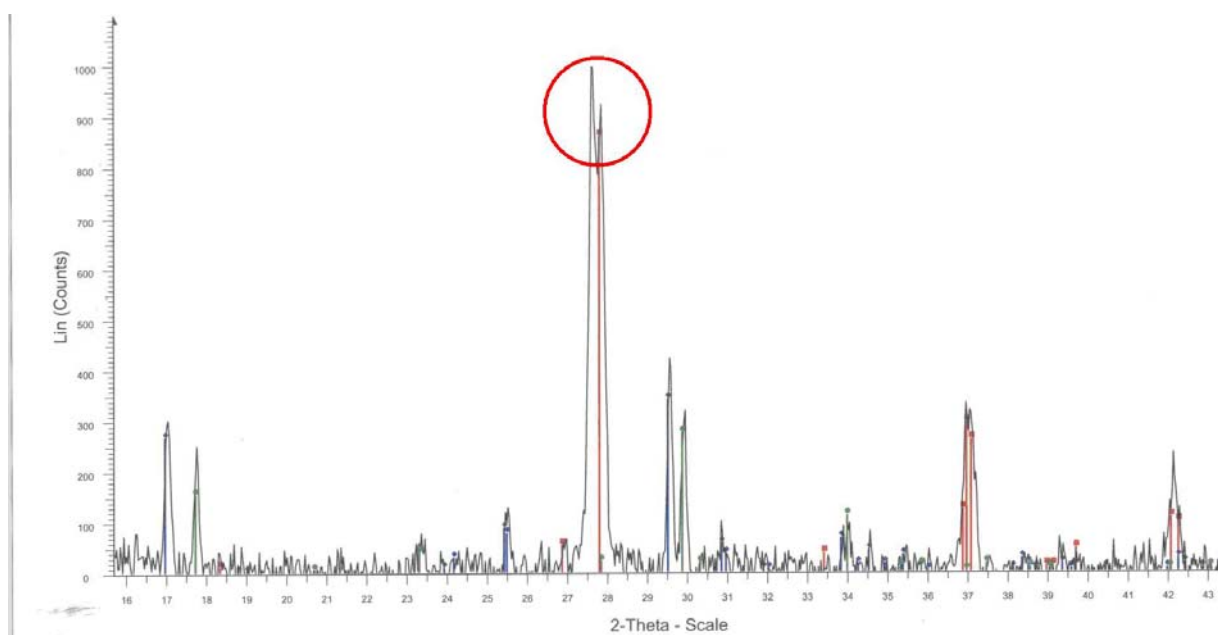


Рис.4.21. Раздвоение основного пика VO_2 после воздействия на образец щелочью. Разным цветом обозначены пики, относящие к CaV_3O_7 (синий), VO_2 (красный) и CaV_4O_9 (зеленый).

После добавления CaO к обработанным щелочью фазам и очередного термоциклирования остаются лишь CaV_3O_7 и CaV_4O_9 . Далее, для получения номинально чистого CaV_4O_9 можно повторно воздействовать щелочью на синтезированную керамику при аналогичных условиях для полного растворения CaV_3O_7 (рис.4.22). Другой путь – увеличение числа термоциклирований с промежуточной гомогенизацией керамики. CaV_3O_7 при соответствующих температуре и давлении кислорода трансформируется в CaV_4O_9 , однако существует вероятность повторного образования «паразитной» фазы CaV_2O_7 (рис.4.23).

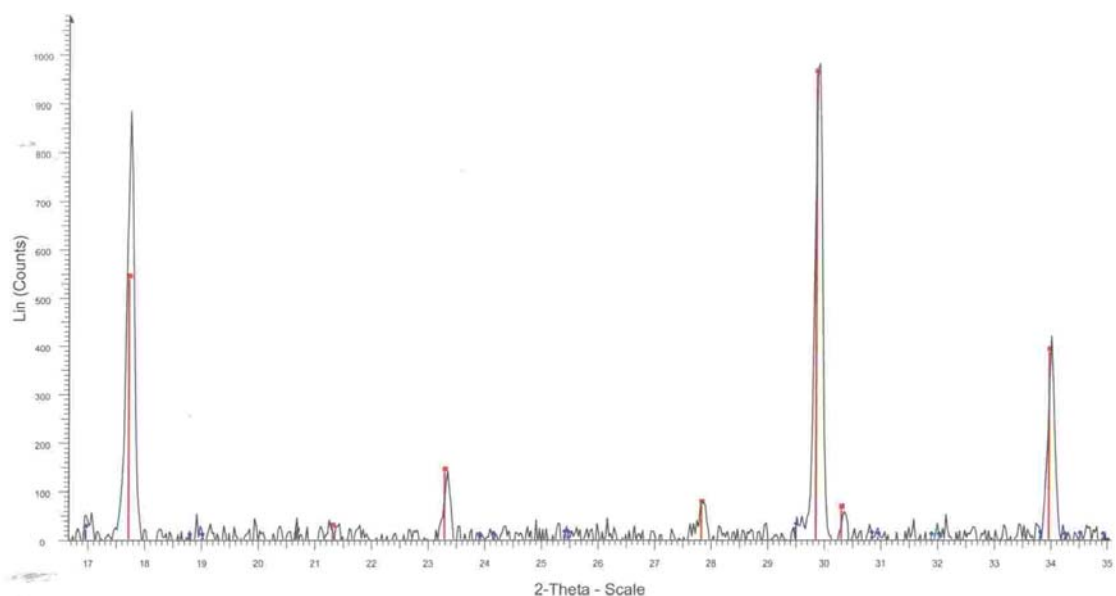


Рис.4.22. Дифрактограмма «очищенного» CaV_4O_9 . Разными цветами обозначены пики, относящиеся к CaV_3O_7 (синий) и CaV_4O_9 (красный).

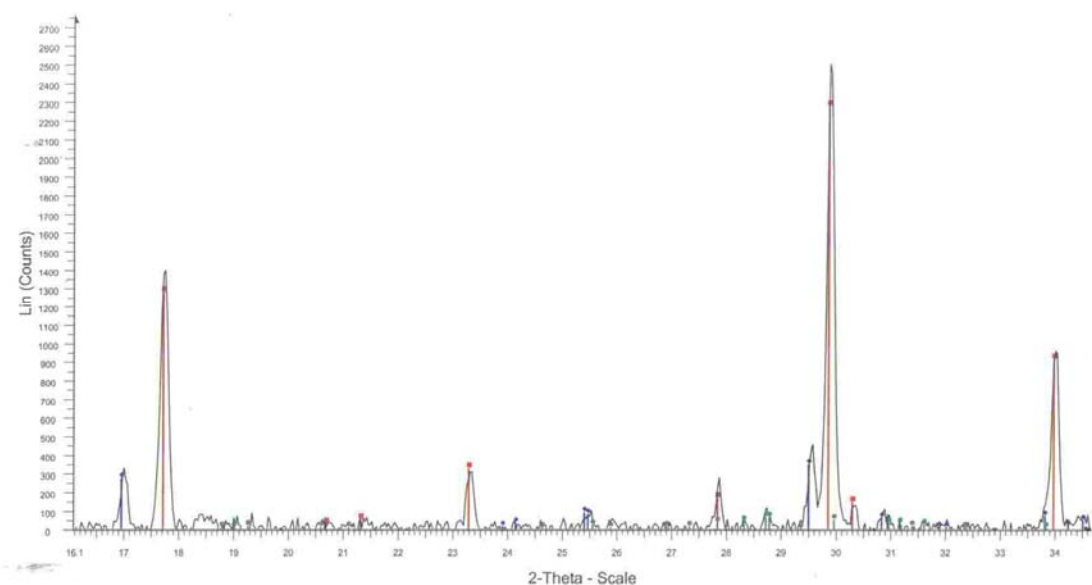


Рис.4.23. Дифрактограмма образца CaV_4O_9 (красный) с примесями CaV_3O_7 (синий) и CaV_2O_7 (зеленый).

При получении монокристаллов концентрация CaV_3O_7 и CaV_4O_9 в исходных растворах-расплавах и температура кристаллизации соответствовали тем же параметрам, что и при синтезе керамик. Для синтеза монокристаллов в качестве растворителя использовался $\text{Na}_{1-x}\text{Ca}_x\text{V}_2\text{O}_5$, который, в отличие от собственно NaV_2O_5 , не разрушал предварительно приготовленную керамику.

На рис.4.24 показаны области, в которых возможно выращивание монокристаллов CaV_3O_7 и CaV_4O_9 из раствора в расплаве $\text{Na}_{1-x}\text{Ca}_x\text{V}_2\text{O}_5$ при равном массовом соотношении кристаллизующее вещество-растворитель.

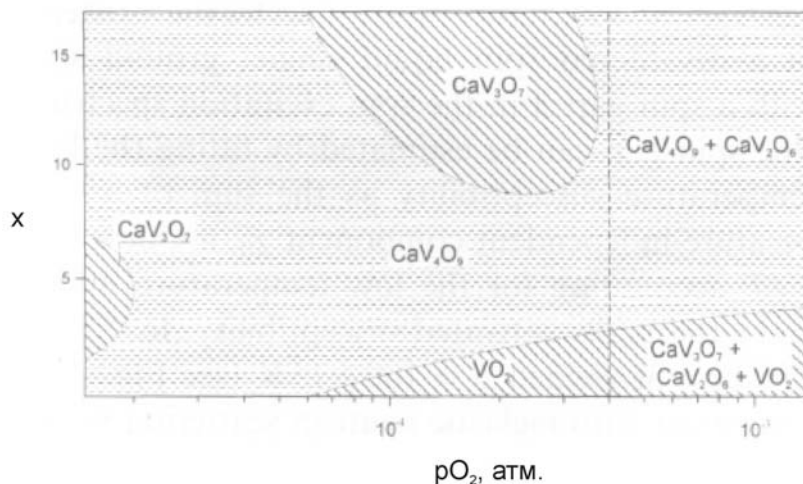


Рис.4.24. Диаграмма стабильности фаз в системе CaV_3O_7 - CaV_4O_9 - $\text{Na}_{1-x}\text{Ca}_x\text{V}_2\text{O}_5$ в координатах x - $p\text{O}_2$ при 800°C .

Выращивание монокристаллов CaV_3O_7 и CaV_4O_9 осуществлялось в изотермических условиях при 900°C . При этом таблетки из смеси растворителя и кристаллообразующего компонента, насколько можно определить визуально, сохраняли свою форму и после окончания опыта. По всей видимости, механизм образования кристаллов кальциевых ванадатов в данном случае можно объяснить рекристаллизацией керамики, при которой из мелких кристалликов формируются более крупные индивиды, что ведет к уменьшению суммарной поверхностной энергии системы и является движущей силой процесса. Это явление получило название коалесценции [3].

Цвет полученных кристаллов меняется от практически черного для толстых пластинок до прозрачного бутылочно-зеленого, хорошо различаемого на тонких чешуйках и изломах. Образцы обладают совершенной спайностью по (001) (рис.4.25). При небольших увеличениях отчетливо видны следы «пузырей», связанных с захватом растущим кристаллом газовых включений углекислоты как результат термического разложения карбоната натрия (рис.4.26).

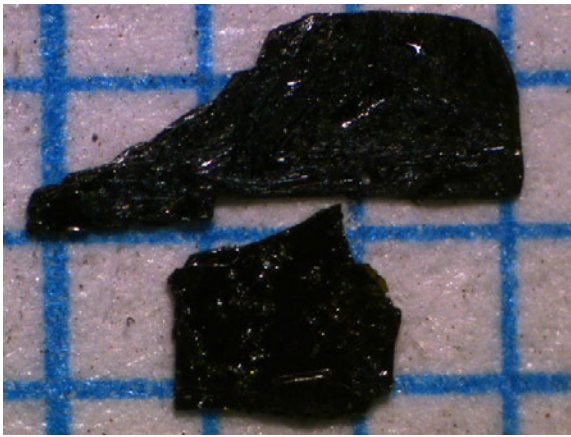


Рис.4.25. Кристаллы CaV_4O_9 (масштаб 1мм).

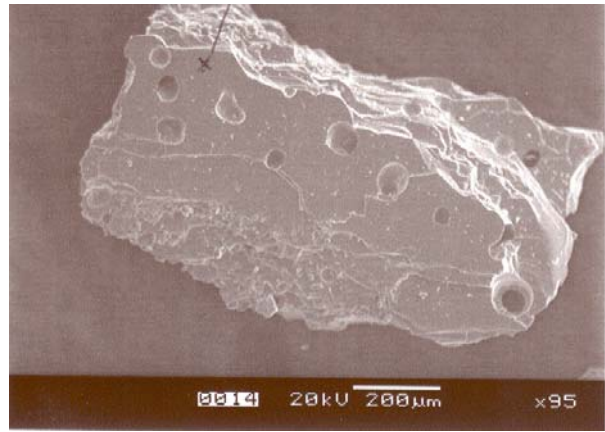


Рис.4.26. Следы газовых включений в монокристалле CaV_4O_9 .

Магнитная восприимчивость и намагниченность монокристаллов (рис.4.27) в целом не отличается от соответствующих характеристик керамического материала [6], однако результаты измерений выявили анизотропию магнитной восприимчивости при различной ориентации кристалла в магнитном поле.

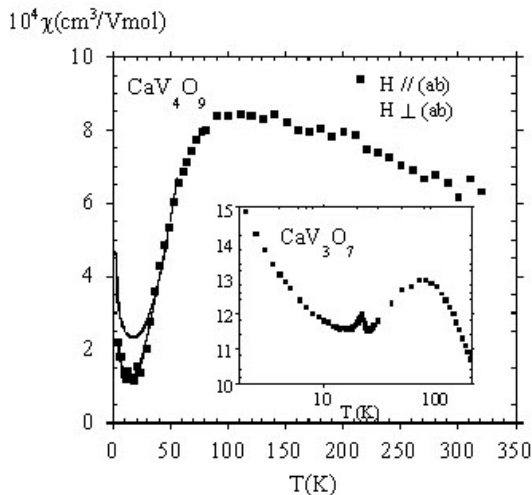


Рис.4.27. Магнитная восприимчивость керамических образцов и монокристаллов с разной ориентацией по отношению к магнитному полю.

4.3. МЕТАГЕРМАНАТ МЕДИ*

В ходе экспериментов, условия которых приведены в табл.10 Приложения, получены монокристаллы CuGeO_3 игольчатого и пластинчатого габитуса размером от 2 до 6 мм. Большинство они прозрачны, хотя встречались индивиды с бурыми включениями непрореагировавшего CuO (рис.4.28-4.30). Цвет монокристаллов менялся и зависел как от концентрации примеси в шихте, так и от толщины кристаллического агрегата. Под сканирующим электронным микроскопом при значительном увеличении в ряде случаев наблюдалась слоистость (рис.4.31, 4.32).

*Здесь и далее используется термин метагерманат меди, исходя из кристаллохимических соображений, однако в большинстве литературных источников CuGeO_3 именуется купратом германия.

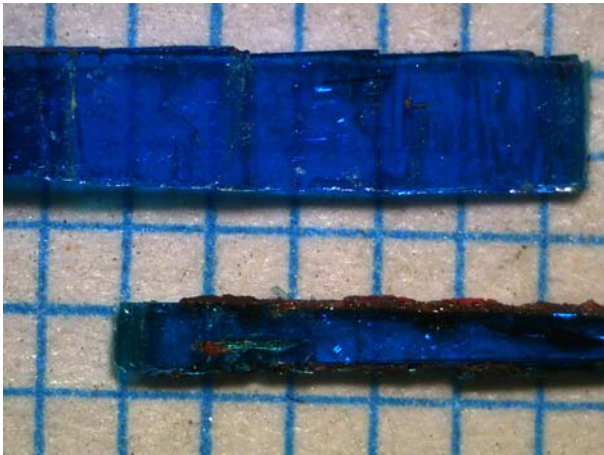


Рис.4.28. Кристаллы CuGeO_3 .

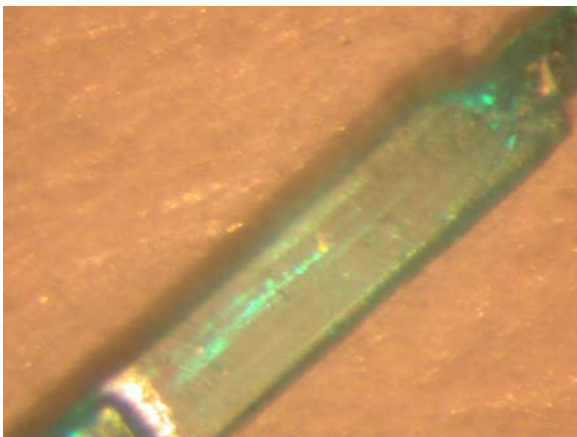


Рис.4.29. Прозрачный кристалл CuGeO_3 с 1% Fe, x50.

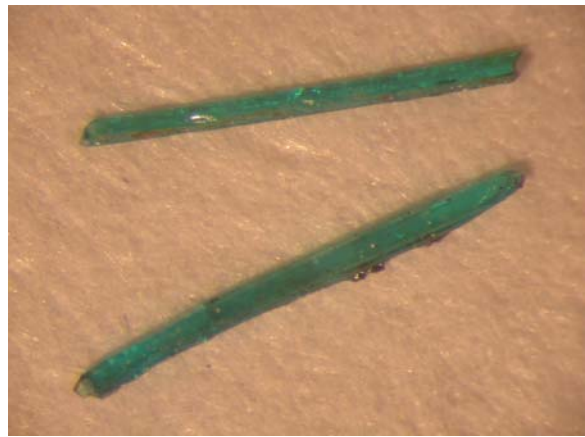


Рис.4.30. Кристалл CuGeO_3 (2% Fe) с включениями CuO , x25.



Рис.4.31. Слоистый агрегат CuGeO_3 с 0.5% Fe, шкала 200мкм.

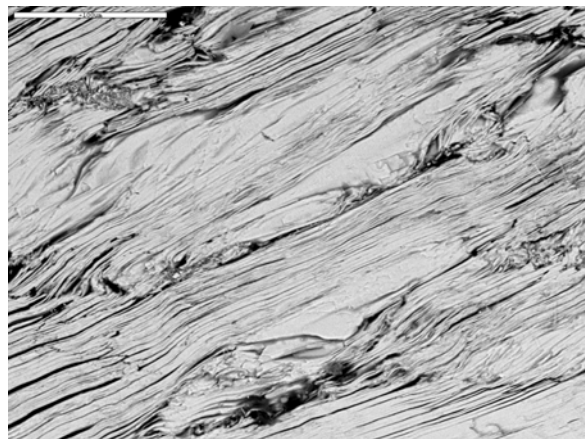


Рис.4.32. Пластинчатые сростки CuGeO_3 с 1% Fe, шкала 100мкм.

Как следует из результатов рентгенофазового анализа (табл.11 Приложения), явных систематических изменений в спектрах монокристаллов не наблюдается.

Небольшие отклонения в интенсивностях основных пиков могут свидетельствовать об изменении параметров ячейки из-за вхождения чужеродного катиона - Fe.

Тем не менее, микрондовым анализом примесь железа, даже при максимальной ее концентрации в исходной шихте в кристаллах не зафиксирована (рис.4.33). Можно полагать, что она находится за пределами пороговой чувствительности прибора, которая составляет ~ 0,2%. По этой же причине практически нет изменений на рентгеновских спектрах образцов с разными концентрацией примеси.

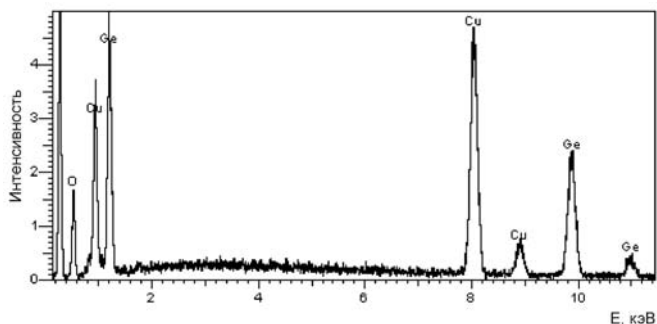


Рис.4.33. Состав образца с содержанием железа 2% в шихте.

По результатам ЭПР спектр резонансного магнитопоглощения у $\text{CuGeO}_3:\text{Fe}$ во всем исследованном диапазоне температур 4.3–20 К представлен единственной модой (рис.4.34, 4.35). Анализ формы линий поглощения показал, что для всех приведенных температур она может быть описана функцией Лоренца (рис.4.36).

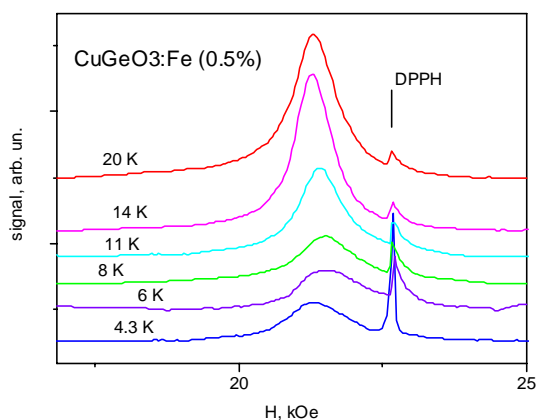


Рис.4.34. Спектр резонансного магнитопоглощения у CuGeO_3 с 0,5% Fe в диапазоне температур 4.3–20 К.

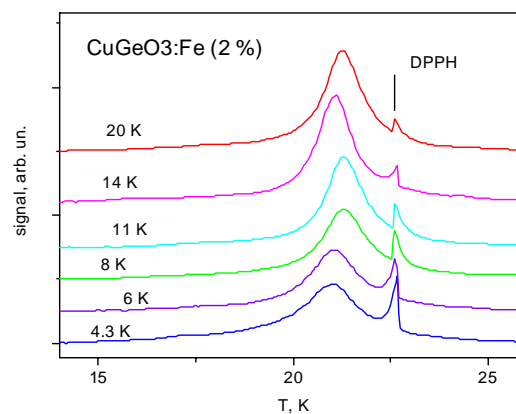


Рис.4.35. Спектр резонансного магнитопоглощения у CuGeO_3 с 2% Fe в диапазоне температур 4.3–20 К.

Из условия наилучшей аппроксимации экспериментальных данных лоренцевской кривой рассчитаны температурные зависимости интегральной

интенсивности, которая пропорциональна магнитной восприимчивости (рис.4.37). Данные ЭПР исследований свидетельствуют об изменении магнитных свойств метагерманата меди, что скорее всего связано с вхождением примеси Fe в медь-кислородные цепочки. В случае легирования Fe (рис.4.37) видно, что температура перехода в сверхпроводящее состояние существенно не меняется, но при этом наблюдается разрушение спин-пайерлсовского состояния, о чем свидетельствует менее резкое падение магнитной восприимчивости ниже T_{SP} (рис.4.37).

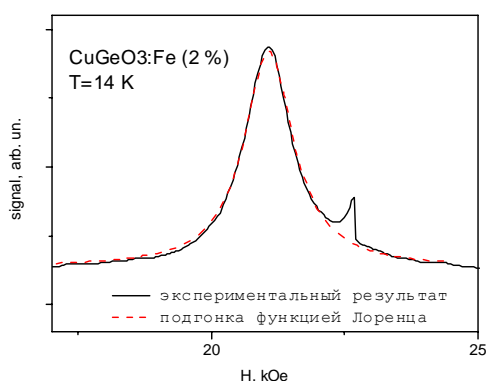


Рис.36. Спектр резонансного магнитопоглощения у CuGeO_3 с 2 % Fe, аппроксимированный функцией Лоренца.

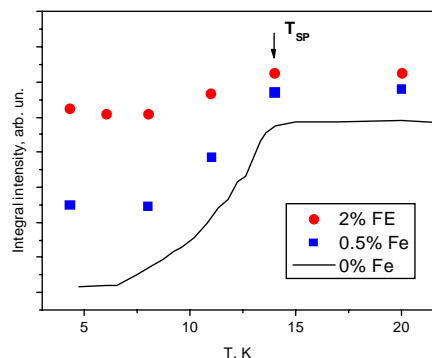


Рис.37. Температурная зависимость интегральной интенсивности спектра ЭПР поглощения CuGeO_3 с 0.5% Fe, 2% Fe и беспримесный образец.

Сравнительный анализ температурных зависимостей интенсивности линии ЭПР образцов CuGeO_3 с 2% Fe, синтезированных в разных экспериментах, показывает разницу в концентрации примесей в исследуемых образцах, что может быть вызвано незначительными различиями в условиях синтеза (рис.4.38). На рисунке 39 видно, что в одном из синтезированных образцов наблюдается монотонный рост интенсивности при понижении температуры, в то время как в другом (рис.4.38) имеет место излом при $T \approx 13\text{K}$ и дальнейшее падение интенсивности в $\sim 1,2$ раза. При введении примеси Fe линия ЭПР становится существенно шире, причиной чего может являться рост концентрации дефектов в цепочках Cu^{2+} (рис.4.39).

Существенного различия в ширине линии для концентраций 0.5% и 2% не наблюдается. Ширина линии обсуждаемых образцов соответствует ширине линии синтезированных ранее образцов (рис.4.40), но наблюдается незначительное отличие в температурных зависимостях (рис.4.41).

Таким образом, результаты ЭПР исследований показывают, что при легировании метагерманата меди железом наблюдается изменение его магнитных свойств с повышением концентрации примеси железа в шихте, что, возможно, связано с вхождением примеси железа в структуру. Обнаружено, что повышение концентрации Fe приводит к разрушению спин-пайерлсовского состояния при незначительном изменении температуры фазового перехода.

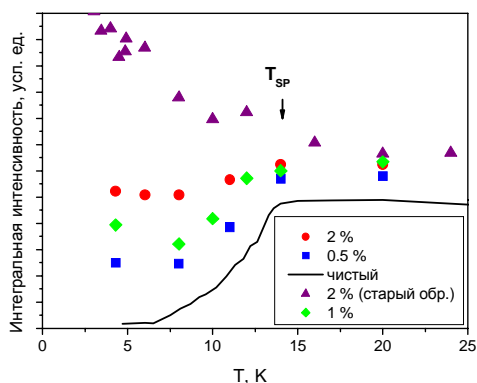


Рис.4.38. Температурная зависимость интегральной интенсивности спектра ЭПР-поглощения CuGeO_3 в разных образцах с 2% Fe.

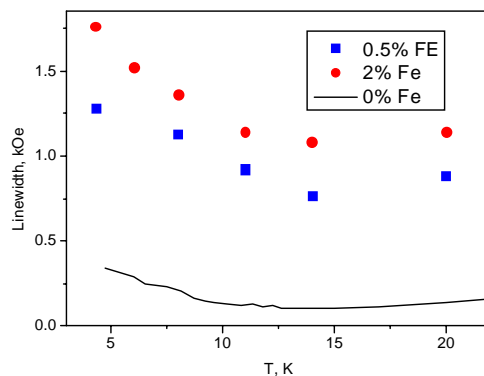


Рис.4.39. Температурная зависимость ширины линии спектра ЭПР-поглощения CuGeO_3 с 0.5% Fe, 2% Fe и беспримесный образец.

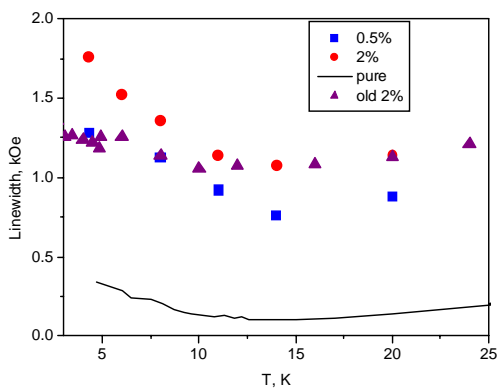


Рис.4.40. Температурная зависимость ширины линии спектра ЭПР-поглощения CuGeO_3 в сравнении с ранее синтезированным образцом с 2% Fe.

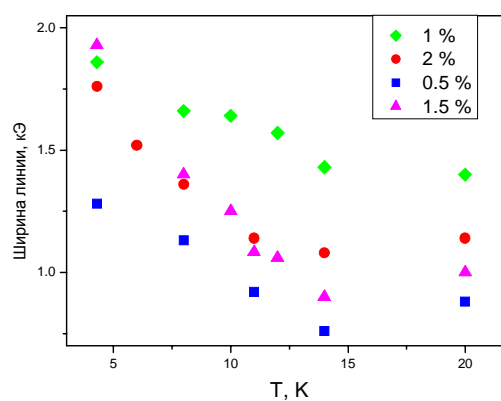


Рис.4.41. Температурная зависимость ширины линии спектра ЭПР-поглощения CuGeO_3 для разных концентраций

4.4. КАЛИЙ-ТИТАНИЛ-ФОСФАТ

Кристаллы KTiOPO_4 (КТР) выращивались из раствора в расплаве $\text{K}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$, к которому добавлялись минерализаторы K_2SO_4 , Li_2SO_4 и Na_2SO_4 в соотношениях растворитель:минерализатор = 4:1, 6:1 и 8:1, а также примеси ряда химических элементов, главным образом переходных (табл.12 Приложения).

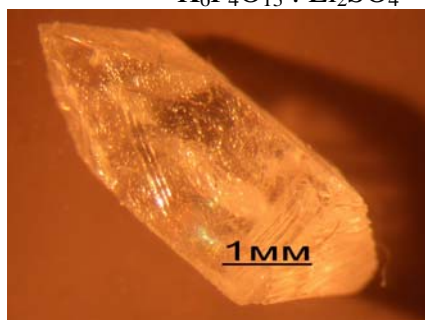
Во всех опытах с минерализаторами закристаллизовавшаяся масса голубого или зелено-голубого цвета различной интенсивности (рис.4.42, 4.43) хорошо растворима в воде (несколько хуже в случае K_2SO_4), в результате чего кристаллы КТР легко от нее освобождаются и хорошо идентифицируются визуально (рис.4.44), что подтверждается и рентгенофазовым анализом (табл.13 Приложения).



Рис.4.42. Кристаллы КТР;
 $\text{K}_6\text{P}_4\text{O}_{13} : \text{Li}_2\text{SO}_4 = 4 : 1$. Ув.х2.



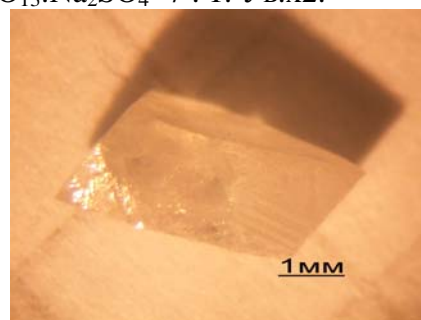
Рис.4.43. Кристаллы КТР;
 $\text{K}_6\text{P}_4\text{O}_{13} : \text{Na}_2\text{SO}_4 = 7 : 1$. Ув.х2.



а



б



в



г



д



е



Рис.4.44. Кристаллы КТР, полученные в присутствии различных минерализаторов:

- а - $K_6P_4O_{13} : K_2SO_4 = 4 : 1$; г - $K_6P_4O_{13} : Na_2SO_4 = 6 : 1$; ж - $K_6P_4O_{13} : Li_2SO_4 = 6 : 1$;
 б - $K_6P_4O_{13} : Li_2SO_4 = 4 : 1$; д - $K_6P_4O_{13} : K_2SO_4 = 6 : 1$; з - $K_6P_4O_{13} : Na_2SO_4 = 8 : 1$;
 в - $K_6P_4O_{13} : Na_2SO_4 = 5 : 1$; е - $K_6P_4O_{13} : Li_2SO_4 = 6 : 1$; и - $K_6P_4O_{13} : Li_2SO_4 = 8 : 1$.

По данным микрозондового анализа, только примесь Cr имеет достоверно значимую величину в химической формуле $K_{1.00}Ti_{0.99}P_{1.00}Cr_{0.01}O_5$, в то время как остальные элементы-примеси фиксируются на уровне чувствительности метода (табл.4.2).

Таблица 4.2. Распределение примесей между исходным расплавом и кристаллами КТР, мас. %

(по данным микрозондового анализа).

Примесь	Шихта, мол.%.	Кристалл	Примесь	Шихта, мол.%.	Кристалл
V_2O_5	2	0.214	MoO_3	2	0.291
Cr_2O_3	2	0.544	BaO	2	0.361
NiO	2	0.085	Ce_2O_3	2	0.205
CoO	2	0.067	Er_2O_3	2	0.127
CuO	2	0.091	WO_3	2	0.327

Так как в рамках структурного типа КТР кристаллизуется большое число соединений с общей формулой $AM[XO_4]Z$, где в позиции M может находиться как Ti, так и Cr [7], то логично и в этом случае предположить вхождение Cr в позицию Ti. Гетеровалентный изоморфизм скорее всего можно объяснить кристаллохимическими особенностями (эффективный ионный радиус $r(Ti^{4+}) = 0.605\text{\AA}$, $r(Cr^{3+}) = 0.615\text{\AA}$), а также близкими значениями электроотрицательности (по шкале Л. Полинга $\chi(Ti^{4+}) = 1,5$, $\chi(Cr^{3+}) = 1,6$).

При достаточно близких размерах ионных радиусов Ti и Cr TiO_6 -октаэдры деформированы сильнее по сравнению с CrO_6 -октаэдрами за счет уменьшения длины одной из связей Ti-O. К Ti^{4+} и Cr^{4+} по своим кристаллохимическим свойствам близок также и V^{4+} , но он, вероятно, в условиях эксперимента переходит в валентное состояние 5, либо 3, в силу чего ванадий не обнаружен в кристалле. Вхождение в

структуру КТР трехвалентных элементов возможно лишь при компенсации заряда в анионной подрешетке, например, введением в структуру фтора [7]. Что касается Ni, Co и Cu, то для них более характерна валентность 2, из-за чего скорее всего они тоже не являются структурными примесями, а крупные катионы Ba, Ce, Er и W не входят в структуру по геометрическим причинам.

У кристаллов, полученных из растворов-расплавов с легирующими примесями переходных элементов, зачастую наблюдалась окраска различной интенсивности (рис.4.45).

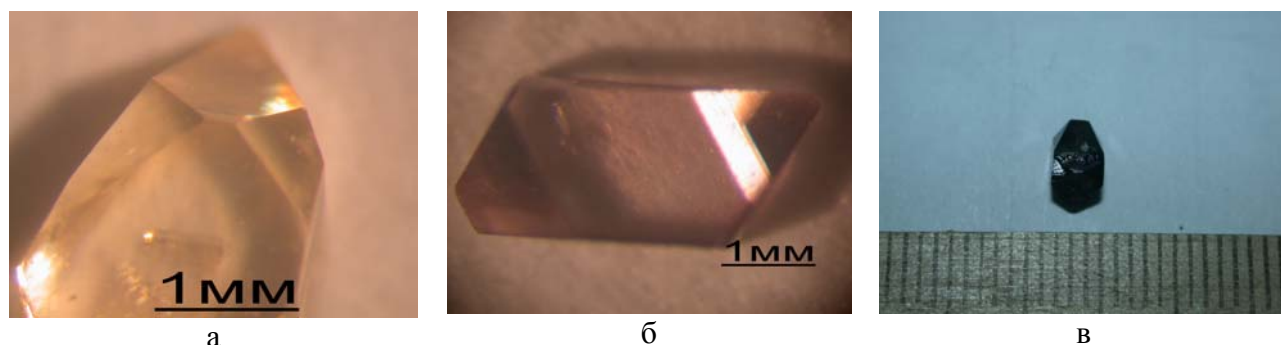


Рис.4.45. Монокристаллы КТР, выращенные из расплавов с примесями. а - Ni; б – Mo; в - Cr.

После статистической обработки гониометрических измерений кристаллов КТР, синтезированных с использованием Li_2SO_4 , и их сопоставления с расчетами [8] (табл.4.3), в случае растворителя $\text{K}_6:\text{Li}_2\text{SO}_4 = 4:1$ выявлена не обнаруженная ранее у них грань (031).

Таблица 4.3. Сопоставление теоретических сферических координат с гониометрическими измерениями кристаллов КТР, полученных с добавлением минерализатора Li_2SO_4 .

(hkl)	Сферические координаты			
	$\varphi_{\text{теор}}$, град	$\varphi_{\text{эксп}}$, град	$\rho_{\text{теор}}$, град	$\rho_{\text{эксп}}$, град
(100)	90	90	90	90
(011)	0	0	58.84	59
(110)	26.53	~22*	90	90
(201)	90	90	58.80	59.60
(031)	0	0	78.60	78.60

Примечание. * очень плохое качество грани

Наблюдение подтверждено расчетом символов hkl по сферическим координатам, а также анализом ретикулярной плотности сеток узлов решетки их про-

странственной группы – $Pna2_1$. Анализ значимостей граней, согласно правилу Бравэ, с учетом элементов симметрии позволил однозначно определить символ грани, где $k + l = 2n$, так как это условие должно соблюдаться для граней с индексом $(0kl)$. Изучение угловых характеристик показало (рис.4.46), что в огранке участвуют простые формы $\{100\}$, $\{011\}$ и $\{201\}$, так как $\rho_{\text{теор}} = 58.84$ для (011) и $\rho_{\text{теор}} = 58.80$ для граней (201) (табл.4.3).

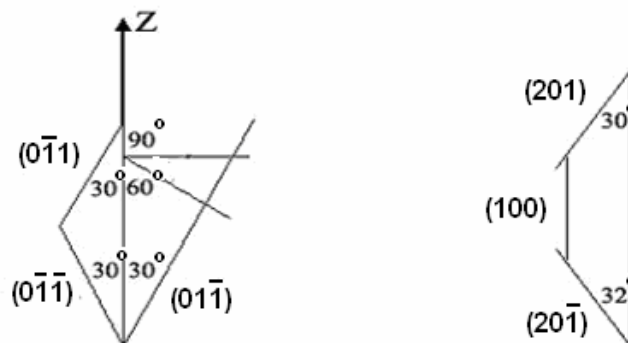


Рис.4.46. Углы между гранями кристаллов КТР.

В первой серии экспериментов (К6:М=4:1) хорошо развиты простые формы $\{100\}$, $\{201\}$, $\{011\}$. При этом, когда $M=Na_2SO_4$, лучше выражены простые формы $\{100\}$, и кристаллы чаще всего вытянуты вдоль $[101]$ (табл.4.4). Образцы, выращенные в присутствии K_2SO_4 , полностью повторяют морфологию предыдущих, тем не менее, иногда встречаются индивиды, уплощенные параллельно оси X. Литиевый минерализатор создает более представительную огранку кристаллов. Помимо упомянутых простых форм, возникают грани $\{110\}$, являющиеся их характерным признаком (табл.4.4).

Как видно из табл.4.4, при соотношении К6:М=6:1. где $M = Na_2SO_4$, у кристаллов КТР хорошо выражены грани $\{100\}$, $\{201\}$, $\{011\}$, причем приоритетность первых двух простых форм равновероятна. Из них реже встречаются $\{110\}$, которые тем меньше, чем сильнее развиты грани $\{100\}$. Иногда кристаллы удлинены по $[101]$. При использовании K_2SO_4 кристаллы отличаются ярко выраженной простой формой $\{110\}$ по сравнению с $\{100\}$. В случае Li_2SO_4 , как и в первом цикле опытов, облик их более разнообразен и характеризуется чаще всего гранями с индексами $\{201\}$ и $\{011\}$.

Таблица 4.4. Характерная форма кристаллов КТР, полученных при разном соотношении растворитель- минерализатор (К6:М) в растворе- расплаве.

К6 : М	Минерализатор – М		
	Na ₂ SO ₄	K ₂ SO ₄	Li ₂ SO ₄
4 : 1			
6 : 1			
8 : 1			

С уменьшением концентрации минерализатора (К6:М=8:1) у кристаллов, полученных с добавлением Na₂SO₄ в растворитель, хорошо развиты грани {201}, {100}, {011}, среди которых простая форма {201} предпочтительнее других. При этом площади всех граней практически одинаковы. При замене Na₂SO₄ на K₂SO₄, как и для опытов с Li₂SO₄ при К6:М=4:1, четко проявляются и грани {110}. В то же время, для К6:М=8:1, где М - Li₂SO₄, у кристаллов КТР представлена и ромбическая пирамида {111}. Это является их генетическим признаком, что объясняется присутствием ионов Li⁺ в кристаллизационной среде.

В экспериментах с Li₂SO₄, а также с Na₂SO₄, при К6:М=8:1 и близких условиях выращивания размеры кристаллов значительно больше, чем в других случаях, что, возможно, обусловлено специфическим влиянием ионов Li⁺ и Na⁺ на структуру раствора-расплава.

При легировании ионами переходных и некоторых других металлов обнаружено, что Сг входит в кристаллы КТР до 0.5 мас.%, а количество остальных элементов не превышает 0.2 мас.%. Эти примеси не оказывают существенного влияния на

морфологию кристаллов. В экспериментах с Co, Cu, Mo, Ba, W наиболее характерна огранка, представленная в таблице 4.4 в графе К6:М=8:1, М = Na₂SO₄, и для Cr, Ni, Ce, Er в графе К6:М=4:1, М=Li₂SO₄. В случае легирования ванадием у кристаллов помимо самых распространенных граней {100}, {201}, {011} наблюдаются также {111}.

Таким образом, наиболее характерными простыми формами у кристаллов КТР, полученных из раствора в расплаве K₆P₄O₁₃ с минерализаторами K₂SO₄, Li₂SO₄ и Na₂SO₄ и примесями V, Cr, Ni, Co, Cu, Mo, Ba, Ce, Er, W, являются {100}, {201}, {011}. Согласно [9], в концентрированных растворах скорость роста кристаллов КТР максимальна вдоль кристаллографической оси *c*, т.е. направления [001]. В разбавленных же растворах-расплавах в связи с дефицитом TiO₂ грани {201} и {011} становятся медленно растущими. С другой стороны, увеличение пересыщения ведет к более интенсивному росту граней {201} по сравнению с {011} и наоборот. Принимая во внимание эти факты, можно полагать, что Na₂SO₄ замедляет рост простой формы {201}, в то время как K₂SO₄ и Li₂SO₄ усиливают роль в растворе-расплаве молекулярных ионов (PO₄)³⁻. В итоге степень развития граней {011} уменьшается и появляется простая форма {110}.

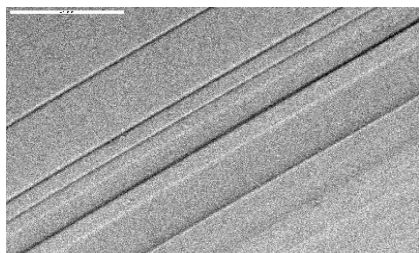
Следовательно, все перечисленные минерализаторы и примеси заметного влияния на скорость роста кристаллов КТР вдоль [100] не оказывают. В отдельных случаях наблюдаются грани {031} и {111}. Искажение кристаллов выражается в их вытягивании вдоль направления [101]. Обнаружено также, что K₂SO₄ инициирует появление простой формы {110}, а Li₂SO₄ увеличивает скорость роста вдоль [110] и благоприятствует кристаллизации КТР в целом.

На гранях кристаллов, полученных без минерализатора, обнаружены следующие элементы микроморфологии: на {100} слои роста и штриховка (рис.4.47 а); на {011} сектора роста, спирали роста, футляровидные образования с отрицательным направлением, что позволяет предположить о предпочтительном росте кристалла от периферии к центру; на {201} дендриты.

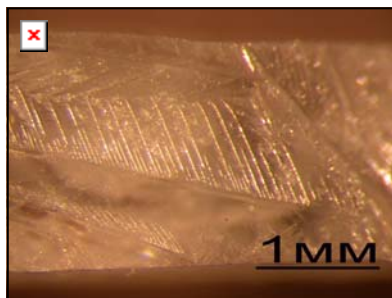
В циклах опытов с соотношением К6:М=4:1 и М = Na₂SO₄, K₂SO₄ и Li₂SO₄ наблюдаются дендриты (рис.4.47 б). Также получены кристаллы со спиралями роста на {011} (рис.4.47 в). В кристаллах, выращенных в присутствии минерализатора K₂SO₄, на гранях {100} в некоторых случаях наблюдается штриховка (рис.4.47 г).

В проведенных экспериментах с соотношением растворитель:минерализатор = 5:1, на гранях большинства кристаллов обнаружены дендриты, на гранях {011} четко выражены спирали роста. Некоторые кристаллы из опытов с добавлением

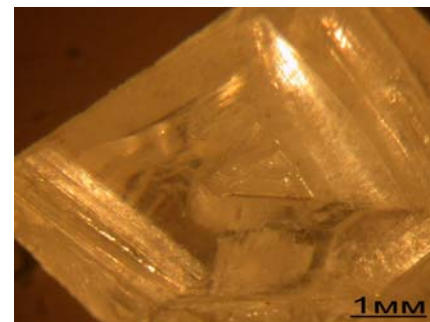
минерализатора Na_2SO_4 характеризуются наличием штриховки на $\{100\}$ (рис.4.47 д), а часть образцов из опытов с Li_2SO_4 имеют абсолютно гладкие грани простой формы $\{100\}$. При дальнейшем уменьшении количества минерализатора ($\text{Кб:М}=6:1$) на всех гранях кристаллов из эксперимента с $\text{М} = \text{Na}_2\text{SO}_4$ отмечены только дендриты (рис.4.47 е). Микроморфология граней кристаллов, полученных в опытах с применением минерализатора K_2SO_4 , следующая: на $\{011\}$ – спирали роста (рис.4.47 ж), на $\{100\}$ – штриховка (рис.4.47 з), на всех остальных дендриты. При смене минерализатора на Li_2SO_4 на гранях кристаллов выявлены спирали роста на $\{011\}$, на остальных гранях дендриты (рис.4.47 и). При соотношении растворитель : минерализатор = 7 : 1 в растворе-расплаве на гранях кристаллов обнаружены в основном дендриты (рис.4.47 к). В серии опытов, где концентрация минерализатора в растворе-расплаве была самая низкая ($\text{Кб:М} = 8:1$), на всех гранях кристаллов, синтезированных с применением Na_2SO_4 , отмечены дендриты. Но присутствуют несколько кристаллов, имеющих штриховку на грани $\{100\}$. Микроморфология граней кристаллов, выращенных в опытах с добавлением минерализаторов K_2SO_4 и Li_2SO_4 , следующая: на $\{011\}$ спирали роста (рис.4.47 л), на всех остальных гранях дендриты (рис.4.47 к, м). Наличие слоев роста и отсутствие штриховки является их характерным отличием от предыдущих. На некоторых кристаллах из экспериментов с литиевым сульфатом хорошо проявились абсолютно гладкие грани $\{100\}$. Это явление наблюдалось и при соотношении 5:1 и обусловлено скорее всего влиянием Li_2SO_4 , который входил в состав исходной шихты.



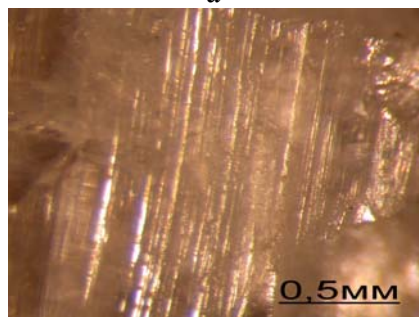
а



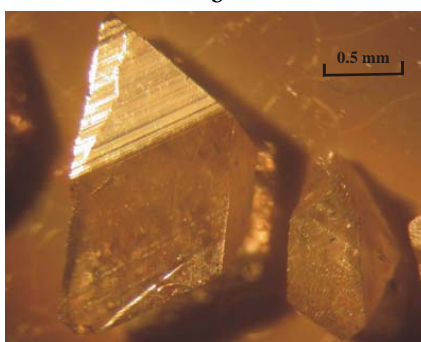
б



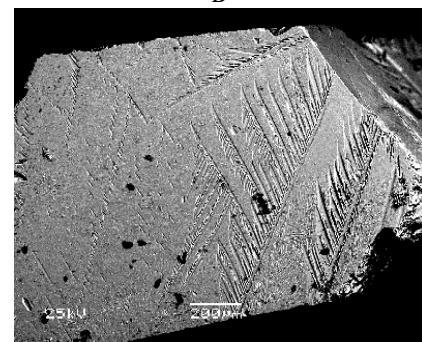
в



г



д



е

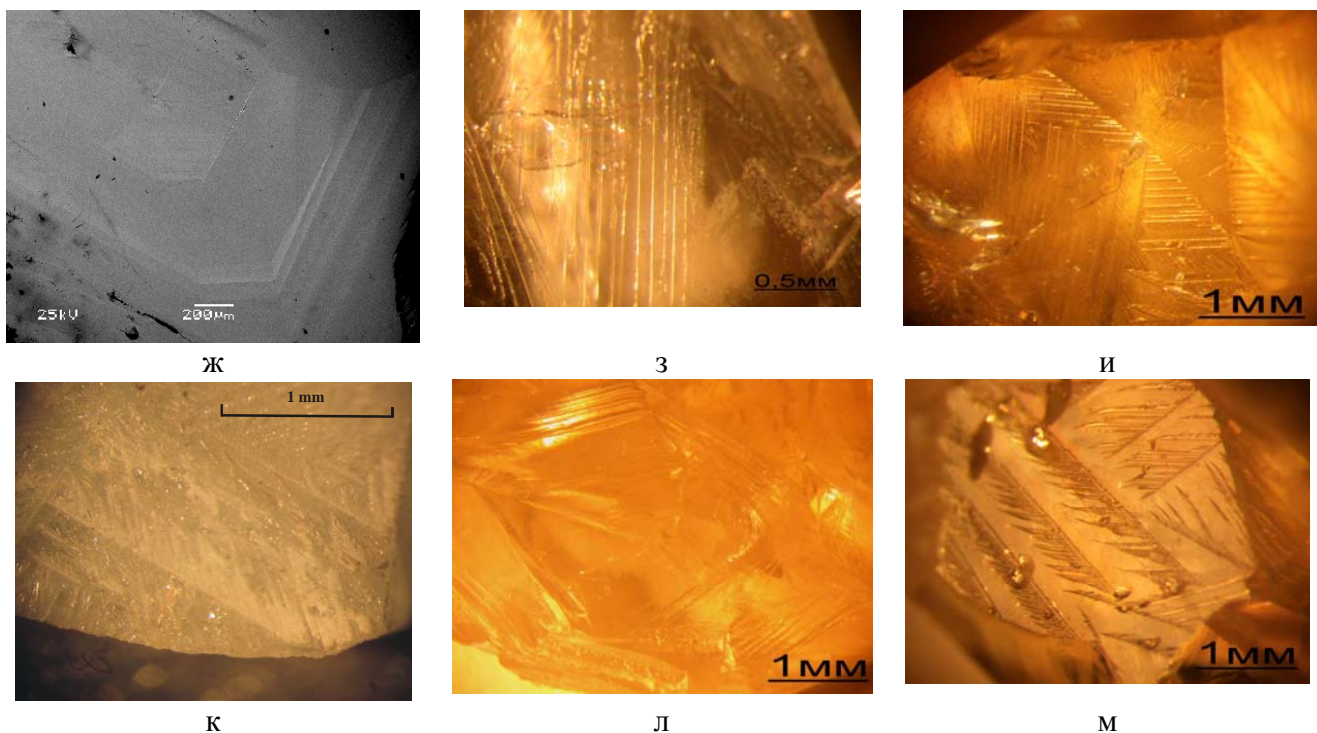


Рис.4. 47. Микроморфология кристаллов КТР, выращенных в присутствии минерализаторов.

а - штриховка на грани (100) (без минерализатора); б - дендриты на грани (100) ($K_6P_4O_{13}:K_2SO_4=4:1$); в - спирали роста на грани (011) ($K_6P_4O_{13}:Li_2SO_4=4:1$); г - штриховка на грани (100) ($K_6P_4O_{13}:K_2SO_4=4:1$); д - штриховка на грани (100) ($K_6P_4O_{13}:Na_2SO_4=5:1$); е - дендриты на грани (100) ($K_6P_4O_{13}:Na_2SO_4=6:1$); ж - спирали роста на грани (011) ($K_6P_4O_{13}:K_2SO_4=6:1$); з - штриховка на грани (100) ($K_6P_4O_{13}:K_2SO_4=6:1$); и - дендриты на грани (100) ($K_6P_4O_{13}:Li_2SO_4=6:1$); к - дендриты на грани (100) ($K_6P_4O_{13}:Na_2SO_4=7:1$); л - спирали на грани (011) ($K_6P_4O_{13}:Li_2SO_4=8:1$); м - дендриты на грани (100) ($K_6P_4O_{13}:K_2SO_4=8:1$).

Можно полагать, что наиболее характерными морфологическими признаками кристаллов КТР являются спирали роста на гранях $\{011\}$ и дендриты. Склонность к образованию дендритов, вероятнее всего связана с относительно большой скоростью охлаждения расплава ($1-2^\circ\text{C}/\text{час}$) и достаточно высокой вязкостью кристаллообразующей среды [10], а наличие спиралей с формированием дислокаций в кристаллах.

В экспериментах с добавлением K_2SO_4 в соотношении растворитель: минерализатор = 4:1 и 6:1 на гранях $\{100\}$ кристаллов наиболее отчетливо проявилась штриховка. Также штриховка наблюдалась и в случае Na_2SO_4 при соотношениях 5:1 и 8:1. Скорее всего, эти минерализаторы локально изменяют (увеличивают) пересыщение на поверхностях граней. В результате послойного механизма роста таких граней слои генерируются одновременно в нескольких точках и образуется штриховка. Особенность опытов с Li_2SO_4 в соотношении растворитель : минерализатор как 5 : 1 и 8 : 1 - наличие на некоторых кристаллах абсолютно гладких граней $\{100\}$, которые

формировались по послойному механизму роста при небольших пересыщениях раствора-расплава.

Таким образом, в ходе экспериментов по выращиванию монокристаллов купрато-боратов определена устойчивость и получены кристаллы $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ для изучения их свойств. Результаты анализов и их сопоставление со структурами кристаллизующихся фаз дает основание полагать, что для купратоборатов наиболее приемлемыми расплавами-растворителями являются $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ и метабораты щелочных элементов, структуры которых содержат борокислородные полимеры, относительно легко трансформируемые при плавлении и кристаллизации.

На основе изучения фазовых соотношений в системе $\text{CaO-V}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5\text{-VO}_2$ при различном давлении кислорода и в присутствии дополнительных элементов в шихте синтезированы керамические и монокристаллические образцы CaV_4O_9 и CaV_3O_7 , изучены их магнитные свойства. Раствор-расплавным методом получены монокристаллы CuGeO_3 с примесями железа.

Макроморфология кристаллов КТР с характерным удлинением вдоль направления [101] представлена хорошо развитыми простыми формами {100}, {011}, {201} и {110}. При прочих равных условиях минерализатор Li_2SO_4 способствует образованию более крупных кристаллов и формированию разнообразной огранки, а в отдельных случаях - образованию не обнаруженных ранее граней {031} и {111}. С увеличением концентрации этого минерализатора простая форма {110} доминирует, в то время как росте содержания K_2SO_4 грани {110} проявляются в меньшей мере. Для кристаллов типичны спирали роста на гранях {011} и дендриты, а в отдельных случаях - штриховка на гранях {100}.

Основные публикации (статьи) автора к главе 4

- G.-J. Babonas, R. Szymczak, M. Baran, A. Reza, V. Maltsev, J. Sabataityte, S. Dyeyev. Structural determination of physical properties in cuprates. *J. of Crystal Engineering* V.5 (2002) 209-216.
- Н.И. Леонюк, В.В. Мальцев, Е.В. Копорулина и др. Кристаллогенезис в многокомпонентных стеклообразующих расплавах: бораты, танталаты, ванадаты, купраты, фосфаты. *Проблемы кристаллологии*. Вып. 6. М.: ГЕОС (2009) 178-212.
- М.Н. Никитина, В.В. Мальцев, Н.И. Леонюк. Влияние состава расплава на форму кристаллов KTiOPO_4 . *Кристаллография* Т.52 № 5 (2007) 945-948.
- V. Maltsev, N. Leonyuk, R. Szymczak. A new advance in crystal growth of two-dimensional strontium cuprate-borate. *J. Cryst. Growth* V.277 №1-4 (2005) 541-545.

- A.V. Galakhov, V.R. Galakhov, V.I. Anisimov et al. Influence of the Coulomb parameter U on partial densities of states of CuGeO_3 : comparison with X-ray spectral data. *Eur. Phys. J. B* V.41 (2004) 295-300.
- V. Maltsev, N. Leonyuk, E. Koporulina, G. Dorokhova. Flux growth and morphology of $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ crystals. *J. Cryst. Growth* V.270 (2004) 102-106.
- В.В. Мальцев, Н.И. Леонюк. Кристаллохимические особенности купрато-боратов и раствор-расплавная кристаллизация $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$. *Труды ВНИИСИМС Т.ХІ* (2002) 54 -65.
- V. Maltev, E. Janod. Crystallization of quasi-two-dimensional vanadates in the $\text{CaO-V}_2\text{O}_3\text{-VO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ system. *J. Cryst. Growth* V.240 (2002) 170-175.

Глава 5. РАСТВОР-РАСПЛАВНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ БОРАТОВ $RM_3(BO_3)_4$ ($R - Y$ и Ln , $M - Al, Ga, Cr$)

5.1. СПОНТАННАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ

Выращивание кристаллов $YAl_3(BO_3)_4$, $NdAl_3(BO_3)_4$ и $GdAl_3(BO_3)_4$

При спонтанной кристаллизации $YAl_3(BO_3)_4$ (ИАБ) состав растворителя выбирался с учетом области мономинеральной кристаллизации ИАБ в поликомпонентной системе $YAl_3(BO_3)_4$ - $(Y_2O_3-B_2O_3-K_2Mo_3O_{10})$. Концентрация бората в исходной шихте составляла 17 мас.%, а остальные условия экспериментов приведены в табл.14 Приложения. В таком спонтанном режиме получены кристаллы ИАБ номинального состава, удлиненной формы размером до нескольких миллиметров (рис.5.1 а).

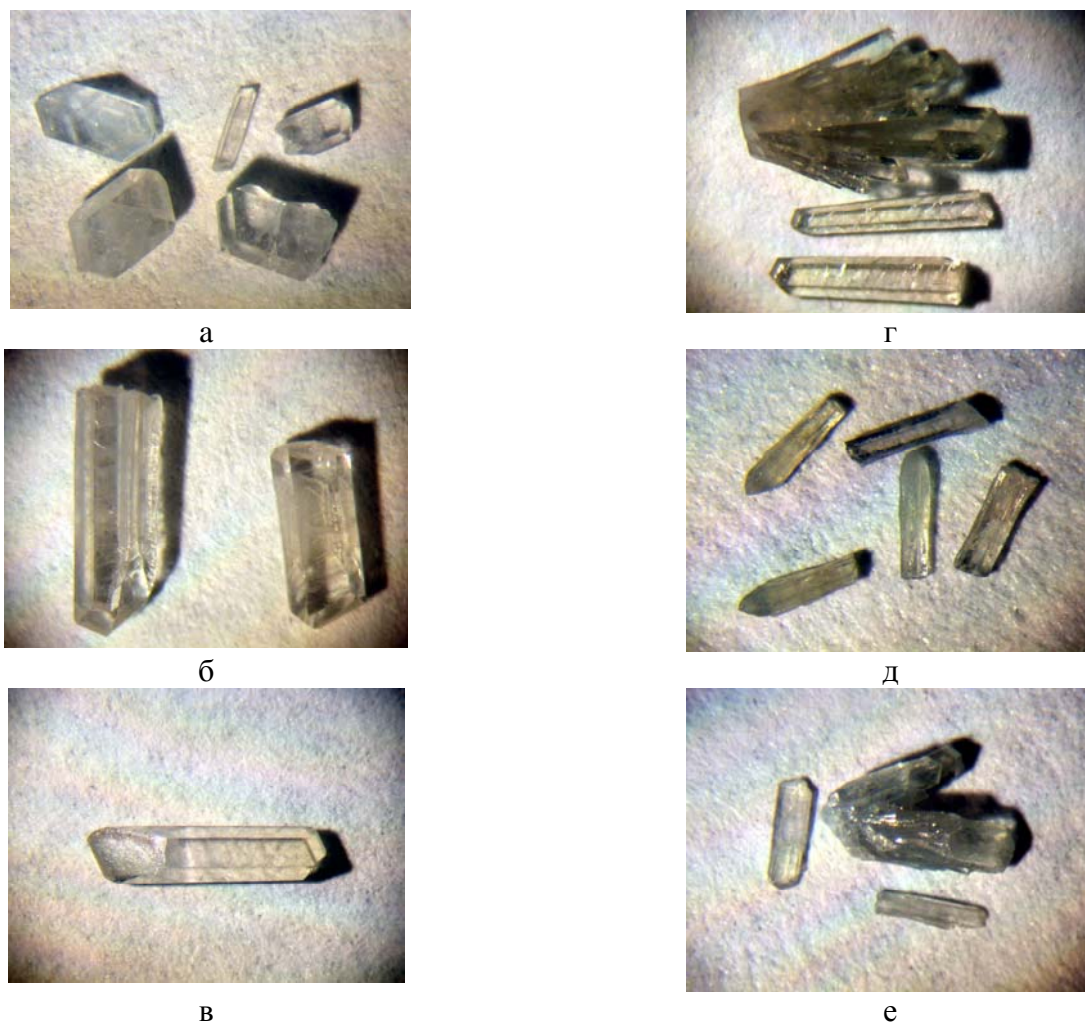


Рис.5.1. Спонтанные кристаллы $Y(Al,Ga)$ -боратов. а - ИАБ, опыт 1594, $\times 7.5$; б - $Y(Ga_{0.05}Al_{0.95})_3(BO_3)_4$ ув. 7.5, опыт 1570; в- $Y(Ga_{0.1}Al_{0.9})_3(BO_3)$, ув.7.5, опыт 1571; г- $Y(Ga_{0.15}Al_{0.85})_3(BO_3)$, ув. 7.5, опыт 1572; д- $Y(Ga_{0.2}Al_{0.8})_3(BO_3)$, ув.12.5, опыт 1588; е- $Y(Ga_{0.4}Al_{0.6})_3(BO_3)$, ув. 7.5, опыт 1597.

В случае относительно небольшой концентрации галлия в шихте ($x=0.05-0.1$) (рис.5.1

б,в) кристаллы $Y(Al_{1-x}Ga_x)_3(BO_3)_4$ по размерам и качеству визуально практически идентичны иттрий-алюминиевым образцам, синтезированным в таких же условиях. С постепенным повышением содержания Ga до $x=0.4$ наблюдается некоторое уменьшение их размера, ухудшение однородности (рис.5.1 г-е), а также уменьшение общего выхода. При большой исходной концентрации галлия ($x=0.3-0.7$) происходит формирование кристаллических сростков.

В опытах с галлием и неодимом - $Y_{1-y}Nd_y(Al_{1-x}Ga_x)_3(BO_3)_4$ ($x=0.05, 0.15$ $y=0.01, 0.05$) - формируются кристаллы удлиненного габитуса размером до 1.5 см (рис.2 а-г), более мелкие из них прозрачны, удовлетворительного качества (табл.15 Приложения). Для кристаллов $(Nd_{0.01}Y_{0.99})(Ga_{0.05}Al_{0.95})_3(BO_3)_4$ (опыт 1657) характерен желтоватый оттенок, причем в центральной части многих из них наблюдаются темные области. По-видимому, это связано с большой скоростью роста на начальном этапе, и в результате они захватывали инородные примеси из кристаллизационной среды. Более прозрачные периферийные участки являются следствием постепенного уменьшения скорости кристаллизации по мере увеличения суммарной поверхности растущих граней (рис.5.2 а).

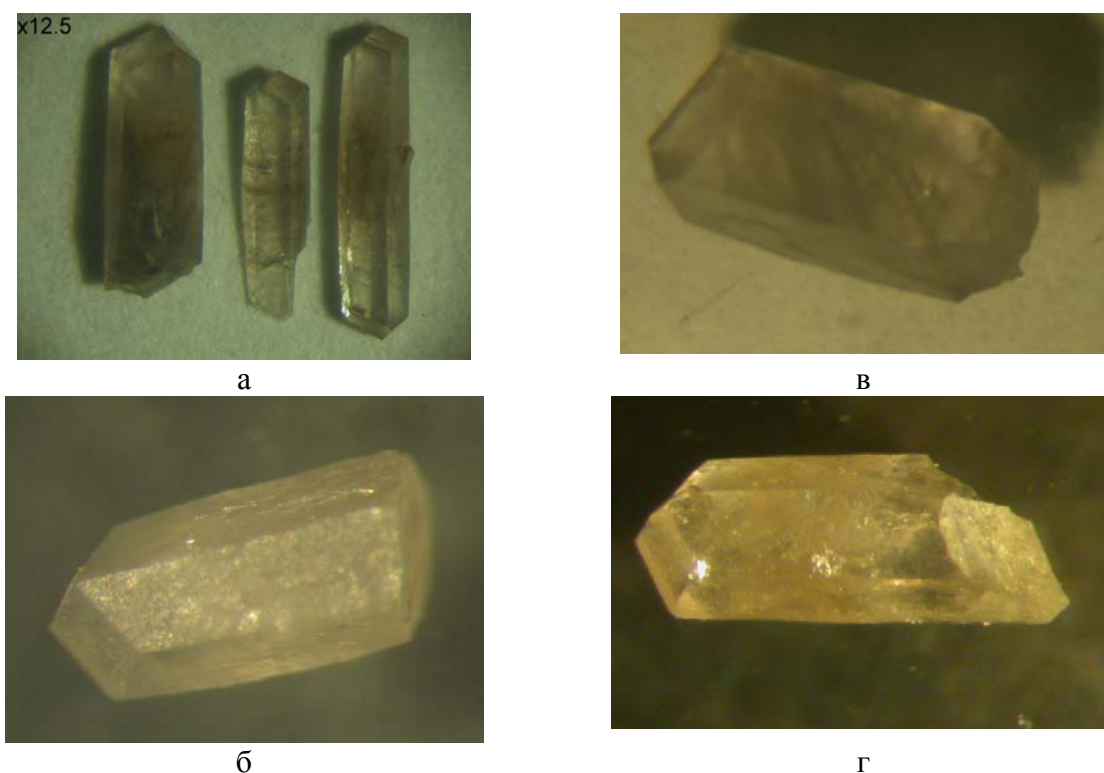


Рис.5.2. Спонтанные кристаллы $Y_{1-y}Nd_y(Al_{1-x}Ga_x)_3(BO_3)_4$.

а - $x = 0.05, y = 0.01$, опыт 1657, ув. 12.5; б - $x = 0.15, y = 0.01$, опыт 1658, ув.12.5; в - $x = 0.05, y = 0.05$, опыт 1659, ув.12.5; г - $x = 0.15, y = 0.05$, опыт 1660, ув. 12.5

С повышением содержания галлия (в шихте - $(Nd_{0,01}Y_{0,99})(Ga_{0,15}Al_{0,85})_3(BO_3)_4$) качество получаемых кристаллов ухудшалось (помутнение) (рис.2 б). В опыте 1658 зафиксировано лишь несколько индивидов около 1 мм в связи с некоторым отличием от остальных составов кристаллизационной среды. При увеличении концентрации неодима и содержании галлия 5 ат.% от позиции алюминия (опыт 1659) размер кристаллов варьирует от 2 до 7 мм (рис.5.2 в). По качеству кристаллов можно судить о том, что условия их роста были близки к оптимальным (см. табл.15 Приложения). С повышением концентрации галлия совершенство граней постепенно ухудшается (рис.5.2 г), фрагментарно наблюдаются скелетные формы роста.

Большинство кристаллов иттриевых и гадолиниевых боратов, в том числе и с примесями, достаточно однородны (рис.5.3, табл.16 Приложения). Размер их неодинаков, крупные разновидности достигали 5 мм вдоль главной кристаллографической оси. Образцы из опытов 2087 и 2088 преимущественно изометричны, реже слабо вытянуты, в отличие от кристаллов из эксперимента 2086 (другой состав растворителя), у которых отношение длины к поперечному измерению достигает соотношения 5:1.

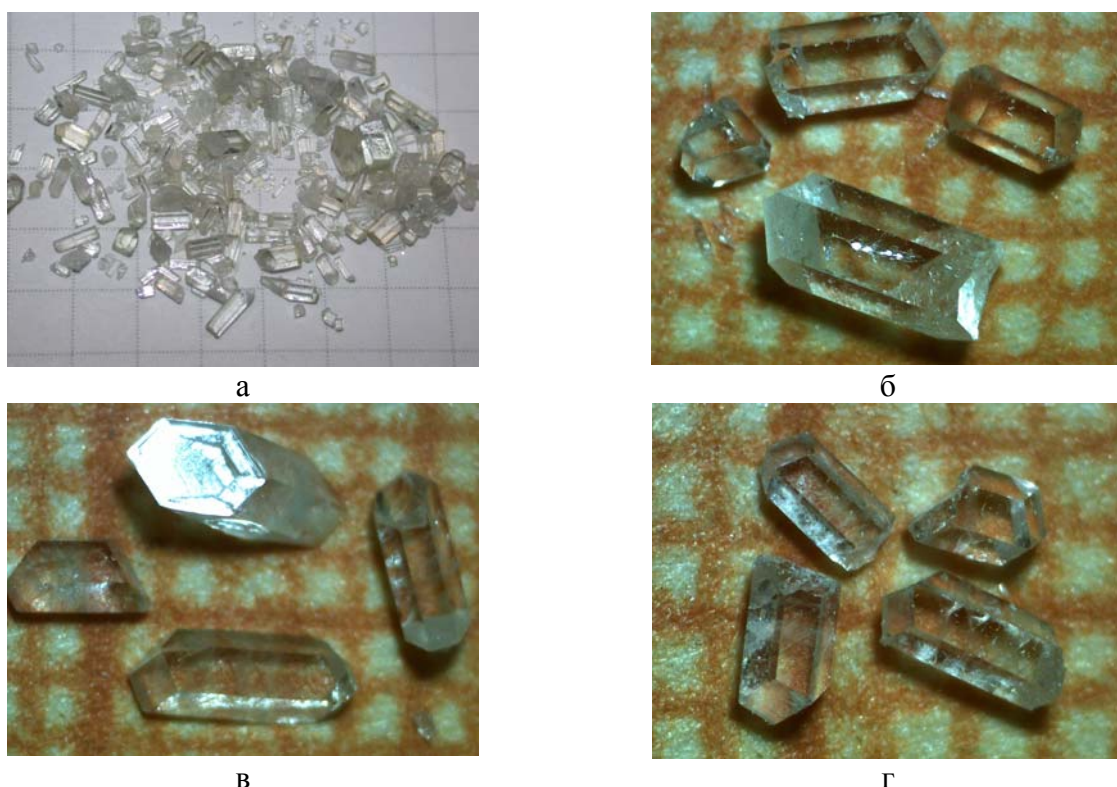


Рис.5.3. Спонтанные кристаллы гадолиний-алюминиевого бората.
а – №2042; б – №2105; в – №2106; г – №2107.

Для проверки этой закономерности в одинаковых условиях проведены дополнительные эксперименты с растворителями состава $K_2Mo_3O_{10}-B_2O_3-Gd_2O_3$ и $K_2Mo_3O_{10}-B_2O_3$ (в обоих случаях количество образующих борат оксидов в шихте соответствовало его стехиометрии $Gd_2O_3-3Al_2O_3-4B_2O_3$). Формирование вытянутых кристаллов в опытах с меньшим содержанием р.з.э., а, соответственно, с более высокой концентрацией борного ангидрида в растворе-расплаве, подтверждает общие закономерности, выявленные для ИАБ (рис.5.4 а,б).

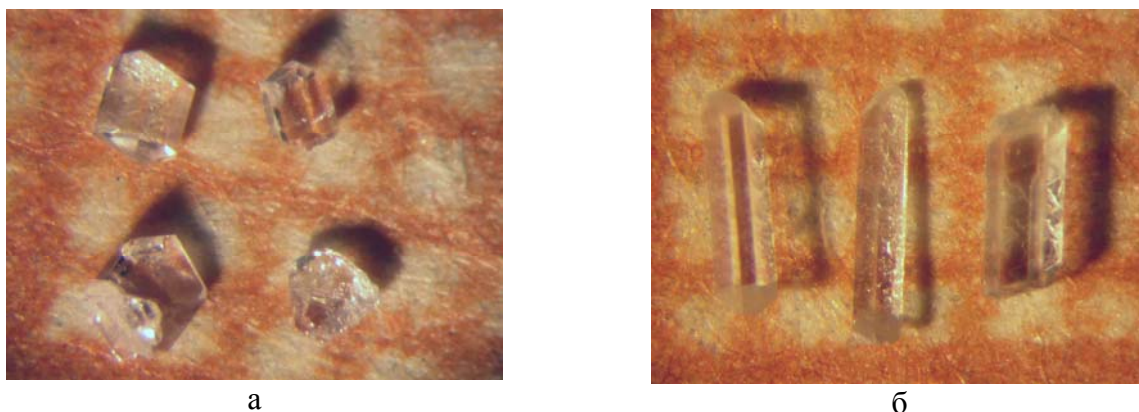


Рис.5.4. Зависимость габитуса спонтанных кристаллов гадолиний-алюминиевого бората от концентрации Gd_2O_3 в расплаве.

а - изометричные кристаллы (растворитель $K_2Mo_3O_{10}-B_2O_3-Gd_2O_3$);

б - удлиненные кристаллы (растворитель $K_2Mo_3O_{10}-B_2O_3$).

В целом, полученная информация полезна для формирования формы кристаллов, выращиваемых на затравку, и позволяет минимизировать пораженную дефектами область вблизи точечной затравки. Характерная для граней призм моноклинной модификации $GdAl_3(BO_3)_4$ штриховка [1], в этом случае отсутствует.

Морфология и состав кристаллов $RM_3(BO_3)_4$

Форма кристаллов $YAl_3(BO_3)_4$ и $Y(Al_{1-x}Ga_x)_3(BO_3)_4$, $Pr_xY_{1-x}Al_3(BO_3)_4$, $Y(Ga_xAl_{1-x})_3(BO_3)_4$, $(Nd_xY_{1-x})(Ga_yAl_{1-y})_3(BO_3)_4$ и $(Yb_xY_{1-x})Al_3(BO_3)_4$ определяется небольшим числом граней - трех простых форм: тупого ромбоэдра $\{1\ 0\ \bar{1}\ 1\}$ и двух тригональных призм $\{1\ 1\ \bar{2}\ 0\}$, $\{2\ 1\ \bar{1}\ 0\}$. Они являются определяющим внешним диагностическим признаком кристаллов всех боратов со структурой хантита. Значительно реже среди них встречается пинакоид.

У некоторых образцов $Y(Ga,Al)_3(BO_3)_4$ обнаружены не встречавшиеся ранее у номинально чистого YAB , так называемые, «скрученные» и «расщепленные»

индивиды (рис.5.5 а,б). По всей видимости, это связано с частичным замещением алюминия галлием. Вместе с тем, общее число таких примеров невелико. В целом, кристаллы имеют типичную для них огранку. Явной корреляции между содержанием галлия в шихте и количеством подобных «скрученных» или «расщепленных» кристаллов не обнаружено. Их необычную морфологию можно объяснить возможностью сокристаллизации нескольких фаз в этой области составов.

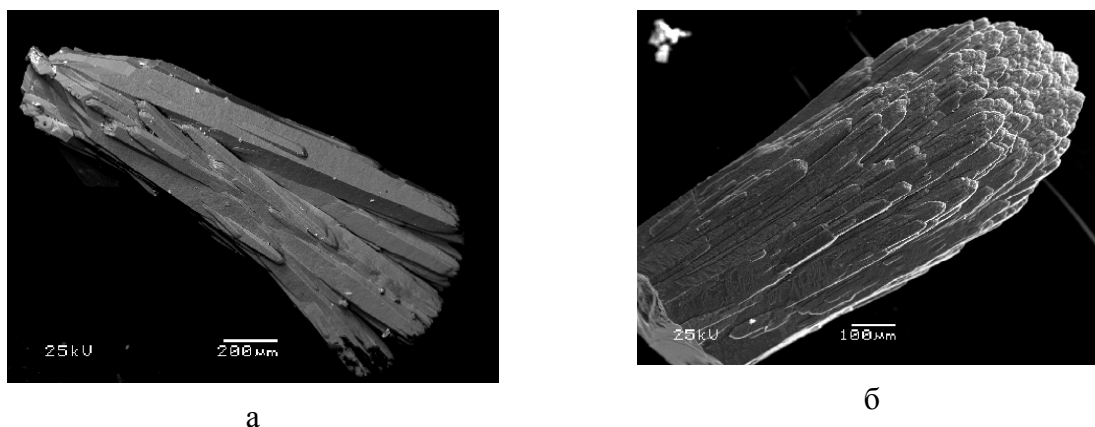


Рис.5.5. Монокристаллы $Y(Ga,Al)_3(BO_3)_4$. а – скрученные; б - расщепленные.

Содержание галлия в кристаллах лишь до определенного предела зависит от его концентрации в исходной шихте. Как следует из таблицы 5.1, максимальное замещение алюминия галлием в структуре иттрий-алюминиевого бората в условиях проведенных экспериментов не превышает 17.4 ат.%.

Таблица 5.1. Состав полученных кристаллов $Y(Ga_xAl_{1-x})_3(BO_3)_4$

№	Содержание Ga в исходной композиции, ат.%	Состав бората	K_{Ga}
1570	0.05	$Y(Al_{0.957}Ga_{0.043})_3(BO_3)_4$	0.86
1571	0.10	$Y(Al_{0.914}Ga_{0.086})_3(BO_3)_4$	0.86
1572	0.15	$Y(Al_{0.852}Ga_{0.147})_3(BO_3)_4$	0.98
1577	0.15	$Y(Al_{0.887}Ga_{0.113})_3(BO_3)_4$	0.75
1588	0.20	$Y(Al_{0.826}Ga_{0.174})_3(BO_3)_4$	0.79
1597	0.40	$Y(Al_{0.887}Ga_{0.113})_3(BO_3)_4$	0.28

Эффективные коэффициенты распределения K ионов Er^{3+} и Yb^{3+} между жидкой и твердой фазами, исходя из состава бората в растворе-расплаве и в полученном

кристалле, варьируют от 0.78 до 0.96 для эрбия и от 0.75 до 0.90 для иттербия (табл.17 Приложения).

В случае кристаллов $(Tm_x, Y_{1-x})Al_3(BO_3)_4$ значение K для туллия по их объему также колеблется в сравнительно небольших пределах от 0.8 до 1.2 (табл.18 Приложения).

На полированных гранях кристаллов $Pr_xY_{1-x}Al_3(BO_3)_4$ иногда наблюдалась характерная неоднородность состава (рис.5.6): в отраженных электронах прослеживалось чередование слоев обедненных иттрием, но синхронно обогащенных замещающей его празеодимовой составляющей и наоборот (рис.5.6 а), что подтверждает представленный на рисунке 5.6 б профиль концентраций в них иттрия и празеодима. Коэффициент распределения празеодима между кристаллом $Pr_xY_{1-x}Al_3(BO_3)_4$ и содержанием Pr в формуле растворенного вещества значительно меньше единицы - 0.4-0.88 (табл.19 Приложения), что скорее всего является следствием существенного различия размеров катионов празеодима и иттрия.

Близкая картина наблюдалась и для твердых растворов $(Nd_xY_{1-x})(Ga_yAl_{1-y})_3(BO_3)_4$: K варьирует от 0.55 до 0.85 для неодима и от 0.79 до 0.99 для галлия (табл.20 Приложения).

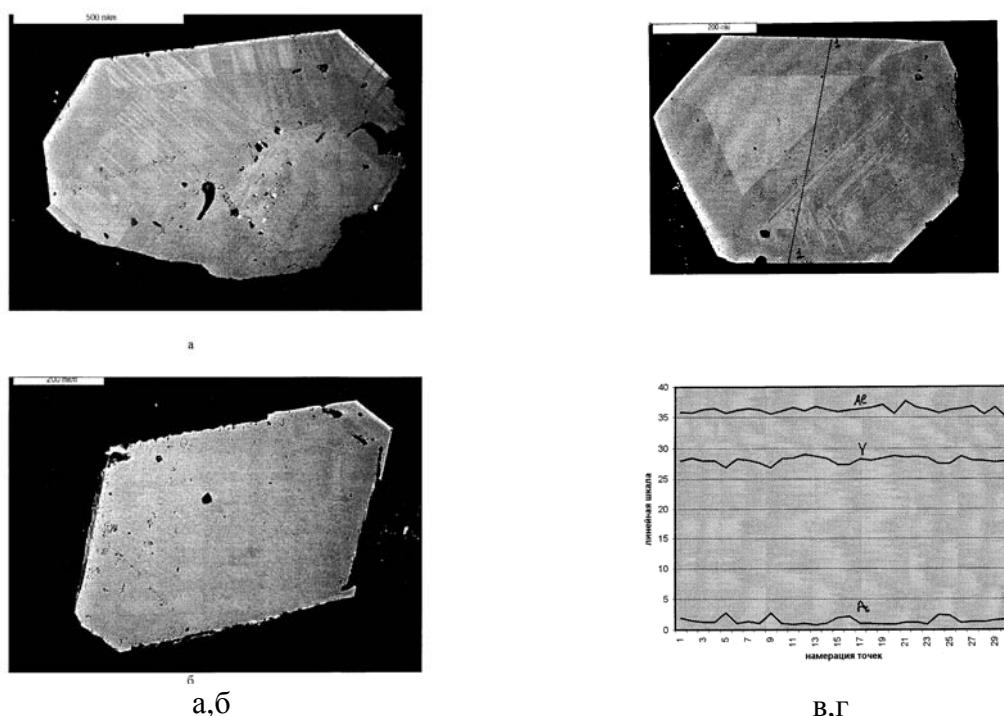


Рис.5.6. Неоднородность состава кристаллов $(Pr_xY_{1-x})Al_3(BO_3)_4$. а – $x = 0.052$; б – $x = 0.025$; в – профиль сканирования микрозонда (1-1); г - распределение Y, Pr и Al по профилю 1-1 (см. табл.20 Приложения).

Кристаллизация р.з.-хромовых боратов

Инконгруэнтно плавящиеся бораты $R\text{Cr}_3(\text{BO}_3)_4$, где R – La-Er, получены из раствора в расплаве на основе $\text{K}_2\text{SO}_4\text{--}3\text{MoO}_3$ методом спонтанной кристаллизации (табл.21 и 22 Приложения, рис.5.7 и 5.8).

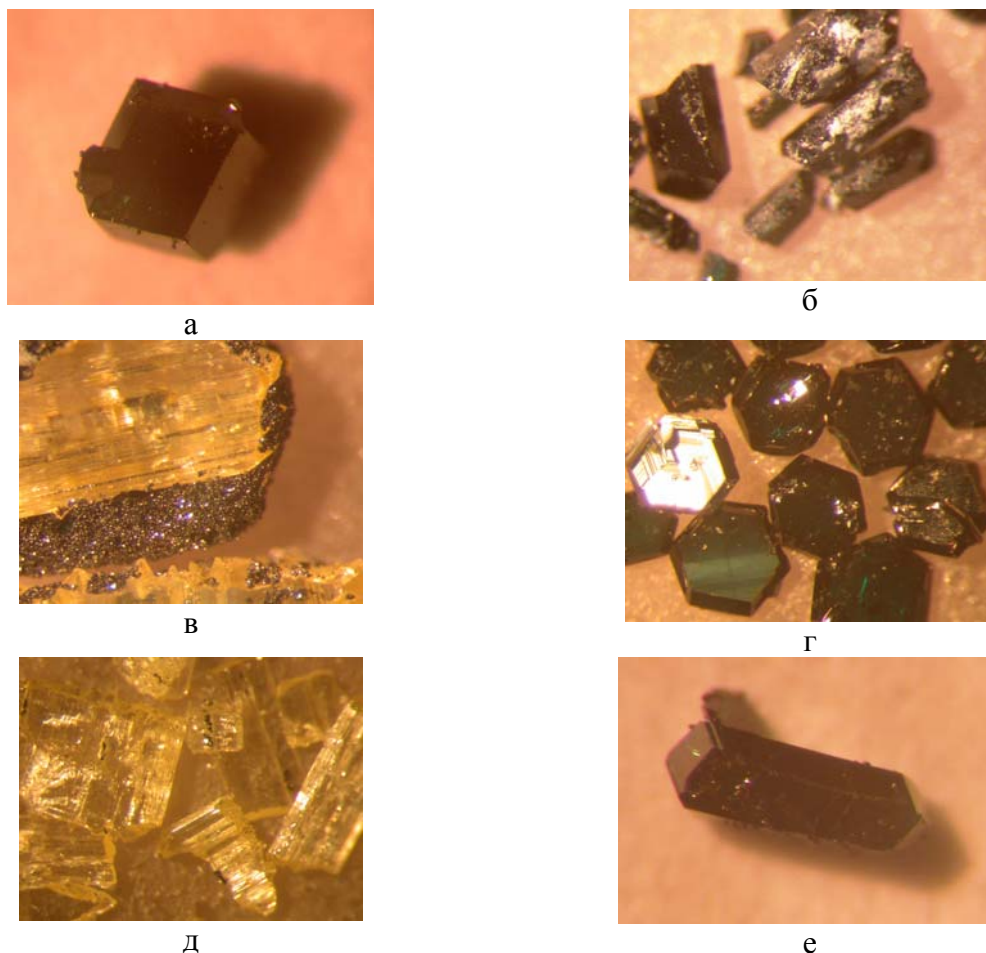


Рис.5.7. Спонтанные кристаллы р.з.-хромовых боратов и сопутствующих фаз:
 а - $\text{Er}_{0.19}\text{Sm}_{0.81}\text{Cr}_3(\text{BO}_3)_4$, №1868, $\times 25$; б - $\text{LaCr}_3(\text{BO}_3)_4$, №1854, $\times 50$;
 в - LaMoBO_6 и CrBO_3 , №1854, $\times 25$; г - CrBO_3 , №1853, $\times 25$;
 д - LaMoBO_6 , №1853, $\times 25$; е - $\text{Er}_{0.037}\text{Pr}_{0.963}\text{Cr}_3(\text{BO}_3)_4$, №1884, $\times 50$.

Их концентрация в исходном растворе–расплаве составляла от 17 до 40 мас.%. Тигель с шихтой выдерживался в печи при 1100-1150°C до полной гомогенизации расплава (5 часов). После этого он охлаждался до 1000°C со скоростью 2°C/ч, далее по 1°C/ч до 840°C, и, наконец, по 10°C/ч до 300°C. Бораты кристаллизуются в основном в пределах 1050-840°C. Чем выше соотношение бората и растворителя, тем, естественно, при более высоких температурах в этом интервале начинается кристаллизация и наоборот.

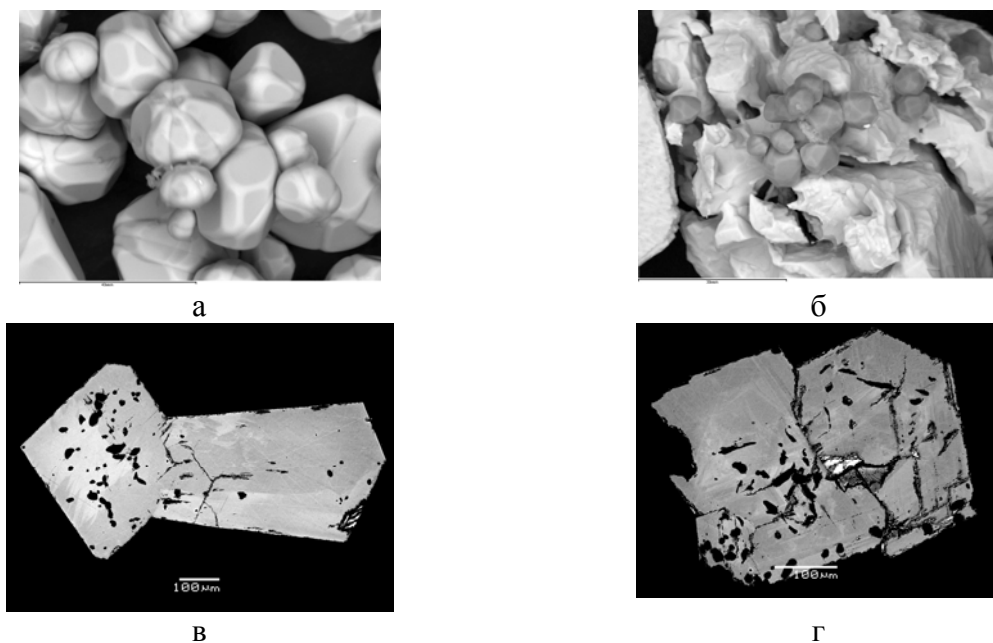


Рис.5.8. Спонтанные кристаллы р.з.-хромовых боратов (под электронным микроскопом):

а - Cr_2O_3 ; б - Cr_2O_3 и Lu_2O_3 ;

в - $\text{Er}_{0.19}\text{Sm}_{0.81}\text{Cr}_3(\text{VO}_3)_4$ с вкраплениями Cr_2O_3 ;

г - $\text{Er}_{0.128}\text{Gd}_{0.872}\text{Cr}_3(\text{VO}_3)_4$ с вкраплениями Cr_2O_3 ;

Кристаллохимические особенности р.з.-хромовых боратов

Известно, что бораты с общей формулой $RM_3(\text{VO}_3)_4$, где R – Y или Ln, а M – Al, Ga, Cr, Fe или Sc, могут формировать близкие родственные политипные ромбоэдрические и моноклинные структуры [2]. Была предпринята попытка выявить взаимосвязь между условиями кристаллизации $R\text{Cr}_3(\text{VO}_3)_4$ и их строением, принимая во внимание недавно опубликованный удачный подход определять их принадлежность к тому или другому структурному типу методом ИК-спектроскопии [3]. Поскольку силы связи В-О внутри борокислородных треугольников значительно превосходят интенсивность взаимодействия ионов бора с катионной подрешеткой кристалла, то это позволяет выделить как внутренние колебания ионов VO_3^{3-} , так и внешние, включающие трансляционные движения катионов относительно анионных групп, а также трансляции и вращения VO_3^{3-} -треугольников.

Представленные на рис.5.9 и 5.10 ИК спектры р.з.-хромовых боратов с крупными (La–Nd) и средних размеров (Sm–Er) р.з.-катионами получены при различных температурах и разном соотношении бората и растворителя в исходной шихте. На этих спектрах полосы в области $1390\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ отнесены к ν_3 валентным асимметричным колебаниям ионов VO_3^{3-} в двух независимых позициях структуры. Слабые полосы и

«плечи» на частотах 1040-912 см^{-1} соответствуют ν_1 , валентным симметричным колебаниям этих ионов, а в интервале 780-580 см^{-1} отвечают деформационным ν_2 и ν_4 колебаниям VO_3^{3-} -групп. Трансляционные же колебания ионов Cr^{3+} проявляются на участке 500-450 см^{-1} .

В ИК спектрах хромовых боратов с La-Nd в области ν_3 колебаний наблюдается 6-7 полос (см. рис.5.9), тогда как у $\text{RCr}_3(\text{VO}_3)_4$ с $R=\text{Sm-Er}$, полученных при отношении бората в шихте к растворителю 1:1 (в мас. долях), в этой области отмечается лишь четыре полосы (рис.5.10, а и табл.23 Приложения).

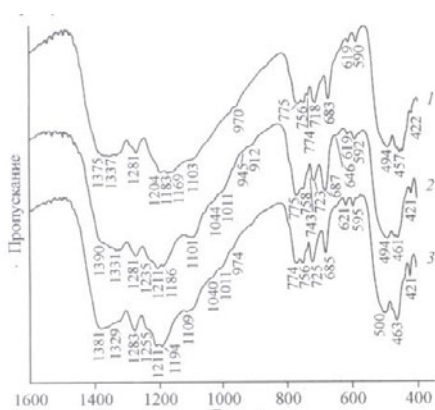
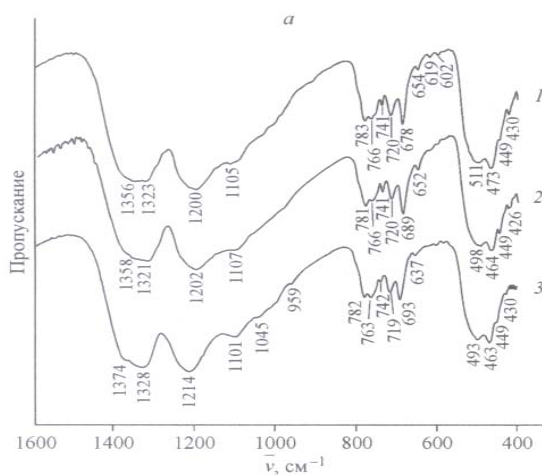
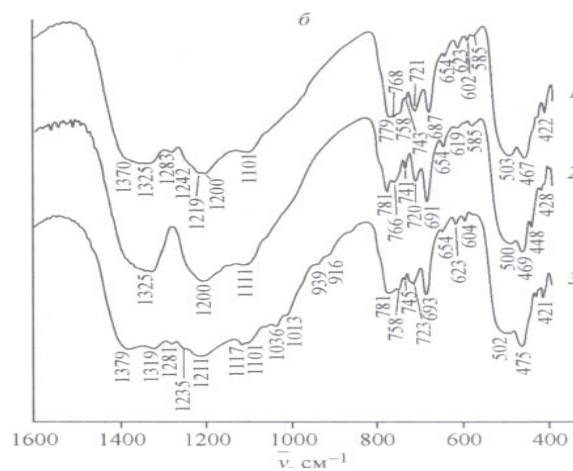


Рис.5.9. ИК спектры хромовых боратов $\text{RCr}_3(\text{VO}_3)_4$ с крупными р.з.-катионами, где $R= \text{La}(1), \text{Pr}(2), \text{Nd}(3)$.

Широкая полоса с двумя максимумами 1380, 1330 см^{-1} смещена к большим частотам (рис.5.9) по сравнению с данными на рис.5.10 (1360, 1320 см^{-1}).



а



б

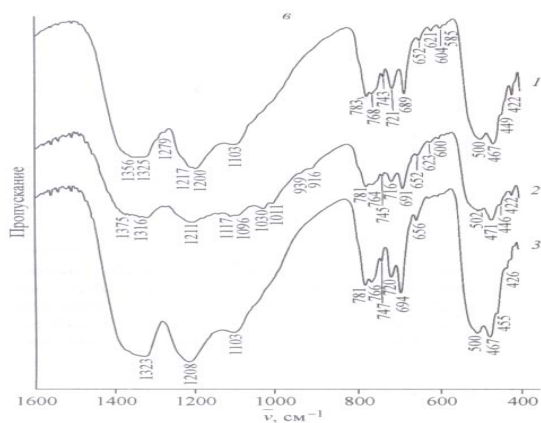


Рис.5.10. ИК спектры р.з.-хромовых боратов $RCr_3(BO_3)_4$, полученных при отношении бората в шихте и растворителя (в мас. долях). а - 1:1; $R= Sm(I), Gd(2), Er(3)$; б - 2.3:1; $R= Sm(I), Gd(2), Tb(3)$; в - 1.5:1; $R= Sm(I), Tb(2), Dy(3)$.

В

Спектры боратов с $R=La-Nd$ отличаются от других представителей, у которых $R=Sm-Er$, в основном тем, что в первом случае характерны четко выраженные полосы 1280 см^{-1} и четыре более слабые в пределах $1040 - 912\text{ см}^{-1}$, а во втором - область ν_1 колебаний представлена только одной неинтенсивной полосой 945 см^{-1} . Деформационные колебания в спектрах обоих типов практически одинаковы. Наиболее заметное различие - дублет низкочастотных полос $620, 590\text{ см}^{-1}$ в спектрах первого типа (см. рис.5.9) и одиночной полосы 655 см^{-1} у второго типа (см. рис.5.10 а).

В ИК спектрах боратов $RCr_3(BO_3)_4$ с пр.гр. $R32$ выделяются четыре полосы ν_3 колебаний ионов BO_3^{3-} и одна ν_1 , а в случае пр. гр. $C2/c$ - восемь полос ν_3 и четыре ν_1 -колебаний этих ионов. По их числу в области валентных колебаний BO_3^{3-} и характеру ИК спектров можно полагать, что бораты $RCr_3(BO_3)_4$ с $R = La - Nd$ кристаллизуются в пр.гр. $C2/c$ (см. рис.5.9), а с $R=Sm-Er$ - в $R32$ (см. рис.5.10). В спектрах соединений с $R = Dy$ и Er присутствуют полосы ν_1 , характерные для моноклинных фаз (см. рис.5.9 а и табл.23 Приложения). В ряде ИК спектров проявляются полосы $620, 600\text{ см}^{-1}$, характерные для фаз с пр.гр. $C2/c$. Все это свидетельствует о том, что в структуре ромбоэдрических р.з.-хромовых боратов встраиваются фрагменты, упорядоченные по моноклинному закону. Это же явление отмечалось ранее и для р.з.-алюминиевых боратов [3]. Судя по числу и интенсивности полос моноклинного политипа, таких фрагментов в хромовых боратах меньше, чем в алюминиевых. Поскольку ИК спектры $RCr_3(BO_3)_4$ практически не содержат дополнительных полос, то эти соединения можно отнести к собственно ромбоэдрическому типу (см. рис.5.9 а и табл.23 Приложения).

Представленные на рисунках 5.9 и 5.10 спектры также различаются в области трансляционных колебаний ионов Cr^{3+} - $500-450\text{ см}^{-1}$. У хромовых боратов $La-Nd$ на этом

участке имеется дублет полос 495, 460 см^{-1} (см. рис.5.9), а у боратов Sm-Er к ним добавляется третья слабая полоса $\sim 449 \text{ см}^{-1}$ (см. рис.5.10 а, табл.23 Приложения).

ИК спектры боратов с Sm-No (Er-борат не синтезирован), полученных при отношении бората в шихте и растворителя 2.3:1 (мас.доли), отличаются не только от рассмотренных выше (см. рис.5.10 б, табл.24 Приложения), но и друг от друга внутри группы в зависимости от р.з.- элемента в химической формуле бората. ИК спектр $\text{SmCr}_3(\text{VO}_3)_4$ является как бы промежуточным между приведенными на рисунках 5.9 и 5.10 а спектрами. В нем наблюдается характерная для моноклинного поли типа полоса 1283 см^{-1} , хотя и небольшой интенсивности. По характеру ИК спектра нельзя однозначно отнести кристаллизующее соединение к той или иной пространственной группе.

В структуре существуют два вида упорядочения слоев - по (1) моноклинному и (2) ромбоэдрическому закону. Eu- и Gd-бораты и при этих условиях кристаллизуются в рамках пр. гр. $R32$ (см. рис.5.10 б, 2), тогда как ИК спектр $\text{TbCr}_3(\text{VO}_3)_4$ (см. рис.5.10 б, 3) типичен для моноклинной фазы: семь полос ν_3 колебаний VO_3^{3-} в области 1380-1100 см^{-1} , четыре полосы ν_1 колебаний этих ионов — 1036, 1013, 939, 916 см^{-1} (см. табл.24 Приложения). Dy- и No-хромовые бораты по характеру их ИК спектров можно отнести к моноклинной модификации.

При отношении содержания бората в исходной шихте к растворителю 1.5:1 (в мас. долях) и промежуточных температурах кристаллизации в ИК спектре $\text{SmCr}_3(\text{VO}_3)_4$ на фоне полос ромбоэдрического поли типа имеются слабые полосы, типичные для моноклинной фазы: 1279, 621, 604 см^{-1} (см. рис.5.10 в, 1). Для Gd-, Dy- и No-боратов типичны спектры ромбоэдрического поли типа (см. рис.5.10 в, 3). Напротив, спектр $\text{TbCr}_3(\text{VO}_3)_4$ отвечает моноклинной модификации: полосы 1375, 1280 см^{-1} , четыре полосы ν колебаний 1036, 1013, 939, 916 см^{-1} (см. рис.5.10 в, 2).

ИК-спектроскопия позволила разделить синтезированные р.з.-хромовые бораты по пр.гр. $R32$ и $C2/c$ (табл.5.2). У представителей с крупными р.з.-катионами (La-Nd) устойчива моноклинная модификация, независимо от условий кристаллизации. Образование ромбоэдрической и моноклинной фаз с р.з.э. от Sm до Er зависит от отношения бората в исходной шихте и растворителя и связанной с этим температурой кристаллизации. При отношении 1:1 (в мас. долях) синтезируются ромбоэдрические фазы, а в случае 2.3:1 для хромовых боратов большинства р.з.э. этого ряда характерен моноклинный поли тип.

Таблица 5.2. Пространственные группы синтезированных р.з. - хромовых боратов по данным ИК спектроскопии.

<i>R</i>	Отношение содержания бората в шихте к растворителю (мас. доли)		
	1:1	1.5:1	2.3:1
La	*	<i>C2/c</i>	<i>C2/c</i>
Ce	*	*	—
Pr	<i>C2/c</i>	<i>C2/c</i>	<i>C2/c</i>
Nd	<i>C2/c</i>	—	<i>C2/c</i>
Sm	<i>R32</i>	<i>R32</i> +фрагменты <i>C2/c</i>	<i>C2/c</i>
Eu	<i>R32</i>	—	<i>R32</i>
Gd	<i>R32</i>	<i>R32</i>	<i>R32</i>
Tb	<i>R32</i> +фрагменты <i>C2/c</i>	<i>C2/c</i> +фрагменты <i>R32</i>	<i>C2/c</i>
Dy	<i>R32</i> +фрагменты <i>C2/c</i>	<i>R32</i>	<i>C2/c</i>
Ho	*	<i>R32</i> +фрагменты <i>C2/c</i>	<i>C2/c</i>
Er	<i>R32</i> - фрагменты <i>C2/c</i>	*	*

Примечание: * - синтезировать не удалось, — - опыты не проводились

Исключением являются Eu- и Gd-бораты с пр. гр. *R32*. Можно предположить, что при повышенных температурах (>1100°C) они будут кристаллизоваться в третьей модификации этих политипов - *C2*, аналогично $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{GdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ [1,4]. При соотношении 1.5:1 у боратов $\text{RAl}_3(\text{BO}_3)_4$ с *R* = Sm-Er может реализовываться как ромбоэдрическая, так и моноклинная (Tb) структурная форма, причем со слоями второго политипа. Включения одного политипа в другой являются характеристическим признаком синтезированных боратов, что подтверждают представленные в таблице 5.2 результаты ИК - спектроскопических исследований кристаллов р.з.- хромовых боратов, выращенных при различных составах исходной шихты и температурах синтеза.

5.2. ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ НА ЗАТРАВКАХ

Проведена серия экспериментов по выращиванию кристаллов иттрий-алюминиевого (рис.5.11 а), гадолиний-алюминиевого и неодим-алюминиевого боратов (рис.5.11 б) как номинального состава, так и с различными концентрациями иттербия и эрбия (рис.5.12).

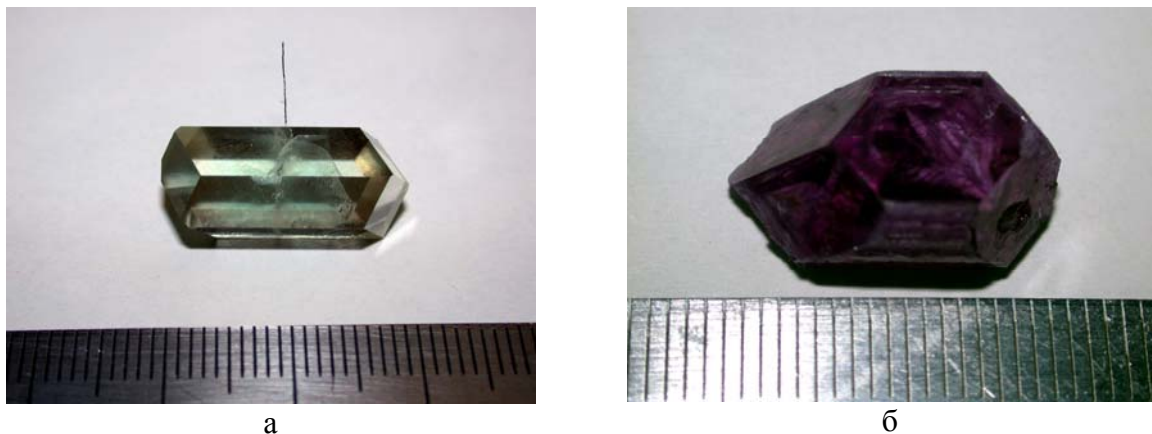
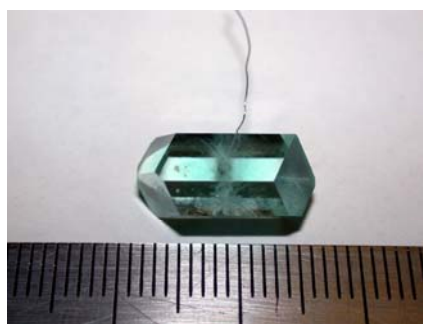


Рис.5.11. Монокристаллы редкоземельных ортоборатов.
 а – $YAl_3(BO_3)_4$ (ИАБ) номинального состава (№1580); б - $NdAl_3(BO_3)_4$ (НАБ) (№ 2075).

Кристаллы же $NdAl_3(BO_3)_4$, как отмечалось выше, представляют интерес в качестве элементной базы высокоэффективных компактных дисковых лазеров. В таблице 25 Приложения приведены условия 35-40-суточных экспериментов по выращиванию монокристаллов на затравках. Размер их обычно составлял около 10x10x20 мм. Визуально они прозрачны и окрашены в цвет, характерный для оксидных соединений того ли иного р.з.э., а также из-за возможных примесей Мо (до 0.02 ат.%), захватываемых зачастую кристаллами из молибден-содержащего раствора-расплава. В центральной части кристалла обычно наблюдаются микротрещины и дефекты, обусловленные особенностями крепления «точечной» затравки платиновой проволокой к кристаллодержателю.

Серия экспериментов по выращиванию кристаллов р.з.-алюминиевого бората с различными концентрациями иттербия и эрбия была связана с оптимизацией их состава на предмет использования в лазерных устройствах спектрального диапазона 1.5-1.6 мкм.



а



б



в



г



д



е



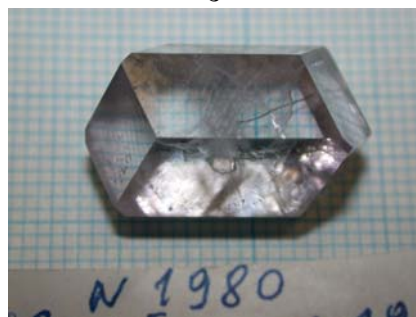
ж



з



и



к

Рис.5.12. Монокристаллы итрий- и гадолиний-алюминиевых боратов, легированные р.з.э. а - Yb (опыт 1626); б-к - Yb и Er (опыты 1639, 1867, 1886, 1946, 1969, 1980, 1982, 2024, 2054).

Такой кристалл и изготовленный из него оптический элемент для действующей модели ИК лазера представлен на рис.5.13.

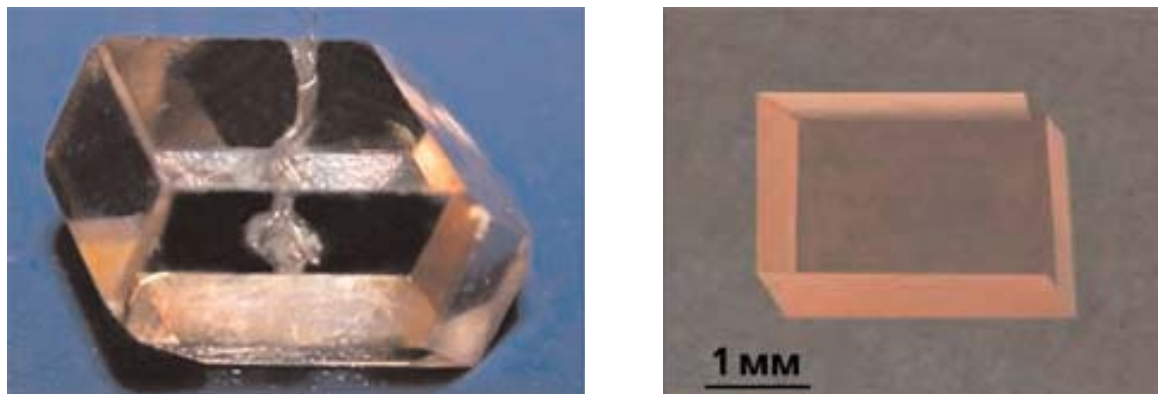


Рис.5.13. Кристалл $(Er_{0.01}Yb_{0.11}Y_{0.88})Al_3(BO_3)_4$ и изготовленный из него лазерный элемент.

Установлено, что коэффициенты распределения примесей ионов-активаторов в кристаллах редкоземельно-алюминиевых боратов связаны условиями кристаллизации и, прежде всего, со скоростью роста кристаллов (табл.5.3).

Таблица 5.3 Коэффициенты распределения примесей для гадолиний – алюминиевых боратов.

Состав шихты	Фактический состав кристалла	K			Нач. T, °C	Кон. T, °C	Длит., дней
		Er	Yb	Gd			
$Er_{0.015}Yb_{0.11}Gd_{0.875}Al_3(BO_3)_4$	$Er_{0.01}Yb_{0.07}Gd_{0.92}Al_3(BO_3)_4$	0.67	0.64	1.05	1010	933	56
$Er_{0.015}Yb_{0.11}Gd_{0.875}Al_3(BO_3)_4$	$Er_{0.009}Yb_{0.07}Gd_{0.921}Al_3(BO_3)_4$	0.60	0.64	1.05	964	899	50
$Yb_{0.01}Gd_{0.99}Al_3(BO_3)_4$	$Yb_{0.009}Gd_{0.991}Al_3(BO_3)_4$	-	0.90	1.00	1051	888	10
$Er_{0.008}Yb_{0.12}Gd_{0.872}Al_3(BO_3)_4$	$Er_{0.004}Yb_{0.096}Gd_{0.90}Al_3(BO_3)_4$	0.50	0.80	1.03	1051	888	10
$Er_{0.015}Yb_{0.2}Gd_{0.785}Al_3(BO_3)_4$	$Er_{0.012}Yb_{0.21}Gd_{0.778}Al_3(BO_3)_4$	0.80	1.05	0.99	1051	888	10

5.3. ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ $RA_3(BO_3)_4$

Оптические характеристики

У кристаллов беспримесного ИАБ показатели преломления n_o и n_e в интервале 15-400°C незначительно увеличиваются (рис.5.14). В то же время, как и в некоторых других кристаллах, содержащих оксидную группу (в данном случае борокислородную), показатели преломления необыкновенных лучей (рис.5.14 б) имеют более сильную температурную зависимость, чем обыкновенных (рис.5.14 а).

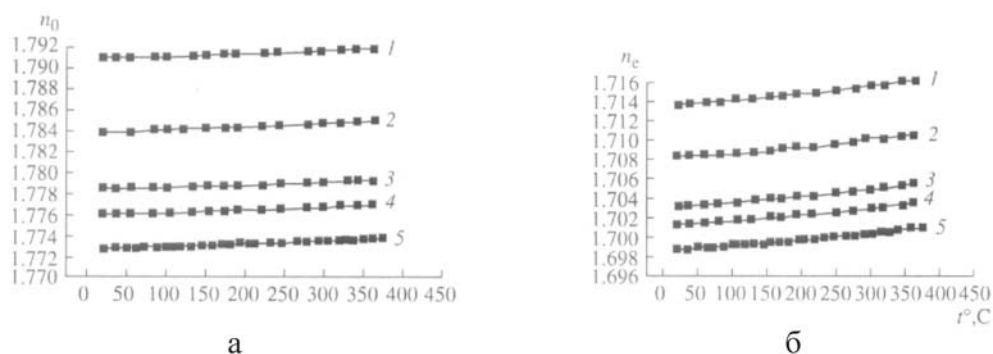


Рис.5.14. Температурные зависимости показателей преломления номинально чистого ИАБ для четырех линий ртутного спектра и красной линии He-Ne лазера: 1 – фиолетовая, 436 нм; 2 – голубая, 491.6 нм; 3 – зеленая, 546.1 нм; 4 – желтая, 577нм; 5 – красная, 632.8 нм. а – обыкновенного; б - необыкновенного лучей [5].

Эти кристаллы обладают большим значением отрицательного двулучепреломления (рис.5.15). Дисперсионная кривая близка к прямолинейной, и значение Δn уменьшается по абсолютной величине с увеличением длины волны. Значения показателей преломления при комнатной температуре для кристалла с примесью, хорошо совпадают с данными работы [6]. Их термооптические коэффициенты невелики и уменьшаются с ростом длины волны.

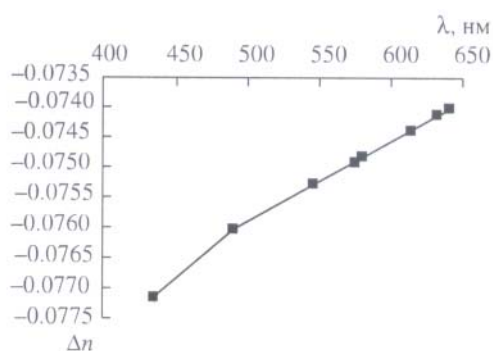


Рис.5.15. Дисперсия двулучепреломления беспримесного кристалла ИАБ [5].

Легирование кристаллов ИАБ приводит к некоторому увеличению термооптических коэффициентов для всех измеренных длин волн. Так, для беспримесного образца при длине волны 435.6 нм он равен 1.8×10^{-6} , а для легированного увеличивается до $\approx 2.4 \times 10^{-6}$. Термооптический коэффициент для беспримесного кристалла на этой же длине волны равен 5×10^{-6} , а для легированного 6×10^{-6} . Величина же двулучепреломления, как видно из рис.5.16, уменьшается с ростом температуры. В первом приближении скорость изменения двулучепреломления с температурой обратно пропорциональна длине волны.

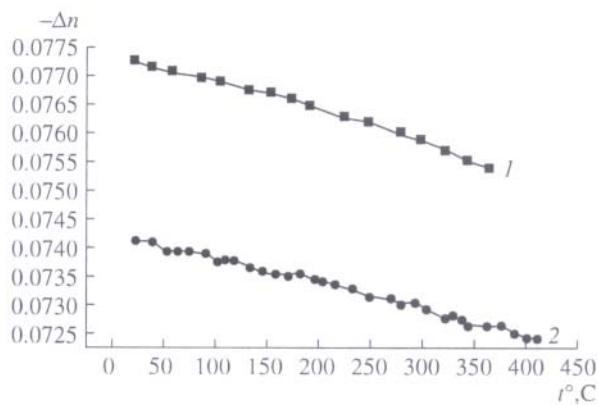


Рис.5.16. Двулучепреломление в интервале 20 – 400°С. Длина волны 435.6 нм (1) и 632.8 нм (2)

При температурных измерениях с "шагом" 10°-12°, проведенных в разное время независимо друг от друга, на всех кривых температурной зависимости показателей преломления обыкновенной (рис.5.17 а) и необыкновенной (рис.5.17 б) волн для номинально чистого и легированного кристаллов ИАБ на длине волны 638.2 нм имеются "ступеньки", точки перегиба и прямолинейные участки. Каждый следующий прямолинейный участок имеет больший тангенс угла наклона, а, следовательно, и термооптический коэффициент, чем предыдущий. На границах этих участков тангенс угла наклона изменяется довольно резко, иногда даже скачком. Следует также отметить, что все наблюдаемые особенности на кривых более отчетливо проявляются в случае кристалла с примесью Yb (кривые 2).

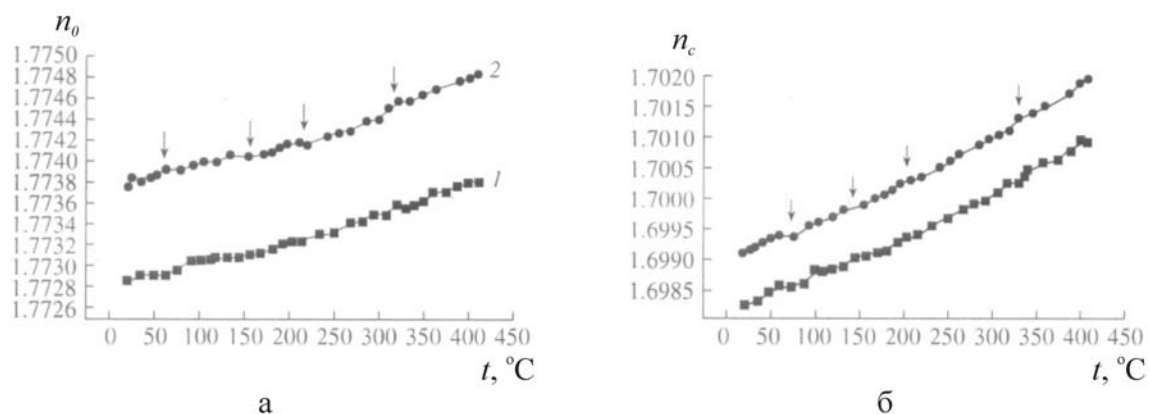


Рис.5.17. Температурные зависимости показателя преломления для беспримесного (1) и легированного иттербием (2) кристалла ИАБ. а- обыкновенная; б - необыкновенная волна.

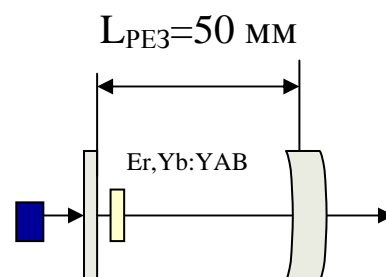
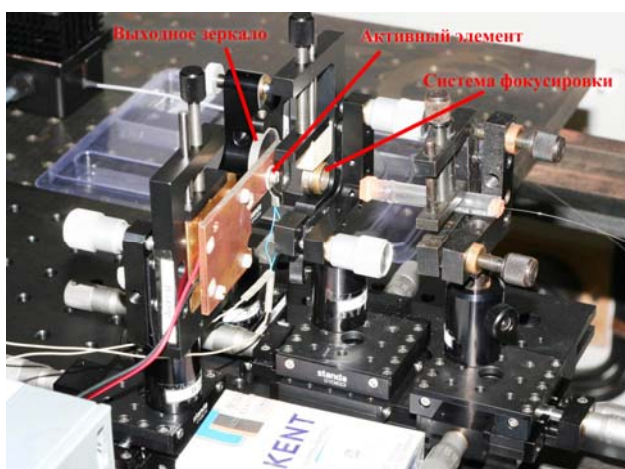
Таким образом, реальная температурная зависимость показателей преломления кристалла ИАБ представляет собой ломаную линию, состоящую из отрезков прямой с

возрастающим по мере увеличения температуры тангенсом угла наклона. Аналогичная зависимость наблюдается для других длин волн. "Ступеньки", или точки перегиба, на всех кривых расположены в области одних и тех же температур: 70, 150, 220, 330°C. Можно предположить, что полученная зависимость показателей преломления от температуры объясняется наличием ряда фазовых переходов между несоизмерными фазами. Подобная зависимость характеризует кристалл как несоизмерную «лестничную» систему и наблюдается во многих кристаллах, в частности, сегнетоэлектриках [7-9].

Спектроскопические и лазерные свойства кристаллов $(Er, Yb, Y)Al_3(BO_3)_4$

На основе активных элементов, изготовленного из монокристаллов редкоземельно-алюминиевых боратов, легированных ионами Er и Yb, изготовлен лабораторный макет лазера (рис. 5.18), и получены лазерные импульсы ультракороткой (фемтосекундной) длительности, что актуально для работы со сверхбыстрыми релаксационными процессами, например в химии и фотобиологии, а также при прецизионной микрообработке материалов.

Еще одна привлекательная особенность кристаллов р.з.-боратов связана с протяженным фоновым спектром. Характерные фоновые частоты связи В-О превышают 1000 см^{-1} , обеспечивающие эффективный перенос энергии возбуждения в паре активаторов Er^{+3} и Yb^{+3} с перспективой создания уникальных безопасных для глаз микролазеров и проведения исключительно тонких операций в офтальмологии и нейрохирургии.



5W@980 нм
 $\varnothing=100\text{мкм}$
 $NA = 0.22$

Рис.5.18. Лабораторный макет и схема лазера с использованием активного элемента из кристалла легированного YAB.

В этом диапазоне спектра излучение также сопровождается малыми потерями

при прохождении через атмосферу, имеет низкие значения дисперсии и поглощения в кварцевом волокне, упрощающими передачу импульсов на большие расстояния с минимальными искажениями. Следовательно, рассматриваемые кристаллы с примесями Er представляют особый интерес и для волоконно-оптических систем связи, оптической локации и дальнометрии, принимая во внимание, что максимальные выходные мощности лазеров на эрбиевых стеклах ограничены примерно 150 мВт из-за низких термических характеристик последних (табл.5.4).

Таблица 5.4. Характеристики ряда известных лазерных материалов в области 1.5 мкм

Материал	Теплопроводность, Вт/м·К	Эффек-ть переноса энергии, %	Выходная мощность, мВт	Эффек-ть генерации, %	Ссылка
(Er,Yb):YAB ¹	4.70	88	245	18.5	[10]
(Er,Yb):YCOB ²	2.65	97	200	26	[11]
(Er,Yb):YVO ³	5.20	56	170	8	[12]
(Er,Yb):стекло ⁴	0.85	87	230	21	[13,14]

¹ – (Er,Yb):YAl₃(BO₃)₄, ² – (Er,Yb):YCa₄O(BO₃)₃, ³ – (Er,Yb):YVO₄, ⁴ – (Er,Yb):фосфатное стекло

Широкая (17 нм) и интенсивная полоса поглощения ионов иттербия в кристалле (Er,Yb):ИАБ (рис.5.19 а), соответствует спектральной области излучения распространенных и коммерчески доступных лазерных диодов, являющихся наиболее прогрессивной технологией накачки твердотельных лазеров.

В непрерывном режиме генерации было получено лазерное излучение с максимальной выходной мощностью 800 мВт на длине волны 1602 нм и дифференциальной эффективностью по отношению к поглощенной мощности накачки 16 % (рис.5.19 б). При увеличении поглощенной мощности накачки наблюдалось снижение выходной мощности лазера, что свидетельствует о сильном влиянии термических эффектов в кристалле. В целях уменьшения влияния термических эффектов в активном элементе были проведены лазерные эксперименты с квазинепрерывной накачкой, для чего в канал накачки вводился механический модулятор со скважностью 20%. Максимальная пиковая мощность выходного излучения составила 2 Вт на длине волны 1602 нм. Дифференциальная эффективность генерации по поглощенной мощности накачки при этом составила 19 %.

Для проведения лазерных экспериментов в режиме пассивной модуляции добротности в схеме экспериментальной установки входное зеркало было заменено на

пассивный затвор, в качестве которого использовался кристалл магний-алюминиевой шпинели, легированный ионами кобальта ($\text{Co}^{2+}:\text{MgAl}_2\text{O}_4$) толщиной 0.75 мм с начальным пропусканием 98.5 % на длине волны 1520 нм.

Входное зеркало было нанесено на поверхность пассивного затвора. Максимальная средняя выходная мощность в режиме пассивной модуляции добротности составила 315 мВт на длине волны 1522 нм и дифференциальной эффективностью по отношению к поглощённой мощности накачки 11 %. Частота следования импульсов варьировала от 10 до 60 кГц при изменении поглощенной мощности излучения накачки от пороговой (2.7 Вт) до 6.25 Вт (рис.5.19 в). Значения длительности и энергии импульсов изменялись в пределах 5-8 нс и 4-5.25 мкДж, соответственно (рис.5.19 г). Моделирование работы микрочип-лазера на основе балансных уравнений показало вполне удовлетворительное соответствие расчетных и экспериментально измеренных характеристик выходного излучения.

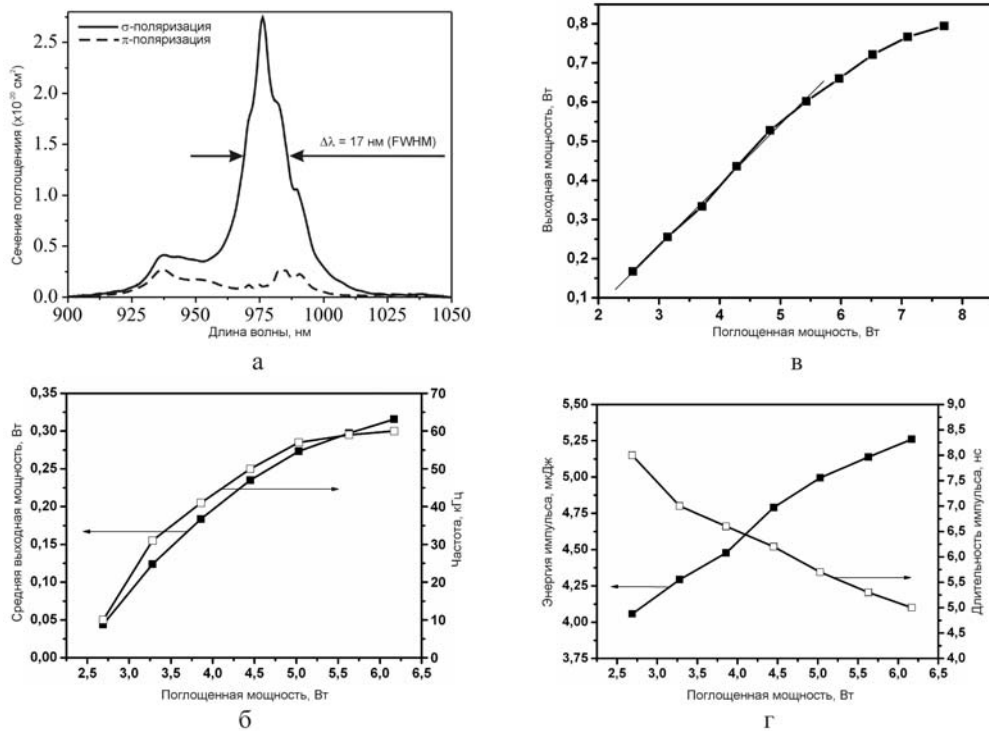


Рис. 5.19. Оптические характеристики монокристаллов (Er, Yb):ИАБ.

а-спектр поглощения в спектральной области около 1 мкм; б-выходные характеристики лазера в непрерывном режиме генерации; в-зависимости средней выходной мощности и частоты следования импульсов от поглощённой мощности накачки; г-зависимости энергии и длительности импульсов от поглощённой мощности накачки.

Полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования активной среды Er, Yb:ИАБ для создания на ее основе микрочип-лазеров для

применения в лазерных дальномерах, работающих в условно безопасном спектральном диапазоне 1.5-1.6 мкм.

Спектроскопические и лазерные свойства кристаллов $(Er, Yb, Gd)Al_3(BO_3)_4$

Установлено, что в монокристаллах гадолиний-алюминиевых боратов наблюдается сильная анизотропия поглощения, причем более интенсивной является полоса σ -поляризации. Спектры сечения поглощения кристалла $Er, Yb:GdAl_3(BO_3)_4$ (ГАБ) в спектральных областях 800–1100 нм и 1450-1650 нм представлены на рисунке 5.20 а, б.

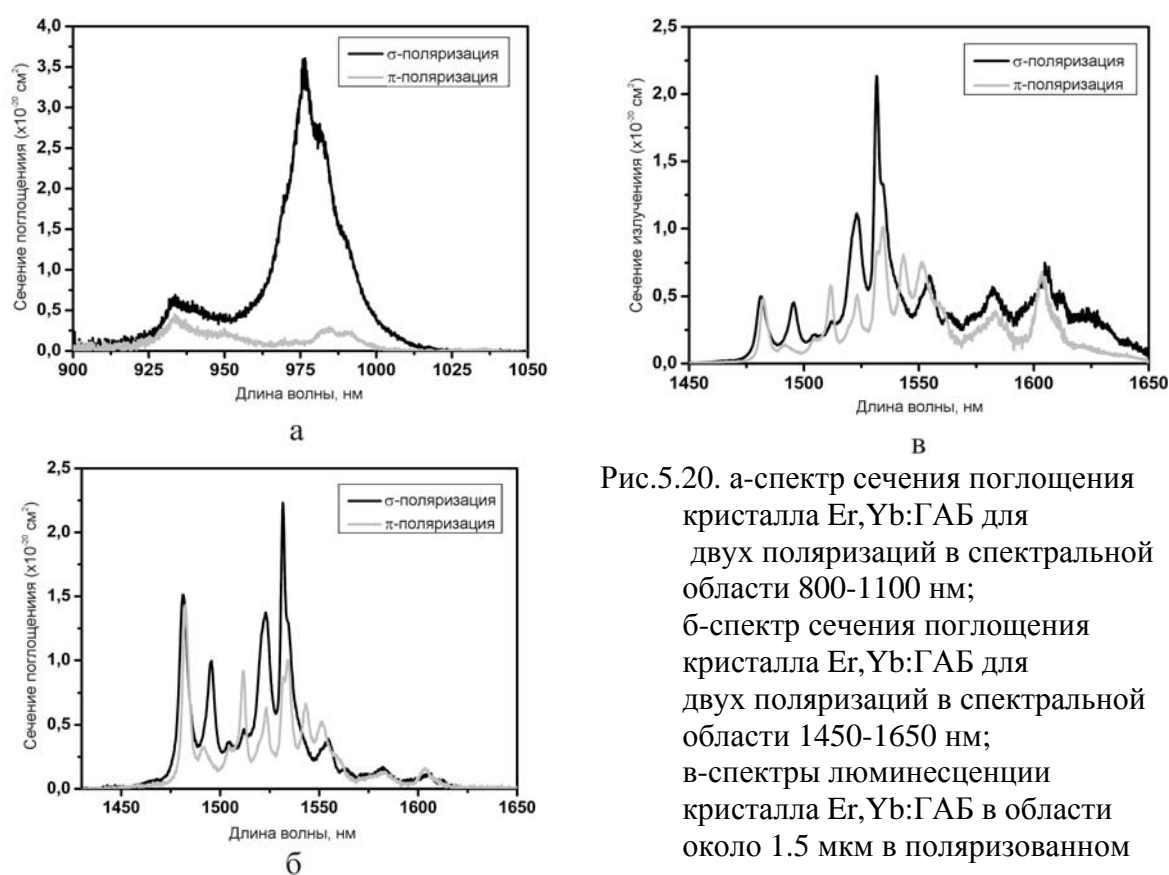


Рис.5.20. а-спектр сечения поглощения кристалла $Er, Yb:ГАБ$ для двух поляризаций в спектральной области 800-1100 нм; б-спектр сечения поглощения кристалла $Er, Yb:ГАБ$ для двух поляризаций в спектральной области 1450-1650 нм; в-спектры люминесценции кристалла $Er, Yb:ГАБ$ в области около 1.5 мкм в поляризованном свете.

Спектры люминесценции в поляризованном свете кристалла $Er, Yb:GdAl_3(BO_3)_4$ в области 1.5 мкм, измеренные при комнатной температуре с возбуждением в области поглощения иттербия, представлены на рисунке 5.20 в. Полоса люминесценции в этой спектральной области соответствует переходу ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$.

Также было определено время жизни уровня ${}^4I_{13/2}$ ионов Er^{3+} . Возбуждение

люминесценции осуществлялось в области около 1 мкм, в которой имеются полосы поглощения обоих ионов: $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ иона Er^{3+} и $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ иона Yb^{3+} .

На основе спектроскопических характеристик проведен расчёт параметров лазера на кристаллах $(\text{Er}, \text{Yb})\text{:ГАБ}$ и $\text{Yb}\text{:ГАБ}$. Определены оптимальные значения параметров фокусировки излучения, накачки и моды резонатора, толщины активного элемента и коэффициента пропускания выходного зеркала. Установлено, что в случае $(\text{Er}, \text{Yb})\text{: ГАБ}$ при фокусировке излучения в пятно с диаметром 110 мкм, выходном зеркале с коэффициентом пропускания 5 % и активным элементом толщиной 2 мм максимальная выходная мощность достигает более 500 мВт. При использовании кристалла $\text{Yb}\text{:ГАБ}$ фокусирование излучения в пятно с диаметром 120 мкм при выходном зеркале с коэффициентом пропускания 6 % и аналогичной толщине активного элемента приводит к повышению уровня максимальной выходной мощности до значений более 1 Вт. По результатам проведенного моделирования, подготовлены стенды для лазерных экспериментов

На кристаллах и $(\text{Er}, \text{Yb})\text{:ГАБ}$ и $\text{Yb}\text{:ГАБ}$ получена лазерная генерация с диодной накачкой в непрерывном режиме. Максимальная выходная мощность излучения составляла 780 мВт для $(\text{Er}, \text{Yb})\text{:ГАБ}$ и 1.1 Вт для $\text{Yb}\text{:ГАБ}$ на длинах волн 1531 и 1040 нм соответственно.

Кроме того, проведена оценка пространственного качества лазерного пучка. Показано, что профиль распределения интенсивности в поперечном сечении лазерного пучка является гауссовым, а параметр качества пучка генерации (M^2) меньше величины 1,2, что отвечает TEM_{00} моде резонатора. Расходимость генерируемого излучения была близка к дифракционной.

Таким образом, полученные кристаллы $(\text{Er}, \text{Yb})\text{:RAI}_3(\text{BO}_3)_4$ ($R\text{-Y, Gd}$), выглядят достаточно перспективными для создания лазеров с диодной накачкой в области 1.5 мкм. Благодаря высокой интенсивности полосы поглощения в области 980 нм, а также эффективному переносу энергии от ионов иттербия к эрбию в качестве источников накачки можно использовать коммерчески доступные лазерные диоды в области около 1 мкм.

В случае неодим-алюминиевых боратов имеет место аномально слабое концентрационное тушение люминесценции, а коэффициенты поглощения в этих кристаллах на длинах волн накачки в области 808 нм достигают 120 см^{-1} [15]. Это позволяет использовать их в качестве 4х-уровневой активной среды в дисковом лазере упрощенной конструкции с высокоэффективными функциональными параметрами, что

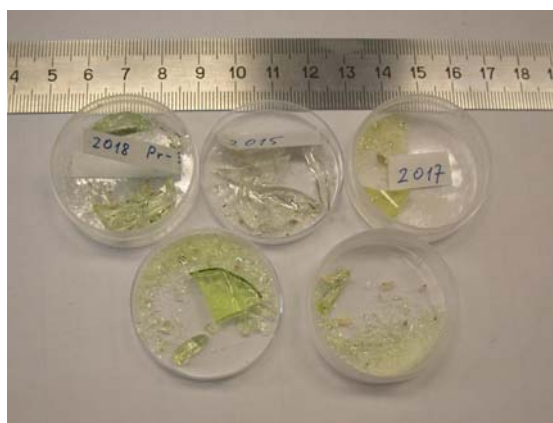
вполне реализуемо на синтезированных в ходе исследований кристаллах. Условия их выращивания приведены в таблице 25 Приложения.

5.4. СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ $(Y,RE)(Al,Ga)_3[BO_3]_4$

Стеклокристаллические композиты на основе редкоземельно-алюминиевых боратов также привлекательны своими оптическими свойствами. В стеклах с базовым составом ИАБ и ГАБ позиции иттрия, гадолиния и алюминия частично замещались церием и празеодимом (позиция Y и Gd) и скандием (позиция Al), а именно: $Y_{1.97}Ce_{0.03}Al_3(BO_3)_4$, $Y_{1.97}Ce_{0.03}Al_3(BO_3)_4 + 100\%$ -ный избыток B_2O_3 , $Y_{1.97}Ce_{0.03}Al_{2.4}Sc_{0.6}(BO_3)_4$, $Y_{1.99}Ce_{0.01}Al_{2.4}Sc_{0.6}(BO_3)_4 + 100\%$ -ный избыток B_2O_3 , $Y_{0.91}Ce_{0.09}Al_{2.4}Sc_{0.6}(BO_3)_4 + 100\%$ -ный избыток B_2O_3 , $Y_{0.97}Pr_{0.03}Al_{2.4}Sc_{0.6}(BO_3)_4 + 100\%$ -ный избыток B_2O_3 , $Y_{0.97}Pr_{0.03}Al_{2.4}Sc_{0.6}(BO_3)_4$, $Y_{0.91}Pr_{0.09}Al_{2.4}Sc_{0.6}(BO_3)_4$, $GdAl_3(BO_3)_4$ (рис.5.21).



а



б

Рис.5.21. Стеклокристаллические композиты ИАБ.

а - глазурь из опыта 2013; б - стеклокристаллические композиты из опытов 2015–2018.

В таблице 26 Приложения представлено общее число образцов, состав исходных веществ и условия получения боратных стекол заданного состава.

Рентгенограммы стеклокристаллических композитов на основе ИАБ и ГАБ сравнивались с “эталонными” рентгенограммами кристаллов $YAl_3(BO_3)_4$ и $GdAl_3(BO_3)_4$ соответственно (рис.5.22).

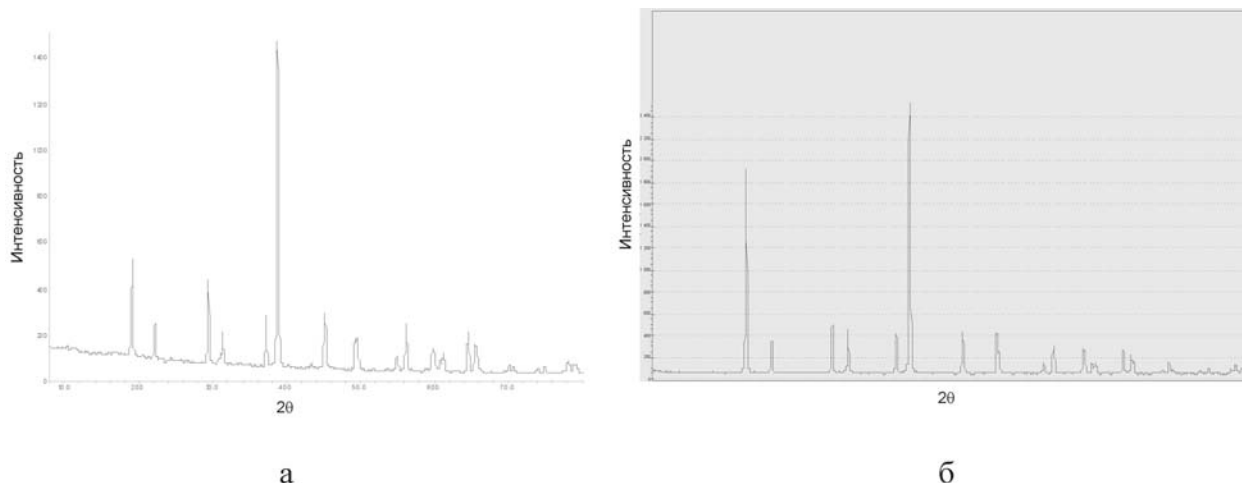


Рис.5.22. “Эталонная” порошковая дифрактограмма. а - $YAl_3(BO_3)_4$; б - $GdAl_3(BO_3)_4$.

Для ИАБ-композитов можно выделить 2 типа рентгеновских спектров: типичные для аморфных веществ - без четких пиков и с интенсивными пиками, свидетельствующими о присутствии кристаллической фазы в стекле. Формирование того или иного типа, как правило, зависело от методики подготовки шихты (с предварительным синтезом или без него). К первому типу принадлежат образцы 2014, 2015, 2017, 2018, 2019 (рис.5.23 а). Рентгенограммы образцов 2006, 2013, а также 2030 (аналогичный 2006) относятся ко второму типу (рис.5.23 б): пики интенсивности хорошо заметны, и часть их совпадает с пиками “эталонной” рентгенограммы кристалла.

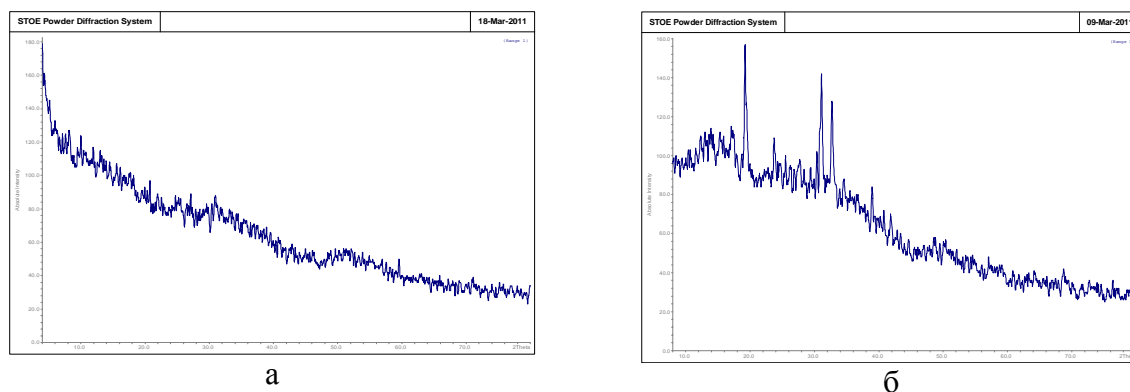


Рис.5.23. Типичные спектры для стеклокристаллических композитов.
а - первого типа (образец 2014); б – второго типа (образец 2030-1).

У стеклокерамики ГАБ всегда присутствует четкий основной пик, а также несколько неявных, характерных для кристаллической фазы (рис.5.24 а), в образце 2102 также идентифицируется кристаллическая фаза: несколько хорошо заметных пиков,

частично совпадающих с пиками рентгенограммы монокристалла (рис.5.24 б).

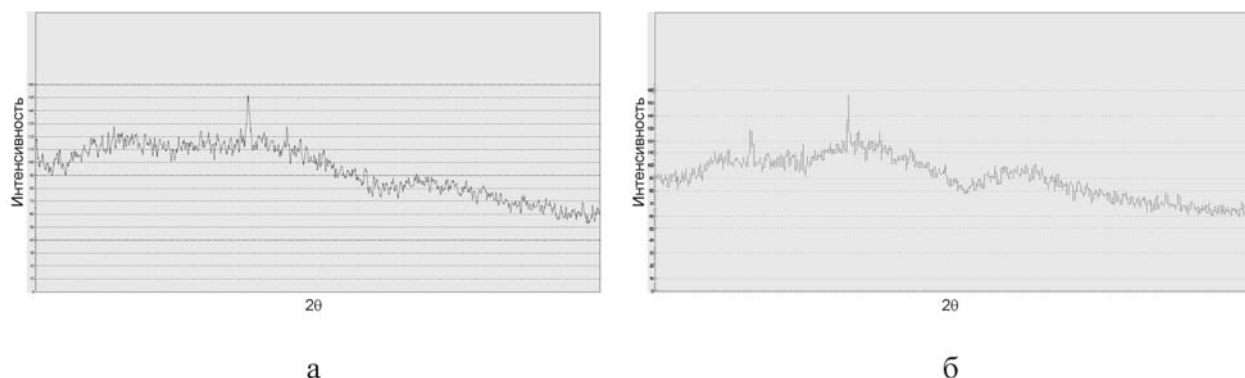


Рис.5.24. Рентгенограммы стеклокристаллических композитов на основе GdAl-бората.
а - опыт 2085; б - опыт 2102.

На ИК спектрах образцов 2014, 2015, 2017, 2018, 2019 наблюдаются интенсивные полосы поглощения валентных колебаний иона BO_3 в области $1380, 1240 \text{ см}^{-1}$ и деформационных колебаний этого иона при $\sim 700 \text{ см}^{-1}$, а также более слабые полосы валентных колебаний иона BO_4 на $\sim 1090, 1030 \text{ см}^{-1}$. Подобная картина типична для боратных стекол (рис.5.25 а). В спектрах образцов 2006, 2013 и 2030 появляется большое число полос во всех диапазонах: $1390 - 1270 \text{ см}^{-1}$ (валентные колебания BO_3), $920 - 880 \text{ см}^{-1}$ (валентные колебания BO_4), в области 700 см^{-1} и при более низких частотах. Это свидетельствует о возникновении новых связей через общие атомы кислорода между треугольными и тетраэдрическими группировками, т.е. о возможном зарождении кристаллической структуры (рис.5.25 б).

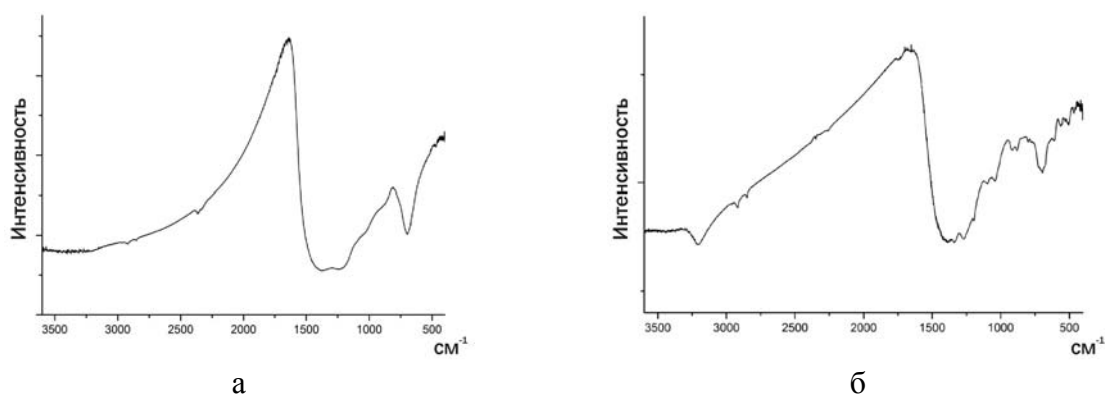


Рис.5.25. Типичные ИК спектры. а - боратных стекол (образец 2014); б – стеклокристаллических композитов (образец 2006) - б.

Сравнив ИК спектры монокристалла и стекло $\text{GdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (образцы 2088,

2085 и 2102), можно отметить сходство в положении некоторых полос поглощения: в области $1375\text{--}1260\text{ см}^{-1}$, соответствующих валентным колебаниям изолированных ионов VO_3 , в пределах $830\text{--}670\text{ см}^{-1}$ – деформационным колебаниям этих ионов, а в диапазоне $570\text{--}460\text{ см}^{-1}$ – трансляциям иона Al^{3+} в октаэдрическом окружении атомов кислорода (рис.5.26 а–в).

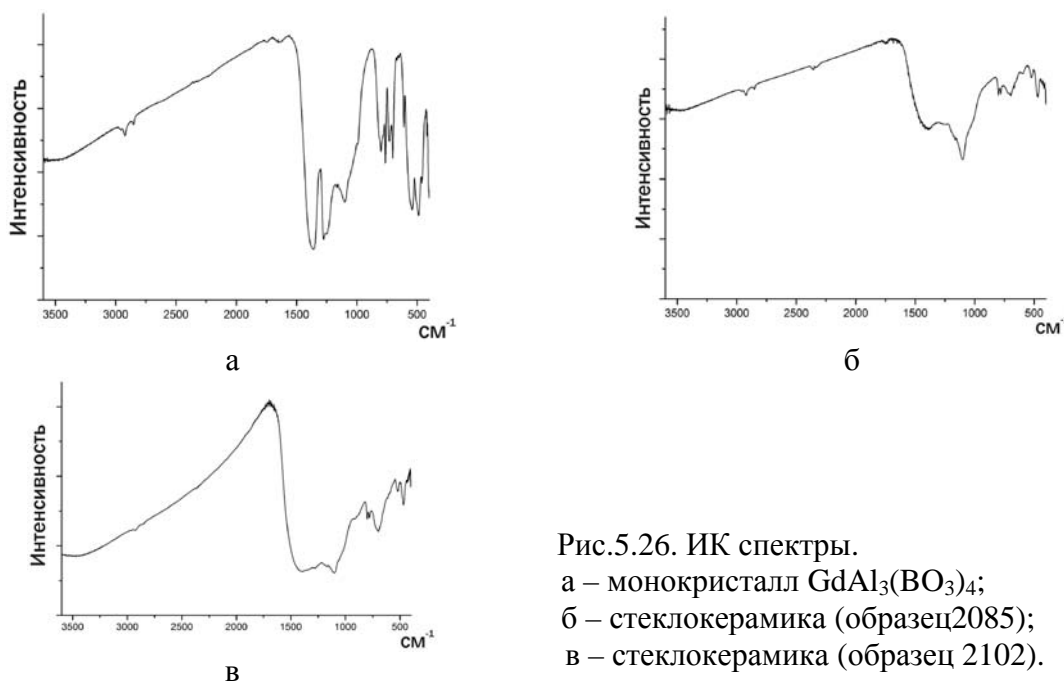
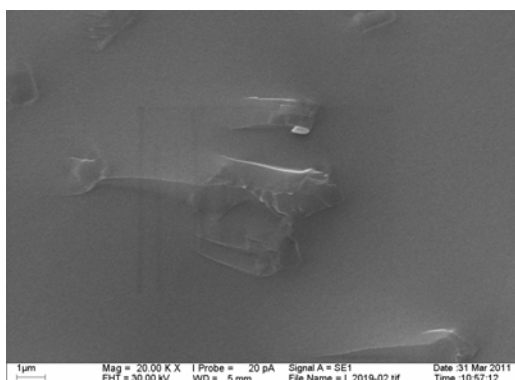


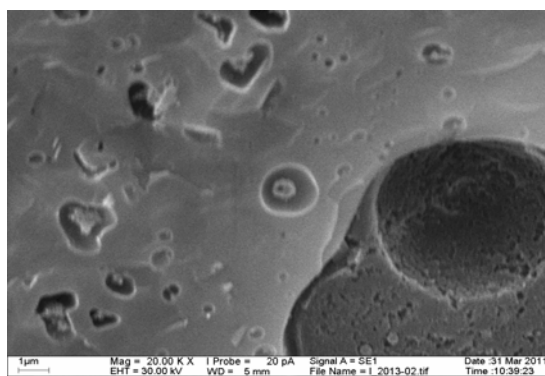
Рис.5.26. ИК спектры.
а – монокристалл $\text{GdAl}_3(\text{VO}_3)_4$;
б – стеклокерамика (образец 2085);
в – стеклокерамика (образец 2102).

Кроме того, в спектре имеются слабо выраженные полосы в области $1200\text{--}900\text{ см}^{-1}$, которые можно отнести к колебаниям тетраэдрических групп VO_4 . Данные сходства в спектрах могут свидетельствовать о зарождении микрокристаллов в стеклообразной матрице.

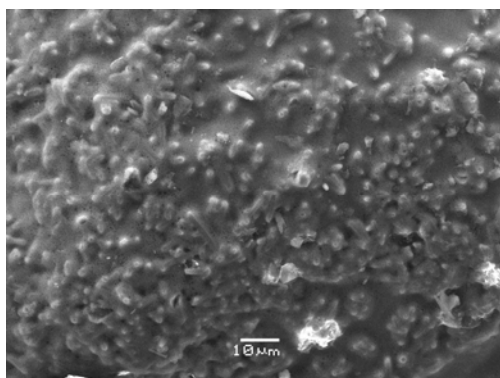
В результате исследования синтезированных стеклокристаллических композитов (образцы 2014 и 2019) при 20000-кратных увеличениях кристаллические кластеры в стекле не обнаружены (рис.5.27 а). На образцах 2013 и 2030 (рис.5.27 б) заметны полости, возможно, заполнявшиеся газообразными продуктами синтеза.



а



б



в

Рис.5.27. Поверхности стекол и стеклокристаллических композитов при больших увеличениях.
а - образец 2019; б - образец 2013; в - образец 2102.

Поскольку в образце 2013 состав стеклообразной матрицы отличается от состава вещества в полостях, то можно предполагать о возможном образовании в них кристаллической фазы, что требует соответствующей разрешающей способности аппаратуры.

Таким образом, в этом разделе показано, что р.з.-хромовые бораты $R\text{Cr}_3(\text{BO}_3)_4$, где $R=\text{La-Nd}$, кристаллизуются в моноклинной пр. гр. $C2/c$. Бораты с $R=\text{Sm-Er}$ в зависимости от условий кристаллизации могут формировать как ромбоэдрические (пр.гр. $R32$), так и моноклинные (пр.гр. $C2/c$) фазы. при отношении кристаллообразующего вещества к растворителю 1:1 (мас.доли) устойчивы ромбоэдрические фазы, а в случае 1.5:1 – ромбоэдрические с вростками моноклинного политипа. При их отношении 2.3:1 образуются моноклинные (Sm , Tb , Dy , Ho) и ромбоэдрические (Eu , Gd) соединения. У $\text{EuCr}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{GdCr}_3(\text{BO}_3)_4$ при всех соотношениях бората и растворителя и во всем исследованном температурном интервале стабильна ромбоэдрическая модификация, тогда как в случае Y и Tm-Lu эти фазы не образуются. Используя специальные технологические приемы, получены

кристаллы номинального состава редкоземельно-алюминиевых боратов. На этих кристаллах, легированных ионами иттербия, получены лазерные импульсы ультракороткой длительности, что актуально для различных областей науки и промышленности.

Основные публикации (статьи) автора к главе 5

- V.E. Kisel, K.N. Gorbachenya, A.S. Yasukevich, A.M. Ivashko, N.V. Kuleshov, V.V. Maltsev, and N.I. Leonyuk. Passively Q -switched microchip (Er,Yb): $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ diode-pumped laser. *Optics Letters* V.37 №13 (2012) 2745–2747.
- В.С. Куражковская, Е.А. Добрецова, Е.Ю. Боровикова, В.В. Мальцев, Н.И. Леонюк. Инфракрасная спектроскопия и строение редкоземельных хромовых боратов. $\text{RCr}_3(\text{BO}_3)_4$ (R=La-Er). *Журнал структурной химии* Т.52 №4 (2011) 721-729.
- N. Tolstik, S. Heinrich, A. Kahn, E. Volkova, V. Maltsev, N. Kuleshov, G. Huber, N. Leonyuk High-temperature growth and spectroscopic characterization of Er,Yb: $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ epitaxial thin layers. *Optical Materials* V.32 (2010) 1377-1379.
- Е. А. Волкова, Д. А. Ксенофонтов, В. В. Мальцев, Н. И. Леонюк, Ю. К. Кабалов, С. Н. Барило, Г. Л. Бычков, Н. А. Толстик, Н. В. Кулешов. Жидкофазная эпитаксия монокристаллических слоев $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$, соактивированных Er и Yb - основы планарных волноводов. *Неорганические материалы* Т.47 № 9 (2011) 1079–1082.
- Н.А. Толстик, В.Э. Кисель, Н.В. Кулешов, В.В. Мальцев, Е.В. Копорулина, Н.И. Леонюк. Er,Yb: $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ - новая активная среда для лазеров с диодной накачкой в области 1.5-1.6 мкм. *Сб. научных трудов VIII Международной научной конференции «Лазерная физика и оптические технологии»* Минск, Беларусь. Т.1 (2010) 129-132.
- Н.А. Толстик, В.Э. Кисель, Н.В. Кулешов, В.В. Мальцев, Е.В. Копорулина, Н.И. Леонюк. Перенос энергии между ионами Yb^{3+} и Er^{3+} в кристалле (Er,Yb): $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$. *Оптика и спектроскопия*. Т.111 №1 (2011) 90-95.
- Н.И. Леонюк, В.В. Мальцев, Е.В. Копорулина, Е.А. Волкова, Л.В. Некрасова, О.В. Пилипенко. Кристаллогенезис в многокомпонентных стеклообразующих расплавах: бораты, танталаты, ванадаты, купраты, фосфаты. *Проблемы кристаллологии*. Вып.6. М.: ГЕОС (2009) 178-212.
- N.I. Leonyuk, V.V. Maltsev, E.A. Volkova, E.V. Koporulina, N.V. Nekrasova, N.A. Tolstik, N.V. Kuleshov. High-temperature crystallization of novel rare-earth borate materials: single crystals and thin films. *J. of Physics: Condense Series* V.170 (2009) 012010 .
- J.Y. Wang, H.J. Zhang, M.H. Jiang, M.N. Nikitina, V.V. Maltsev, N.I. Leonyuk. Flux growth and external morphology of KTiOPO_4 crystals. *Crystal Growth & Design* V.9 Issue 2 (2009) 1190-1193.
- N. Tolstik, S. Heinrich, A. Kahn, E. Volkova, V. Maltsev, N. Kuleshov, G. Huber, N. Leonyuk High-temperature growth and spectroscopic characterization of Er,Yb: $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ epitaxial thin layers. *Optical Materials* V.32 (2010) 1377-1379.
- N.A. Tolstik, V.E. Kisel, N.V. Kuleshov, V.V. Maltsev, N.I. Leonyuk. Er,Yb: $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ – efficient 1.5 μm laser crystal. *Appl. Phys. B* V.97 (2009) 357-362.

- И.Т. Боднар, В.В. Филиппов, Н.В. Кулешов, Н.И. Леонюк, В.В. Мальцев, О.В. Пилипенко. Некоторые оптические характеристики беспримесного и легированного ионами Yb^{3+} кристалла $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$. *Неорганические материалы* Т.44 № 8 (2008) 976-978.
- О.В. Пилипенко, В.В. Мальцев, Е.В. Копорулина, Н.И. Леонюк, Н.А. Толстик, Н.В. Кулешов. Выращивание лазерных кристаллов $(\text{Yb,Er})\text{:YAl}_3(\text{BO}_3)_4$. *Кристаллография* Т.53 № 2 (2008) 361-363.
- V. V. Maltsev, E. A. Volkova, N. I. Leonyuk, N. A. Tolstik, N. V. Kuleshov. Highly efficient Er- and Yb - doped $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ laser materials: crystal growth and characterization. *J. Optoelectronics and Advanced Materials* V.10 № 11 (2008) 2890-2893.
- N.A. Tolstik, G. Huber, V.V. Maltsev, N.I. Leonyuk, N.V. Kuleshov. Excited state absorption, energy levels and thermal conductivity of $\text{Er}^{3+}\text{:YAB}$. *Applied Physics B: Lasers and Optics* V.92 №4 (2008) 567-571.
- В.В. Филиппов, И.Т. Боднар, Н.В. Кулешов, Н.И. Леонюк, В.В. Мальцев, О.В. Пилипенко. Дисперсия и температурная зависимость показателей преломления чистых и легированных ионами Yb^{3+} кристаллов $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ в видимом диапазоне спектра. *Оптический вестник* Т.74 № 10 (2007) 85-87.
- N.I. Leonyuk, E. Cavalli, G. Galestani, N.V. Kuleshov, J.M. Dawes, V.V. Maltsev, E.V. Koporulina, E.A. Volkova, O.V. Pilipenko. A New generation of nonlinear optical and laser crystals of rare earth borate and tantalate families. *J. of Optoelectronics and Advanced Materials* V.9 № 5 (2007) 1206-1214.
- N.I. Leonyuk, V.V. Maltsev, E.A. Volkova, O.V. Pilipenko, E.V. Koporulina, V.E. Kisel, N.A. Tolstik, S.V. Kurilchik, N.V. Kuleshov. Crystal growth and laser properties of new $\text{RAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (R = Yb, Er) crystals. *J. of Optical Materials* V.30 №1 (2007) 161-163.
- N.A. Tolstik, S.V. Kurilchik, V.E. Kisel, N.V. Kuleshov, V.V. Maltsev, O.V. Pilipenko, E.V. Koporulina, N.I. Leonyuk. Efficient 1-Watt continuous-wave diode-pumped Er,Yb: $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ laser. *Optics Letters* V.32 № 22 (2007) 3233-3235.
- О.В. Пилипенко, В.В. Мальцев, Н.И. Леонюк. Выращивание и морфология кристаллов $(\text{Nd,Y})(\text{Al,Ga})_3(\text{BO}_3)_4$ со структурой хантита. *Вестник МГУ, серия 4 - Геология* №2 (2006) 68-69.
- N.I. Leonyuk, V.V. Maltsev, E.A. Volkova, O.V. Pilipenko, E.V. Koporulina, V.E. Kisel, N.A. Tolstik, S.V. Kurilchik, N.V. Kuleshov. Crystal growth and laser properties of new $\text{RAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (R=Yb, Er) crystals. *J. of Optical Materials* V.30 (2006) № 1 161-163.
- N.I. Leonyuk, E.V. Koporulina, V.V. Maltsev, J. Li, H.J. Zhang, J.X. Zhang, J.Y. Wang. Growth and characterization of $(\text{Tm,Y})\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ and $(\text{Yb,Y})\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ crystals. *J. of Crystal Growth* V.277 (2005) 252-257.
- N.I. Leonyuk, E.V. Koporulina, V.V. Maltsev, A.V. Mokhov, O.V. Pilipenko. High temperature crystallization of $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ and $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ doped with Sc^{3+} and Ga^{3+} . *J. of Crystal Growth* V.281 № 2-4 (2005) 587-591.
- N.I. Leonyuk, E.V. Koporulina, V.V. Maltsev, O.V. Pilipenko, M.D. Melekhova, A. V. Mokhov. Crystal growth and characterization of $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ doped with Sc, Ga, Pr, Ho, Tm, Yb. *J. of Optical Materials* V.26 №4 (2004) 443-447.
- E.V. Koporulina, O.V. Pilipenko, V.V. Maltsev, N.I. Leonyuk, A.V. Mokhov. Flux growth, morphology and composition of $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ crystals doped with Pr, Ho, Yb, Tm. *J. of Optoelectronics and Advanced Materials* V.5 №3 (2003) 615-620.

Глава 6. СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ФАЗООБРАЗОВАНИЯ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ РАСПЛАВОВ

6.1. КУПРАТЫ, ОКСИДЫ И ОКСОСОЛИ МЕДИ

Базовые структурные модули

Логическим обобщением изложенных в главе 3 результатов по синтезу купратов должно быть определение их места в семействе многочисленных кислородных соединений меди и оценки полученных данных для расширения представлений об особенностях их кристаллизации, составе, структуре и свойствах. Анализ условий синтеза, состава и кристаллохимических особенностей этих соединений показывает, что их можно рассматривать как оксиды, где атомы кислорода в равной мере принадлежат всем катионам, купраты с кислородом, относящимся к кислотному радикалу, и оксосоли меди с частью атомов кислорода, входящих в состав кислотного радикала (табл.6.1) [1].

Таблица 6.1. Примеры генетической взаимосвязи кислородных соединений меди

	Оксиды	Оксосоли	Соли (купраты)
Простые	Один катион: CuO, Cu ₂ O	Один кислотный радикал из CuO ₄ -квадратов: 2212	Один кислотный радикал из CuO ₄ -квадратов: CaCuO ₂ , SrCuO ₂
Сложные	Несколько катионов: делафоссит CuFeO ₂	Два кислотных радикала: оксосоли меди	Два кислотных радикала: CuGeO ₃ ; Bi ₂ CuO ₄

Все соединения этого семейства можно разделить на пять групп: 1) структуры, основанные на плотнейших упаковках (оксиды), а с учетом их мотивов - 2) нуль-, 3) одно-, 4) двух- и 5) трехмерные структуры [2]. Медь-кислородный плоский CuO₄-четыреугольник, как устойчивый комплекс для большинства Cu-содержащих соединений участвует в формировании цепочек, лент и трехмерных построек. Многие купраты содержат атомы кислорода, не принадлежащие медь-кислородному мотиву, что приближает их к типичным оксидам. Если собственно оксиды меди Cu₂O и CuO построены по принципу кубической плотнейшей упаковки, то в формировании структур купратов ведущая роль принадлежит (Cu-O)-модулям, которые образуют, как правило, цепочечные и слоистые постройки, что определяется характером структурной единицы. Некоторые соединения, являясь формально купратами (т.к. содержат базовые единицы

из квадратов CuO_4), представляет собой промежуточный вариант, где (Cu-O)-модули приспосабливаются к исходной плотноупакованной структуре или, играя роль комплексных ионов, сами располагаются в решетке по закону атомарных структур. С позиции полимеризации (Cu-O)-строительных единиц - квадратов, эти соединения относятся к островным, цепочечным, слоистым и каркасным купратам. Такое деление предполагает выявление генетических связей между различными соединениями, что, в свою очередь, может коррелировать с проявлением общих свойств в конкретных случаях.

Структуры с островными (Cu-O)-мотивами (нульмерные)

К купратам с такими мотивами прежде всего относится Bi_2CuO_4 (рис.6.1) [3], в структуре которого присутствуют изолированные CuO_4 -квадраты. Островные (Cu-O)-комплексы трех типов - CuO_4 -квадраты, некомпланарные кольца из шести связанных по ребрам (Cu-O)-прямоугольников и изометричные кластеры из 18 CuO_4 -квадратов - установлены в структуре BaCuO_2 [4], а пары шестерных колец в структуре $\text{Ba}_9\text{Cu}_7\text{O}_{15}\text{Cl}_2$ [5] (рис.6.2). Изолированный CuO_4 -квадрат содержит также структура CuV_2O_4 [6].

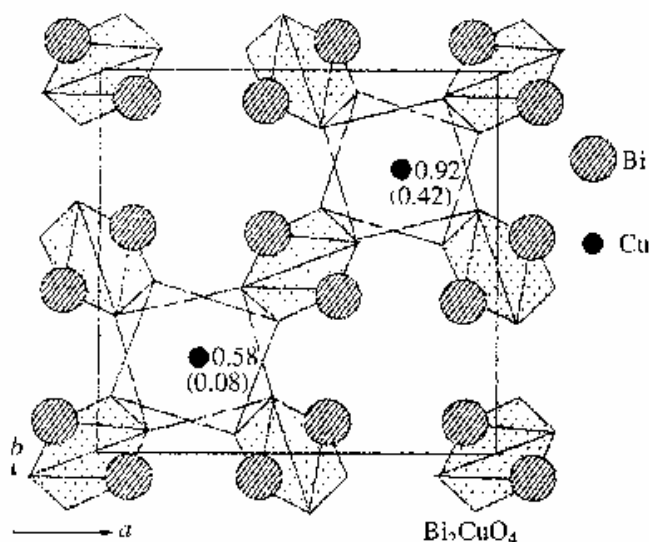


Рис.6.1. Кристаллическая структура Bi_2CuO_4 . Цифры указывают координаты атомов меди по z -оси в долях параметра ячейки.

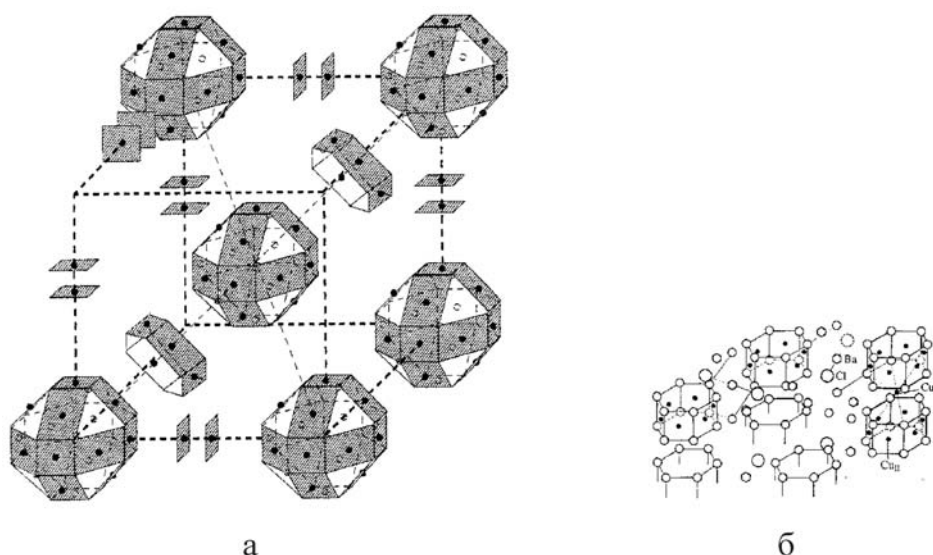


Рис.6.2. Островные (Cu-O)-мотивы. а - BaCuO₂; б - Ba₉Cu₇O₁₅Cl₂.

Цепочечные и ленточные структуры (одномерные)

Медь-кислородные мотивы, бесконечные в одном направлении, представляют собой цепочки и ленты из CuO₄-квадратов, а также их различные комбинации. Тип образующегося на его основе лучевого модуля Mch (chain – цепочка) или Mrb (ribbon – лента) зависит от размера и валентности солеобразующего катиона в купрате. Если размер одно- или двухвалентного катиона не превышает величину Cu²⁺ ($r_{Cu^{2+}} = 0.71 \text{ \AA}$ в четверной координации [7]), основой структуры является (Cu-O)-лента, в которой CuO₄-квадраты контактируют сторонами. Такая конфигурация характерна для CuGeO₃ [8] с модулем Mrb1 (рис.6.3 а), а также для LiCu₂O₂ [9] - Mrb2 и LiCuO₂ [10] - Mrb3 (рис.6.3 б, в). Структуру LiCuO₂ (Mrb3), дефицитную по катиону, имеют также полученные при высоких давлениях щелочноземельные купраты Ca_{0.83}CuO₂ [11], Sr_{0.73}CuO₂ [12] и Ba_{0.67}CuO₂ [13].

В присутствии купратообразующего катиона и дополнительного аниона, в частности хлора, лента сохраняется, но становится гофрированной - Mrb4 в Ba₃Cu₂O₄Cl₂ [14] на рисунке 6.3 г. В случае с Y³⁺ (Cu-O)-лента разрывается и образуется модуль Mrb5 (рис.6.3 д), где пары имеющих общую сторону CuO₄-квадратов связаны друг с другом вершинами, как это имеет место в структуре Y₂Cu₂O₅ [15] ($r_{Y^{3+}} = 1.04 \text{ \AA}$ в шестерной координации). В ней координационный полиэдр меди - сплюснутый тетраэдр. Подобные комплексы, сформировавшиеся в природных условиях, отмечены в структурном типе малахита [16], но в его (Cu-O)-четырёхугольнике два атома

кислорода заменены на группы (OH)⁻, а роль соединительного полиэдра вместо шестивершинника Y-O в Y₂Cu₂O₅ играет плоский треугольник [CO₃]²⁻.

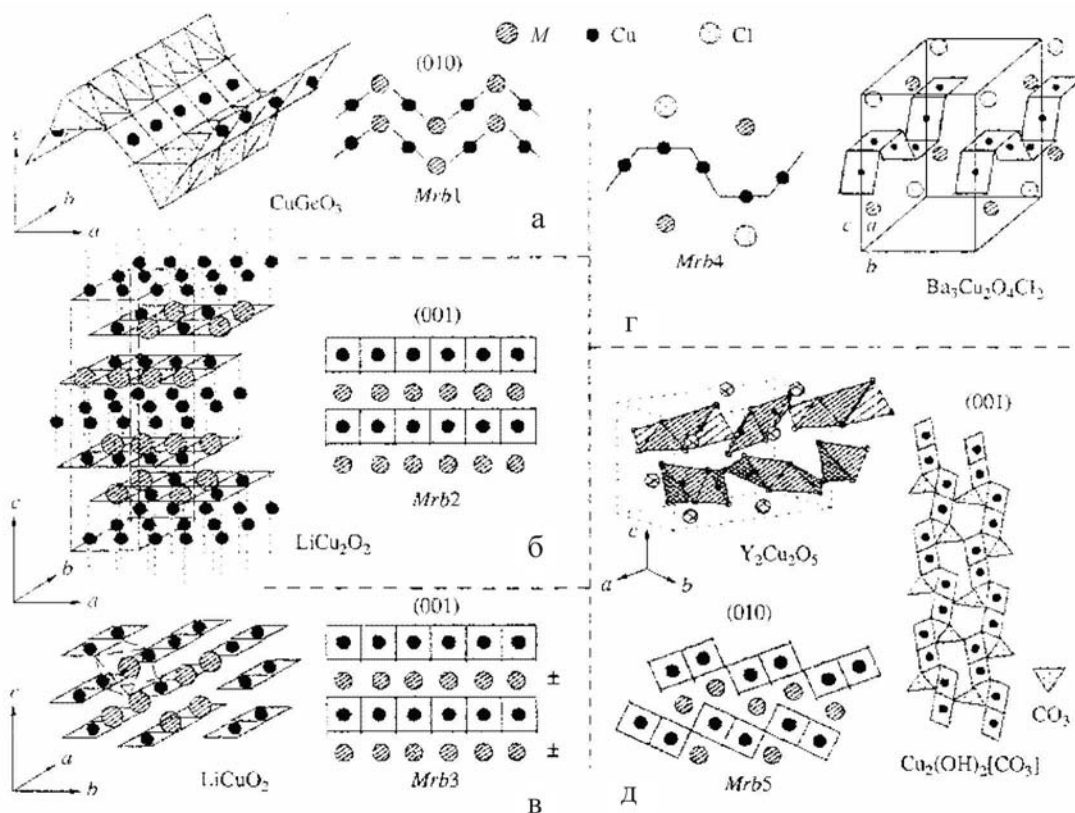


Рис.6.3. Структуры купратов с лучевыми ленточными модулями, содержащими Mrb. а - CuGeO₃-Mrb1; б - LiCu₂O₂-Mrb2; в - LiCuO₂-Mrb3; г - Ba₃Cu₂O₄Cl-Mrb4; д - Y₂Cu₂O₅ и малахита Cu₂(OH)₂[CO₃] - Mrb5. M – катион.

Слоистые купраты с CuO₂-плоскостью (двумерные)

Эти мотивы представлены в большой группе соединений, содержащих слои из CuO₄-квадратов и образующихся на их основе “плоскостных модулей” [17]. В самом распространенном из них плоскость «собрана» из соединенных вершинами CuO₄-квадратов. С купратообразующими катионами плоскостной (Cu-O)-мотив формирует комплекс из медь-кислородных сеток и катионных слоев, лежащих выше и ниже плоскости (Cu-O)-сетки, которую можно назвать модулем Mch-pl (рис.6.4 а). Подобные комплексы выделены в трех основных типах структур - P1, P2 и P3 (рис.6.4 б, в, г), в которых катионные слои иногда дополняются атомами кислорода в зависимости от типа катиона.

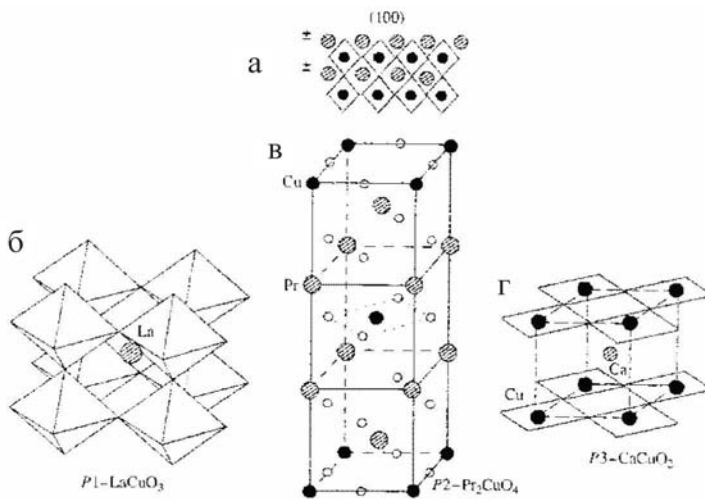


Рис.6.4. Основные типы структур слоистых купратов. а - Mch-pl; б - LaCuO_3 ; в - Pr_2CuO_4 ; г - CaCuO_2 .

Все многообразие структурных типов слоистых купратов возникает либо за счет воспроизведения этих трех модулей (рис.6.5 а), либо чередованием со слоями (рис.6.5 б), которые можно определить, как “блокирующие”, т.е. препятствующие реализации модуля и вследствие этого создающие новый структурный тип.

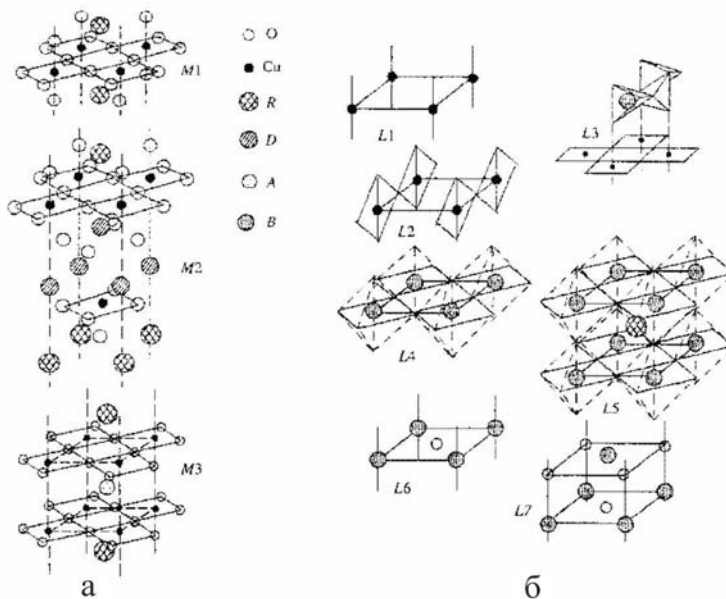


Рис.6. 5. Основные структурные модули в слоистых купратах. а - Cu-содержащие модули $M1$, $M2$ и $M3$ ($R=\text{Ba, Sr, р.з.э}$); б - блокирующие слои $L1 = \text{BO}_x$ ($x = 0, B = \text{Cu}$); $L2 = \text{BO}_x$ ($x = 1, B = \text{Cu}$); $L3 = \text{BO}_x$ ($x = 1, B = \text{Al, Ga}$); $L4 = \text{BO}_x$ ($x = 2, B = \text{Nb, Sn}$); $L5 = 2\text{BO}_x$ ($x = 2, B = \text{Ti, Sn}$); $L6 = m\text{BO}_x$ ($m = 1, B = \text{Tl, Bi, Pb, Pb+Cu, La+Sr, Hg}$); $L7 = m\text{BO}_x$ ($m = 2, B = \text{Tl, Bi}$). A и D – прочие катионы

В качестве примера можно сопоставить структуры La_2CuO_4 как бесконечное воспроизведение модуля $M1$ (...+LaO-CuO₂-LaO+...) и $\text{HgBa}_2\text{CuO}_5$ в виде переслаивания модуля $M1$ с блокирующим слоем HgO (...+BaO-CuO₂-BaO-HgO+...). Для $M3$ существует и вариант усложнения модуля, когда фрагмент структуры с пр. гр. $P3\text{-CaCuO}_2$ повторяется несколько раз между слоями RO .

Купраты с плоскостью Cu_2O_3 (леддерные структуры)

В этом случае плоскостной (Cu-O)-мотив воспроизводит сдвоенную (Cu-O)-цепочку в плоскости квадратов в перпендикулярном ей направлении, образуя плоскостной модуль Mch-ld (рис.6.6 а). Простейшую лестничную структуру имеет купрат SrCu_2O_3 (рис.6.6 б). При чередовании модулей Mch-pl и Mch-ld в плоскости (ab) реализуется ряд родственных структурных типов, также относимых к лестничным структурам (рис.6.6 в, г). В присутствии дополнительного аниона образуется третий плоскостной модуль, Mrb-pl (рис.6.6 д). Он является основой структуры $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_4\text{Cl}_2$, а (Cu-O)-комплекс в нем может быть составлен из скрещенных лент [18].

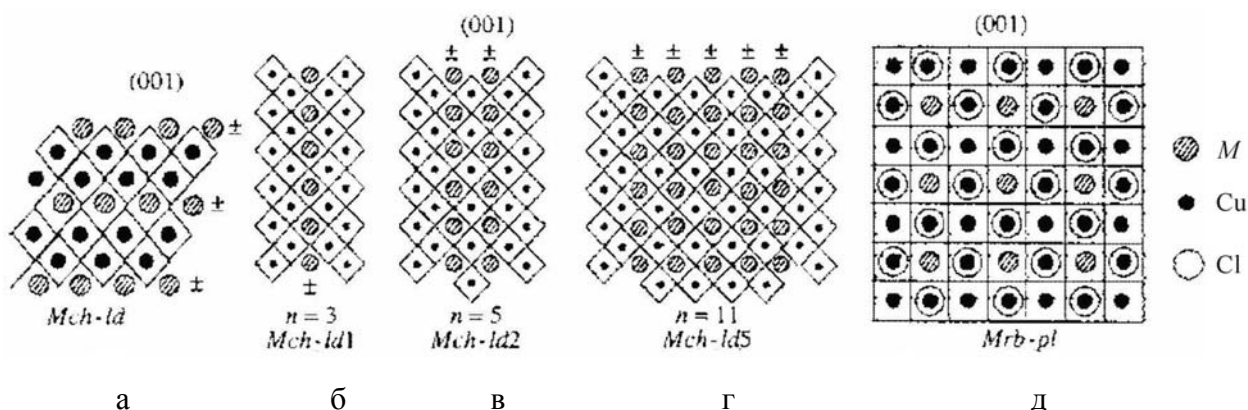


Рис.6.6. Плоскостные модули в леддерных структурах. а - модуль Mch-ld; его производные в соединениях: б - SrCu_2O_3 (б), в - $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$; г - $\text{Sr}_5\text{Cu}_6\text{O}_{11}$ из серии $\text{Sr}_{n-1}\text{Cu}_{n+1}\text{O}_{2n}$ с $n = 3, 5, 11$; д - модуль Mrb-pl в структуре $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_4\text{Cl}_2$. M – катион.

У купратов существует также ряд структур с сочетанием плоскостных и лучевых модулей. Одна из них - хорошо известная структура $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, в которой одновременно присутствуют медь-кислородные сетки и цепочки из CuO_4 -квадратов (рис.6.7 а).

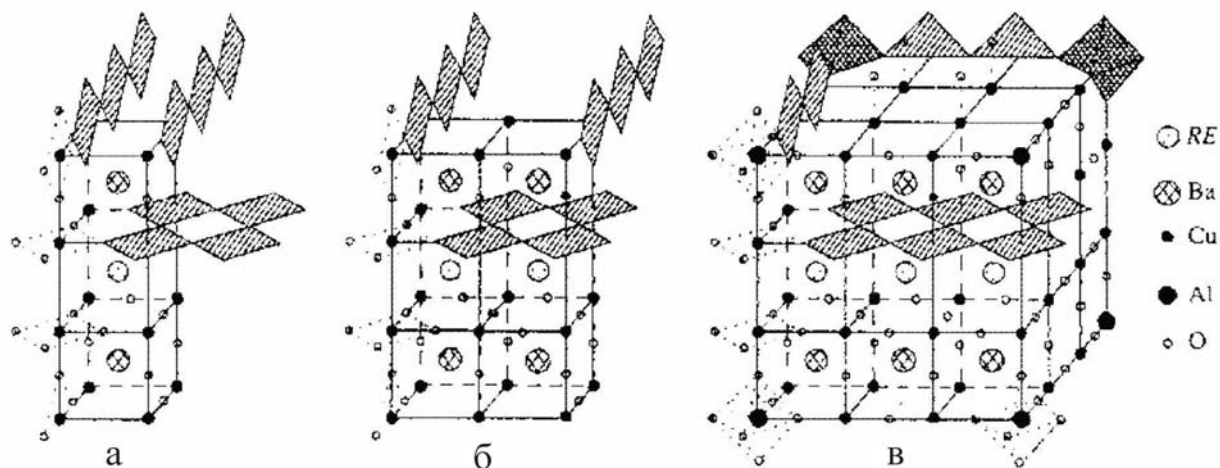


Рис.6.7.(Cu-O)-мотивы в структурах фаз типа 123. а - $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$; б – фаза 123-орто-II; в - сверхструктура 123-(3x3). RE – р.з.э.

Аналогичное объединение мотивов наблюдается в близких структурных типах - у $\text{YBa}_2(\text{Cu,Zn})_3\text{O}_{6,5}$ (рис.6.7 б) и в сверхструктуре 3x3 у $\text{Tb}_{1,64}\text{Y}_{7,2}\text{Ba}_{18}\text{Cu}_{24,52}\text{O}_{49,5}$ [19] (рис.6.7 в).

Система Ва-Са-Сu-О [20] представляет собой политипную серию с изоморфными замещениями, в которую соединение $\text{Y}(\text{Ca})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ может быть включено с учетом возможного замещения $\text{Ca} \rightarrow \text{Y}$. Существенно, что несверхпроводящая $\text{Y}(\text{Ca})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ и сверхпроводящая $\text{Y}(\text{Ca})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ модификации с точки зрения модулярного подхода являются лишь членами меротипной серии, т.е. структурно различные, чем и объясняются их свойства. Для фаз типа Ви-2212 как членов полисоматической серии аномально высокие температуры перехода в сверхпроводящее состояние, наблюдавшиеся экспериментально [18], могут быть связаны с локальными деформациями кристаллической решетки и твердофазными реакциями на границах блоков, как было предложено и автором работы [21].

Плоскостные и лучевые модули одновременно присутствуют и в структурах фаз с общей формулой $[\text{M}_2\text{Cu}_2\text{O}_3]_m[\text{CuO}_2]_n$ (рис.6.8), в которых модули Mch-ld и Mrb2 несоизмерны друг с другом. При их контакте период субъчейки вдоль оси соразмерности c для “лестничной” плоскости $[\text{Cu}_2\text{O}_3]$ равен диагонали CuO_4 -квадрата, а для ленты $[\text{CuO}_2]$ его стороне. В итоге, в соразмерном приближении первый параметр увеличивается в 7, а второй в 10 раз [20].

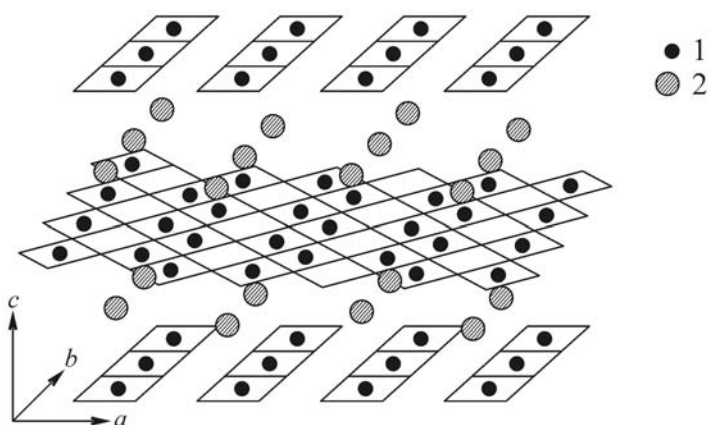


Рис.6.8. Сочетание (Cu-O)-мотивов в кристаллической структуре несоразмерной фазы $[M_2Cu_2O_3]_m[CuO_2]_n$. 1 - Cu; 2 - катион

Проведенный анализ показывает, что все известные типы серий модулярных структур могут быть выделены в семействе слоистых купратов. Все высокотемпературные сверхпроводники могут быть приписаны к единой меротипной серии, в которой общий фрагмент представляет собой часть структуры бесконечного слоя $CaCuO_2$, принимая во внимание изоморфные замещения Ca на Y. Резервуары свободных носителей заряда представлены блокирующими слоями, состав и структура которых изменяется в широких пределах.

Идентификация полисоматических серий актуальна для понимания физических свойств и их корреляции со структурными особенностями. Например, конечные члены A и B полисоматической серии, описанной для фазы Bi-2212, различаются не только по симметрии. Конечный член A ($Sr_{1+x}Bi_{1-x}O_3$), скорее всего, является оксидом, а конечный член B ($CaCuO_2$) купратом. Таким образом, фаза 2212 и проявляет свойства и оксида и соли.

Каркасные купраты (трехмерные)

В качестве их представителя может рассматриваться Cu_6O_8YCl [21] (рис.6.9). Медь-кислородные квадраты в его структуре, соединяясь вершинами по типу Mch, образуют изометричные кластеры, внутри которых размещаются ионы Cl^- ($r_{Cl^-}=1.70\text{\AA}$). Кластеры располагаются по центрам ребер кубической гранецентрированной ячейки, в вершинах которой находятся атомы иттрия в восьмерной кубической координации.

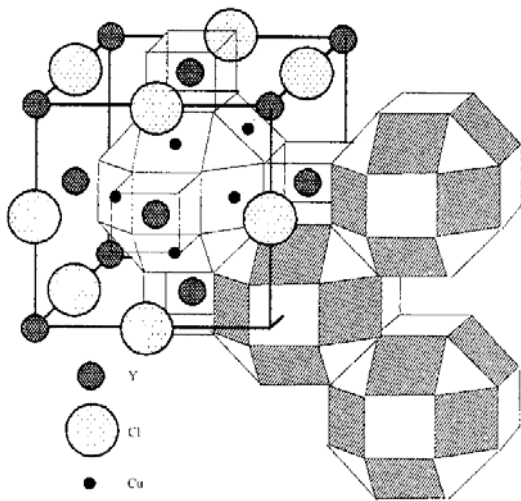


Рис.6.9. Кристаллическая структура $\text{Cu}_6\text{O}_8\text{YCl}$.

При сочетании лучевых мотивов типа Mch в структуре $(\text{La,Sr})_8\text{Cu}_8\text{O}_{20}$ [22] образуется каркас с каналами, содержащими вытянутые вдоль их оси цепочки $[\text{CuO}_3]$, а также атомы La и Sr (рис.6.10).

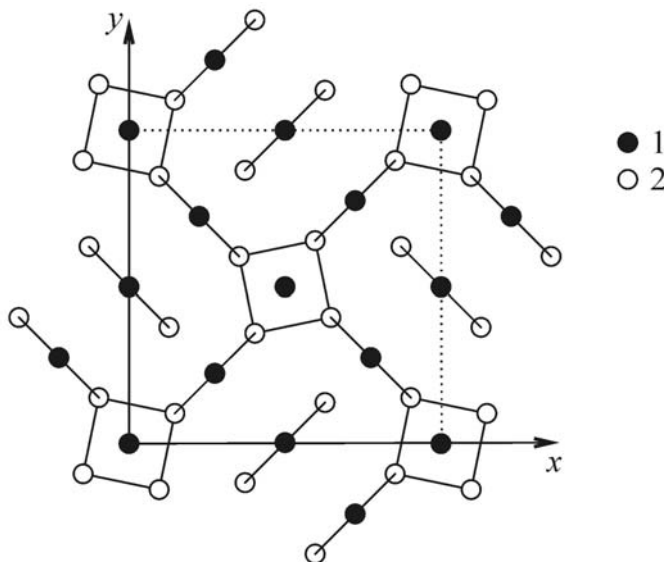


Рис.6.10. Каркас в структуре $(\text{La,Sr})_8\text{Cu}_8\text{O}_{20}$. 1 - медь; 2 - кислород

Влияние типа катиона на конфигурацию (Cu-O)-мотива

При установлении взаимосвязей между структурами купратов рассматривалось изменение медь-кислородных мотивов в зависимости от типа (заряда и величины радиуса) дополнительного катиона. На рис.6.11 представлена зависимость степени полимеризации (N) Cu-O-структурной единицы, определяющая отношение количеств атомов меди и кислорода, от величины радиуса катионов $r(\text{Å})$, участвующих в объединении (Cu-O)-мотивов. Рассмотрены только структуры с одним типом структурных единиц с целью избежать возможного влияния на изучаемую зависимость взаимодействия различных (Cu-O)-модулей между собой.

На рис.6.11 различаются две пересекающиеся ветви. Первая из них связывает соединения, в которых степень поликонденсации CuO_4 -квадратов меняется в зависимости от радиуса купратообразующего катиона, что свидетельствует о подчиненной роли медь-кислородных структурных единиц. Они подобны оксидам, хотя у них все атомы кислорода задействованы в структурных единицах Cu-O. Относящаяся сюда, например, структура Bi_2CuO_4 представляет собой устойчивые молекулы Bi_2O_3 , соединенные изолированными квадратами.

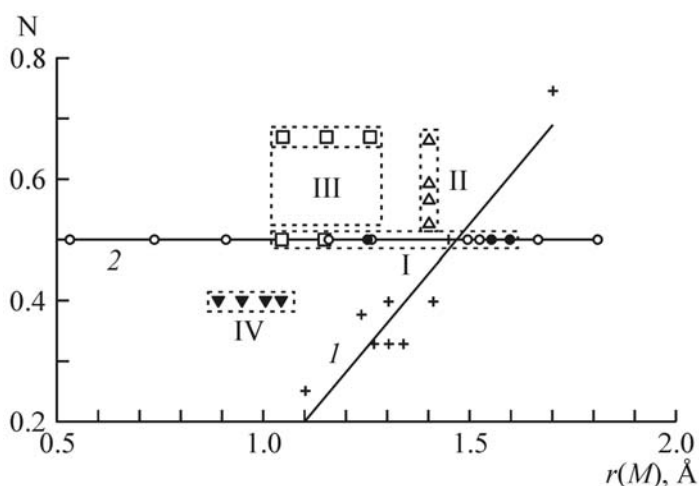


Рис.6.11. Корреляция между степенью полимеризации (Cu-O)-комплексов α и радиусом добавочного катиона $r(M)$ для слоевых (I), леддерных (II) купратов, несоизмерных фаз (III), соединений типа $M_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ (IV) и других Cu-содержащих оксидов, которые составляют две разные ветви 1 и 2.

По характеру строения структур близки к ним Ca_2CuO_3 и SrCuO_2 . Обе разновидности представляют собой переслаивающиеся оксидные фрагменты CaO (SrO) - тип NaCl - с цепочками, характер которых определяется размером катиона соответствующего оксида: у кальциевой разновидности цепочка одинарная, а у стронциевой - сдвоенная. Соединения с лантаном ($\text{LaCuO}_{2.5}$, $\text{La}_8\text{Cu}_8\text{O}_{20}$, LaCuO_3) имеют в разной степени искаженный структурный тип перовскита, представленный к.п.у. из атомов лантана и кислорода и медью, занимающей часть октаэдрических пустот. К этому же типу принадлежит и $\text{Ba}_3\text{Sc}_4\text{Cu}_3\text{O}_{12}$ со структурным элементом в виде «объемной» цепочки. В нем к.п.у. формируют Ba и кислород, Sc занимает октаэдрические пустоты, а структурная единица Cu-O располагается вдоль оси c , занимая вакантные положения Ba. Структуры этой же ветви с изометричными кластерами и максимальной степенью полимеризации также в этом плане аналогичны оксидам. Например, у $\text{Cu}_6\text{O}_8\text{YCl}$ атомы иттрия расположены по закону гранецентрированной кубической решетки, т.е. к.п.у. Позиции в центрах октаэдрических пустот заселены атомами хлора, вокруг которых формируется Cu-O-кластер в виде своеобразного комплексного аниона. Следовательно, для всех таких структур характерно возрастание степени полимеризации структурных

единиц Cu-O при увеличении радиуса купратообразующего катиона - от изолированных квадратов до изометричных кластеров, образующих каркасы.

Вторая ветвь на рис.6.11 представлена купратами с постоянной степенью поликонденсации ($N=0.5$) структурных единиц (Cu-O), но относящихся к разным категориям. При солеобразующем катионе, более мелком, чем у меди, только у CuGeO_3 существует лучевой ленточный модуль. Этим же модули присутствуют в структурах купратов со щелочными элементами - LiCu_2O_2 , LiCuO_2 , NaCuO_2 , KCuO_2 , RbCuO_2 , CsCuO_2 в широком интервале величин радиусов. Для двухвалентных катионов лучевой ленточный модуль известен только у $\text{Ba}_3\text{Cu}_2\text{O}_4\text{Cl}_2$. В большинстве случаев с двух- и трехвалентными катионами образуются слоевые или лестничные модули (группы I и II на рис.6.11). Этой же ветви принадлежит структурная единица в виде шестерного кольца (свернутая лента) в структуре $\text{Ba}_9\text{Cu}_7\text{O}_{15}\text{Cl}_2$.

Структуры купратов $M_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ -типа, где $M=\text{Y, In, Lu, Sc}$ (область IV на рис.6.11) - промежуточные между ленточными и слоистыми, и имеют то же значение $N=0.4$, что и у $(\text{La, Sr})\text{CuO}_{2.5}$. При замещении относительно мелких Sc, In, Lu и Y на La меняется конфигурация структурной единицы, не влияя на степень ее полимеризации и размерность. Отсюда можно предположить реальность существования купратов $\text{Ln}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ для всего Ln-ряда.

На рис.6.11 показана и область существования несоразмерных фаз (группа III), которая оказывается близкой к области II лестничных структур. Существование ряда $\text{Sr}_{n-1}\text{Cu}_{n+1}\text{O}_{2n}$ с крайними членами со степенью полимеризации (Cu-O)-структурных единиц, соответствующими модулям в $M_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, позволяет предположить возможность синтеза несоразмерных фаз с различным типом леддерных плоскостей, а также получения устойчивых леддерных структур, содержащих р.з.-элементы.

В целом, принадлежащие ко второй ветви соединения имеют структуры, при формировании которых определяющую роль играют (Cu-O)-структурные единицы, относящиеся только к лучевым и плоскостным типам, что обусловлено характером исходной строительной единицы. Изменение ее типа связано с размером и валентностью дополнительного катиона.

Таким образом, если собственно оксиды меди Cu_2O и CuO имеют структуры, построенные по принципу кубической плотнейшей упаковки, то в формировании структур купратов ведущая роль принадлежит (Cu-O)-модулям (вторая ветвь на рис.6.11), которые образуют, как правило, цепочечные и слоевые постройки, что

определяется характером структурной единицы. Соединения, принадлежащие к первой ветви, являясь формально купратами, т.к. содержат базовые единицы из квадратов Cu-O, представляют собой промежуточный вариант, где (Cu-O)-модули приспособляются к исходной плотноупакованной структуре или, играя роль комплексных ионов, сами располагаются в решетке по закону атомарных структур. С позиции полимеризации (Cu-O)-строительных единиц - квадратов, эти соединения относятся к островным, цепочечным, слоистым и каркасным купратам.

Природные и синтетические оксоли меди

В большинстве случаев синтетические и природные кислородные соединения меди, т.е. оксоли, у которых атомы кислорода только частично принадлежат им, содержат купрато-силикатные, купрато-боратные, купрато-фосфатные, купрато-сульфатные и др. смешанные анионы и полианионы. Синтетические оксоли - это прежде всего достаточно изученные оксокупраты с одной и той же структурной Cu-O единицей - плоскостью ординарного типа из Cu-O квадратов, соединенных вершинами (рис.6.12 а) [23].

Наглядный вариант формирования оксикарбоната - замена в структурном типе CaCuO_2 катиона в позиции Ca на группу $(M_2\text{CO}_3)$, где $M=\text{Ca}$, Sr, и его можно записать общей формулой $(M_2\text{CO}_3)_m\text{Ca}_{n-1}(\text{CuO}_2)_n$ с $m=1$, $n=2$ или 3. Эти соединения, переслаиваясь с известными фазами 123 и 2212, образуют новые структурные типы. $(M_2\text{CO}_3)_m\text{Ca}_{n-1}(\text{CuO}_2)_n$ и купраты, образованные при срастании с 123 и 2212, формируют последующие структурные типы. К оксолиам относится и купратоборат $(\text{B}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})\text{Sr}_2\text{YCu}_2\text{O}_7$ (рис.6.12 б) [24].

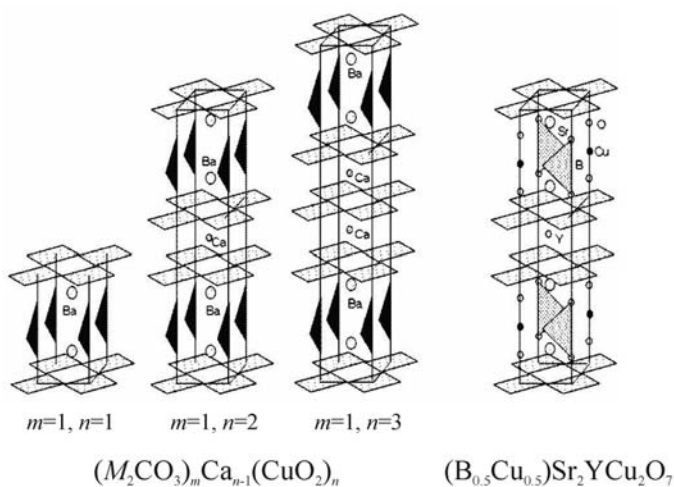


Рис.6.12. Безводные оксокупраты.
 а - купрато-карбонаты; б - купратоборат.

Согласно [1], природные оксосоли с медью разнообразны по составу и структурным типам. Большинство из рассматриваемых природных медьсодержащих минералов вторичны по своему происхождению. У основной массы медь находится в октаэдрической координации, причем 4 атома кислорода расположены на расстоянии, обычном для купратов (около 1.96Å), а 2 другие удалены на 2.44Å. С этой точки зрения минералы меди могут рассматриваться как содержащие те же основные структурные комплексы, что и синтетические купраты. У оксосолей отмечаются, как правило, аналогичные базовые единицы [25]. Так, нульмерные структуры с изолированными CuO_4 -квадратами выявлены у купрориваита, $\text{Ca}[\text{Cu}_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})]$, где они соединены с группами из SiO_4 -тетраэдров, и у бандилита $[\text{Cu}\{\text{B}(\text{OH})_4\}\text{Cl}]$, структура которого содержит CuO_4 -квадраты и VO_4 -тетраэдры. Купрориваит встречается в ксенолитах (Везувий, Италия) [26], а бандилит найден в ассоциации с атакамитом и эриохальцитом в трещинах выветрелых гидротермально-измененных вулканических пород Мина-Куетона (Чили) [27].

К купратам с изолированными полиэдрами меди может быть отнесен хенмилит $\text{Ca}_2[\text{Cu}\{\text{B}(\text{OH})_4\}_2(\text{OH})_4]$ из скарнированных мраморов, встречающийся в мелких полостях в пентагидроборитовых прожилках мраморных толщ [28]. В его структуре с двумя VO_4 -тетраэдрами соединен полиэдр Cu , а вместо кислорода расположены группы OH . У копиапита - $[\text{CuFe}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{20}]$ также присутствует изолированный CuO_4 -квадрат с молекулой H_2O на позиции кислорода, а в вагулините - $\text{Pb}_2[\text{Cu}(\text{CrO}_4)(\text{PO}_4)(\text{OH})]$ атом Cu окружен по квадрату двумя CrO_4 - и двумя PO_4 -тетраэдрами. Копиапит и вагулинит встречаются в зонах окисления колчеданных месторождений, причем первый из них может быть представлен Mg -, Cu -, Ca -, Fe -, Al -разновидностями [29,30].

У оксосолей меди широко распространены одномерные мотивы. Ленты из соединенных сторонами Cu-O квадратов присутствуют в эриохальците, формирующемся вокруг фумарол (Везувий, Италия) [26] $[\text{CuCl}_2(\text{H}_2\text{O})]$, хлороксиците $\text{Pb}_3[\text{CuCl}_2(\text{OH})_2\text{O}_2]$, кристаллизующемся по трещинам в доломитовых конгломератах и известняках, связанных с Mn-Fe месторождениями [26], и боталлаките $[\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}]$ (рис.6.13 а). Последний образуется в медьсодержащих месторождениях в областях с высокой концентрацией хлора, а также в качестве продукта реакции при попадании вулканических шлаков в морскую воду [26].

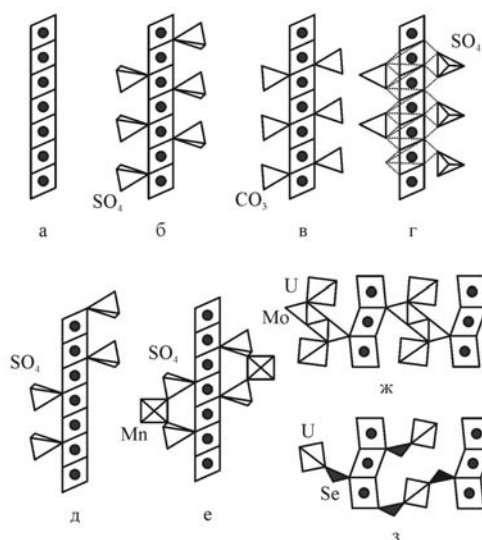


Рис.6.13. Простой и декорированные модули Mrb в структурах оксосолей Cu:

- а - эриохалсит $[\text{CuCl}_2(\text{H}_2\text{O})]$, хлорохифит $\text{Pb}_3[\text{CuCl}_2(\text{OH})_2\text{O}_2]$ и боталлоскит $[\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}]$;
- б - каледонит $\text{Pb}_5[\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_6]$ и ктенасит $\text{Zn}[(\text{Cu},\text{Zn})_4(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6](\text{H}_2\text{O})$;
- в - раубаултит $[\text{Cu}_2(\text{UO}_2)_3(\text{CO}_3)_2\text{O}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$;
- г - линарит $\text{Pb}[\text{Cu}(\text{SO}_4)(\text{OH}_2)]$;
- д - девилин $\text{Ca}[\text{Cu}_4(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6](\text{H}_2\text{O})_3$ и серпьерит $\text{Ca}[\text{Cu}_4(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6](\text{H}_2\text{O})_3$;
- е - кампильяит $\text{Mn}[\text{Cu}_4(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6](\text{H}_2\text{O})_4$;
- ж - делорит $\text{Cu}_4(\text{UO}_2)[\text{Mo}_2\text{O}_8](\text{OH})_6$;
- з - дерриксит $\text{Cu}_4(\text{UO}_2)(\text{SeO}_3)_2(\text{OH})_6$.

Однако в большинстве структур ленты ассоциируют с различными кислотными радикалами. Односторонне декорированные (Cu-O)-ленты тетраэдрами SO_4 наблюдаются в близких структурах позднякита $[\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})]$ из рудных кварцевых жил Нура-Талдинского вольфрамового месторождения в Центральном Казахстане [31], вроеволфита $[\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})]$ и его полиморфной модификации - крохнкита. Еще более разнообразны ленты с двухсторонним обрамлением. Показанная на рис.6.13 б упрощенная лента инкрустирована SO_4 -тетраэдрами в структурах каледонита $\text{Pb}_5[\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_6]$ и еще более редкого минерала ктенасита $\text{Zn}[(\text{Cu},\text{Zn})_4(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6](\text{H}_2\text{O})$. Каледонит образуется в зонах окисления медных и свинцовых месторождений. Он часто встречается в ассоциации с другими минералами меди и свинца (линаритом, малахитом, церусситом, брошантитом, англезитом, азуритом и т.п.) [26]. Ктенасит найден в Греции в древних свинцовых шлаках, измененных под воздействием морской воды [32]. Аналогичное происхождение и подобный структурный мотив (с треугольниками NO_3) прослеживается у герхардтита $\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$ [33]. Редкий минерал в зоне окисления медьсодержащих месторождений урана, формирующийся за счет изменения уранинита [34] - роубаултит $\text{Cu}_2(\text{UO}_2)_3(\text{CO}_3)_2\text{O}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4$ содержит треугольники CO_3 в структуре, которые декорируют ленту так, как показано на рис.6.13 в. Другие варианты декорированного модуля Mrb приведены на рис.6.13 г,д,е, соответственно, для линарита, $\text{Pb}[\text{Cu}(\text{SO}_4)(\text{OH}_2)]$, девилина $\text{Ca}[\text{Cu}_4(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6](\text{H}_2\text{O})_3$ и серпьерита $\text{Ca}[\text{Cu}_4(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6](\text{H}_2\text{O})_3$, а также кампильяита $\text{Mn}[\text{Cu}_4(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6](\text{H}_2\text{O})_4$. Линарит образуется в результате окисления сульфидов меди и свинца в слабощелочной среде. Самые крупные его кристаллы (до 80мм) обнаружены в руднике Маммот, близ Тайгера,

Аризона, США, а кристаллы из рудника Гранд-Риф в Аризоне достигают 50 мм в длину [35]. Девиллин - редкий вторичный минерал некоторых месторождений меди, который встречается в зоне окисления в ассоциации с гипсом, азуритом и малахитом. Первоначально он был обнаружен на п-ове Корнуолл (Англия), найден также в Херренгрунде (Чехия), в Везани на Корсике (Франция), в Эктон-Коппер-Майн в шт. Пенсильвания (США), на Дегтярском медноколчеданном месторождении (Ср. Урал) [36]. В связи с гидротермальной деятельностью, связанной с донеогеновым вулканизмом, сформировались сульфосодержащие жилы в известняках и базальтах, где и обнаружен серпьерит [37]. Кампильяит встречается в измененных скарновых месторождениях [38].

Такая же лента присутствует в структуре делорита $\text{Cu}_4(\text{UO}_2)(\text{Mo}_2\text{O}_8)(\text{OH})_6$ (рис.6.13 ж) и дерриксита $\text{Cu}_4(\text{UO}_2)(\text{SeO}_3)_2(\text{OH})_6$ (рис.6.13 з). Делорит и дерриксит - очень редкие минералы из зоны окисления урановых и медно-кобальтовых месторождений. Первый из них находится в ассоциации с атакамитом, параатакамитом, малахитом, баритом [39], второй - гидратированный уранил-селенит меди - встречается в ассоциации с демесмэкеритом, мартоситом, казолитом, уранофаном, халькоменитом [40].

Особенность структур оксосолей меди проявляется в смешанных (Cu-O)-мотивах с включенным в ленту полиэдром катиона другого типа, например, октаэдра $\text{Al}(\text{OH})_6$ в спанголите $[\text{CuAl}(\text{SO}_4)(\text{OH})_{12}\text{Cl}](\text{H}_2\text{O})_3$, или кислотного радикала SO_4 -тетраэдра и CuO_4 -квадратов в халькантите $[\text{Cu}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_4](\text{H}_2\text{O})$ и кронхите $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]$. Спанголит часто встречается с другими вторичными минералами меди в зонах окисления рудных тел [41]. Халькантит и кронхит образуются в зонах окисления медно-сульфидных месторождений. Халькантит обнаружен в ряде медных месторождений: Медно-Рудянском (у Нижнего Тагила), Турьинских рудниках (Северный Урал), а также в Кедабекском руднике (Закавказье). Формируется этот минерал в гипергенных условиях, в больших массах крайне редок [42].

Модуль Mch менее распространен, чем Mrb. Он выделяется в виде декорированных цепочек в хальконатроните $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3]$ - вторичном минерале в зонах окисления [43] (рис.6.14 а), пойнтвентите $[(\text{Cu},\text{Fe},\text{Zn})(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})]$ [44] и халькомените $[\text{Cu}(\text{SeO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2]$ [45] (рис.6.14 б). Халькоменит - продукт окисления первичных селенидов Cu, ассоциирует с игольчатым селенолитом, молибденитом, берцелианитом, ферроселитом и др. [45]. Модуль Mch также присутствует в форнасите $\text{Pb}_2[\text{Cu}(\text{CrO}_4)(\text{AsO}_4)(\text{OH})]$ (рис.6.14 в) - редком гипергенном вторичном минерале,

характерном для зон окисления некоторых гидротермальных рудных месторождений [46]. Декорированный тетраэдрами SO_4 модуль Mld (рис.6.14 г) выделяется в хлоросианите $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{SO}_4)\text{Cl}_2]$ из фумарол [47], а также в осаризаваите $\text{Pb}[\text{CuAl}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_6]$ - минерале из зон окисления Cu содержащих пород [48].

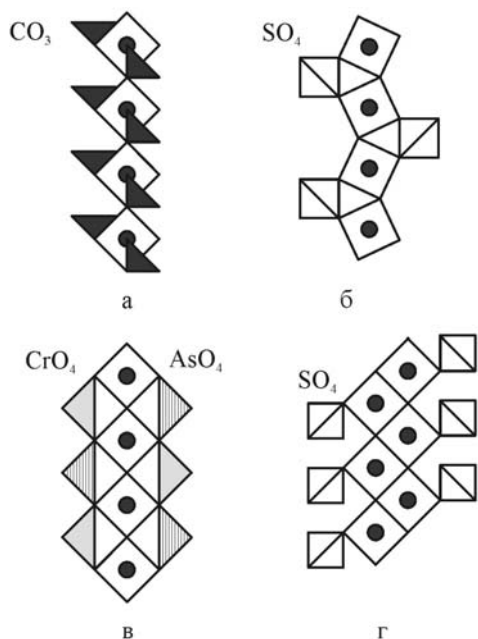


Рис.6.14. Декорированные модули Mch и Mrb в структурах оксосолей Cu:
а - хальконатролит $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3]$;
б - пойнтвентит $[(\text{Cu},\text{Fe},\text{Zn})(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})]$ и халькоменит $[\text{Cu}(\text{SeO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2]$;
в - форнасит $\text{Pb}_2[\text{Cu}(\text{CrO}_4)(\text{AsO}_4)(\text{OH})]$;
г - хлоросианит $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{SO}_4)\text{Cl}_2]$ и озаризаваит $\text{Pb}[\text{CuAl}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_6]$.

Двумерные купратные мотивы, аналогичные выявленным в безводных купратах, в оксосолях меди не встречаются, скорее всего из-за малой относительной концентрации меди и разрыхляющей для структуры роли молекул воды и групп OH, замещающих кислород. В оксосолях распространены плоские, часто смешанные сетки, включающие Cu-O мономеры (миксит $\text{Bi}[\text{Cu}_6(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_3]$ (рис.6.15 а), конихальсит $\text{Ca}[\text{Cu}(\text{AsO}_4)(\text{OH})]$ и оливенит $[\text{Cu}_2(\text{AsO}_4)(\text{OH})]$ (рис.6.15 б), папаголит $[\text{CaCuAl}(\text{Si}_2\text{O}_6)(\text{OH})_3]$ (рис.6.15 в), димеры (малахит $[\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2]$ (рис.6.15 г) и ниссонит $[\text{Cu}_2\text{Mg}_2(\text{PO}_4)(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})$ (рис.6.15 д). и тримеры - эвчорит $[\text{Cu}_2(\text{AsO}_4)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3]$ (рис.6.15 е) и антлерит $[\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4]$ (рис.6.15 ж).

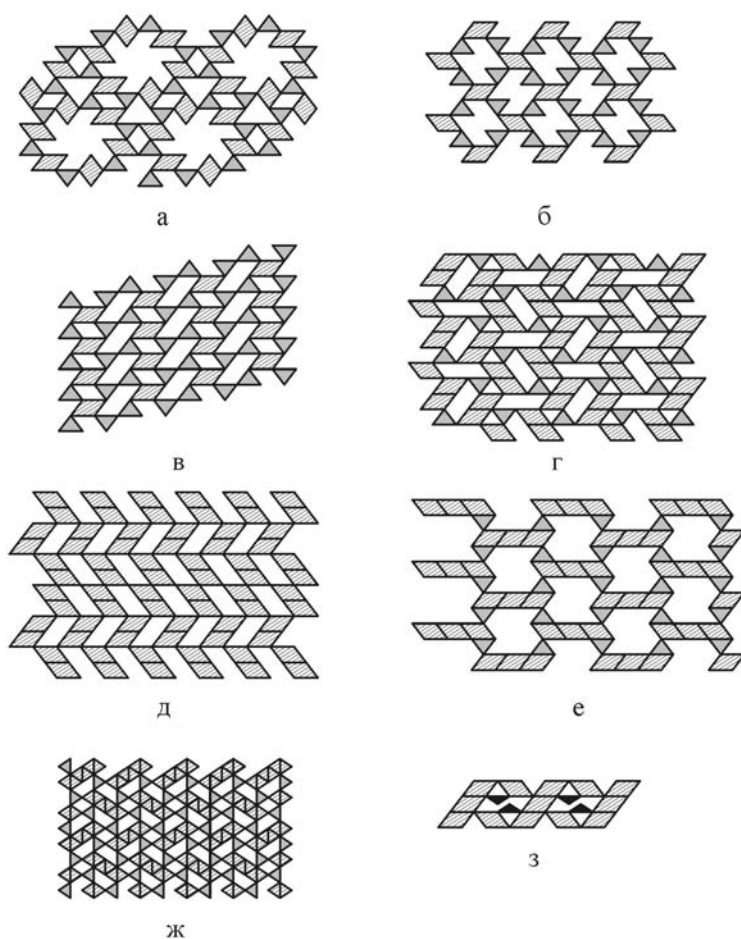
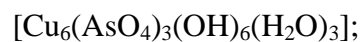


Рис.6.15. Двумерные купратные мотивы в структурах оксосолей меди.

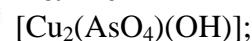
а - миксит



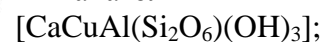
б - конихальцит



и оливоцит



в - папаголит

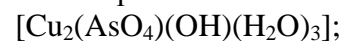


г - малахит $[\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2];$

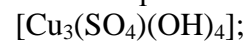
д - ниссонит



е - эвчорит



ж - антлерит



з - хенгилита



Чрезвычайно редкий миксит образуется в зоне окисления руд висмута [49]. Конихальцит - вторичный минерал, который в месторождениях меди встречается вместе с лимонитом и многими вторичными медьсодержащими минералами [50]. Оливоцит формируется в зонах окисления мышьяковистых сульфидных месторождениях меди. Встречается он в тесной ассоциации с другими арсенатами меди, а также со скородитом, малахитом, азуритом [51]. Папаголит является вторичным минералом, встречается во включениях гранодиорит-порфиров [52]. Малахит характерен для близповерхностных зон окисления меднорудных и полиметаллических гидротермальных месторождений, образуется при гипергенных процессах [53]. Он постоянно сопровождает различные медные руды, являясь продуктом их выветривания, в силу чего нередко образует псевдоморфозы по халькопириту, минералам из группы блеклых руд, куприту и др. Типичны псевдоморфозы малахита по азуриту. Малахит ассоциирует с такими минералами, как азурит, гетит, лимонит, халькопирит, куприт, ботнит, самородная медь и пр. Ниссонит встречается в метаморфических породах с малахитом, азуритом, либетенитом и др. [54], эвчорит характерен для слюдяных сланцев [55]. Антлерит

обнаружен в зоне окисления меднорудных жил, характерен для зон с жарким и сухим климатом (пустыни Атакама, Мохаве). Известные его месторождения - рудник Антлер, окр. Могав, шт. Аризона (США); Ремолинос, Вижинар и Чукикамата (Чили); Джекказган, (Центр. Казахстан). Ему сопутствуют атакамит, брошантит, халькозин, линарит, малахит, гипс и различные медные руды [56].

Трехмерные мотивы, характерные для купратов, в оксоосолях практически не встречаются. К ним можно отнести только псевдокаркас из перекрещивающихся лент в структурах полиморфных модификации $[\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3]$, атакамита и параатакамита, и бирюзы $[\text{CuAl}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_4]$ (рис.6.16 а). Атакамит - хлористая медь, ее крупные его кристаллы обнаружены в Австрии (Бурра-Бурра), а друзы мелких индивидов и жилы известны в Боливии (Чили). На штуфах из Богословска на Урале наблюдали псевдоморфозы малахита по атакамиту [57]. Образование бирюзы обычно связано с гипергенными или низкотемпературными ($180^\circ\text{-}80^\circ\text{C}$) гидротермальными процессами, ее часто находят в зонах вторичного изменения медных месторождений [58]. Медь-кислородные тримеры выделяются и в сложных лентах в структуре хенгелита, $[\text{CuFe}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2]$ - вторичного минерала из некоторых медных месторождений [59] (рис.6.15 з).

Самым сложным в структурах оксоосолей является случай, когда атом меди играет одновременно роль кислотного и солеобразующего катиона. Как правило, в одной структуре представлены изолированные CuO_4 -квадраты (азурит $[\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2]$, стрингхамит $\text{Ca}[\text{Cu}(\text{SiO}_4)](\text{H}_2\text{O})$), димеры из двух квадратов (странскиит $[\text{Zn}_2\text{Cu}(\text{AsO}_4)_2]$ с CuO_6 -октаэдрами), или димеры и цепочки из CuO_6 -октаэдров и тетраэдров SO_4 , как в долерофаните $[\text{Cu}_2\text{O}(\text{SO}_4)]$.

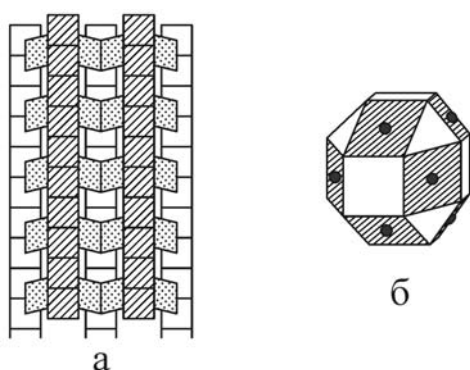


Рис.6.16. 3D мотивы в структурах оксоосолей Cu. а - перекрещивающиеся ленты в структурах полиморфных модификаций $[\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3]$, атакамита, параатакамита и бирюзы; б - кластер из структуры чертнерита $\text{Ca}_4(\text{K,Ca,Sr,Ba})_3\text{Cu}_3(\text{OH})_8[\text{Si}_{12}\text{Al}_{12}\text{O}_{48}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ [25].

Один из наиболее распространенных медьсодержащих минералов – азурит, образуется в близповерхностных зонах окисления большинства медносulfидных

месторождений. Он встречается во вторичных медных рудах вместе с малахитом, а в условиях выветривания неустойчив и легко замещается им [60]. Стрингхамит является продуктом контактового метаморфизма кварцевомонцитонитовых плутонических пород с вмещающими известняками [61]. В зонах окисления рудных месторождений встречается странскиит, обычно развивающийся по халькопириту [62]. Долерофанит – продукт возгонки при извержении Везувия, образующийся при действии фумарол [63].

К этим типам можно отнести и кластер из структуры чертнерита, $\text{Ca}_4(\text{K,Ca,Sr,Ba})_3\text{Cu}_3(\text{OH})_8[\text{Si}_{12}\text{Al}_{12}\text{O}_{48}]_x\text{H}_2\text{O}$, присутствующего в богатых кальцием ксенолитах [25] (рис.6.16 б).

Структурные особенности медьсодержащих минералов (табл.27 Приложения) обычно сопоставляются с условиями их формирования, что позволяет оценить роль меди в процессе минералообразования.

Из сказанного выше следует, что природные оксокупраты содержат те же основные структурные модули, что и синтетические соединения, но, как правило, декорированные дополнительными кислотными радикалами. Наиболее распространенным в структуре минералов является ленточный модуль Mgb , что представляет интерес для исследования их магнитных свойств.

Наличие ленточного модуля Mgb в структурах подобных минералов позволяет интерпретировать их необычные магнитные свойства. Это было подтверждено измерениями температурной зависимости магнитной восприимчивости $\chi(H,T)$ для семи минералов. По характеру $\chi(H,T)$ исследованные образцы оксосолей меди можно условно разделить на три группы. К первой группе отнесены те из них, в которых вклад от димеров хорошо выделяется и является доминирующим (рис.6.17-6.20). Разделение результирующей магнитной восприимчивости на отдельные вклады показано для линарита (рис.6.17) и ботталакита (рис.6.18). Кривая на рис.6.21 интерпретируется как зависимость изотермического магнитного момента в приближении молекулярного поля [64] из-за расщепления энергетических уровней во внешнем магнитном поле, учитывая обменное взаимодействие. Точка перегиба на кривой соответствует величине магнитного поля, при котором пересекаются энергетические уровни.

Магнитная восприимчивость в минералах второй группы обусловлена в основном вкладом Кюри-Вейсса (рис.6.22, 6.23). В позняките, отнесенном к третьей группе (рис.6.24), наблюдается очень сильное возрастание магнитной восприимчивости, как это характерно для вклада Кюри-Вейсса, и может быть обусловлено магнитной анизотропией [64].

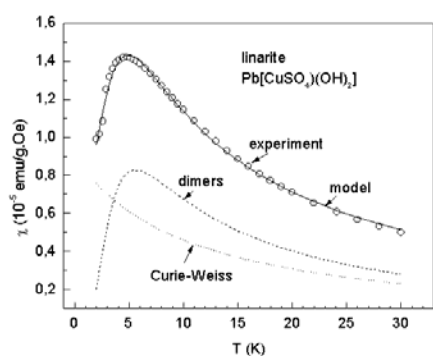


Рис.6.17. Экспериментальная (обозначена точками) и вычисленная (сплошная линия) кривые магнитной восприимчивости линарита $Pb[Cu(SO_4)(OH)_2]$. Показаны вклады от димеров (пунктирная линия) и Кюри-Вейсса (точечная линия).

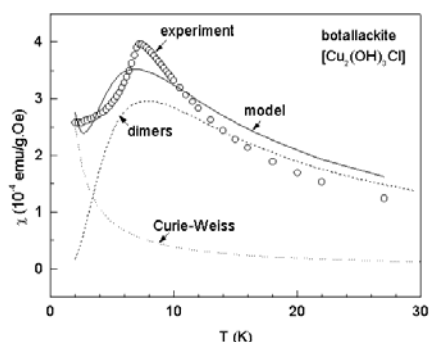


Рис.6.18. Экспериментальная (обозначена точками) и теоретическая (сплошная линия) кривые магнитной восприимчивости ботталакита $[Cu_2(OH)_3Cl]$.

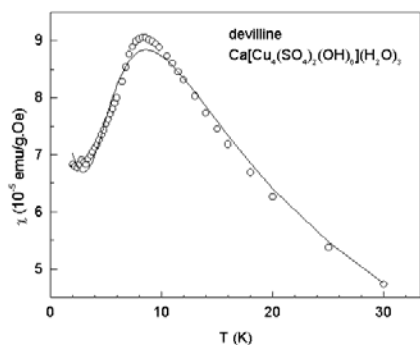


Рис.6.19. Экспериментальная (обозначена точками) и теоретическая (сплошная линия) кривые магнитной восприимчивости девиллина $Ca[Cu_4(SO_4)_2(OH)_6](H_2O)_3$.

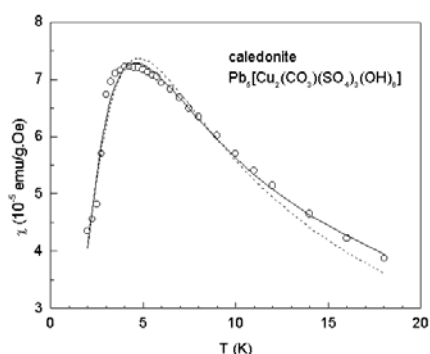


Рис.6.20. Экспериментальная (обозначена точками) и теоретическая (сплошная линия) кривые магнитной восприимчивости каледонита $Pb_5[Cu_2(CO_3)(SO_4)_3(OH)_6]$. Данные описаны двумя наборами параметров.

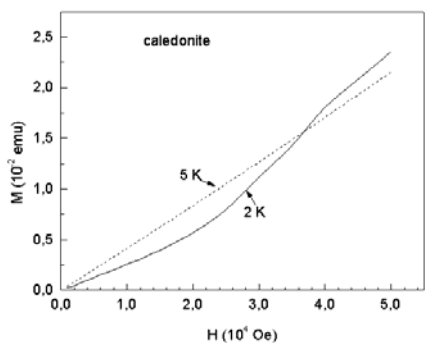


Рис.6.21. Зависимость магнитного момента каледонита от интенсивности магнитного поля при двух значениях температуры.

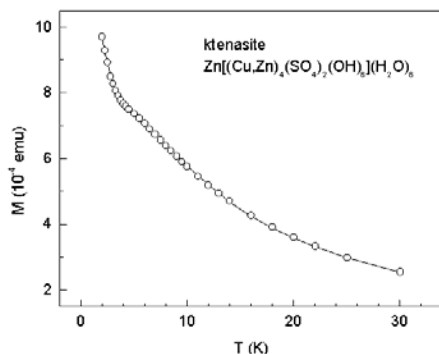


Рис.6.22. Экспериментальная (обозначена точками) и расчетная (сплошная) кривые магнитного момента ктенасита $Zn[(Cu,Zn)_2(SO_4)_2(OH)_6](H_2O)_6$.

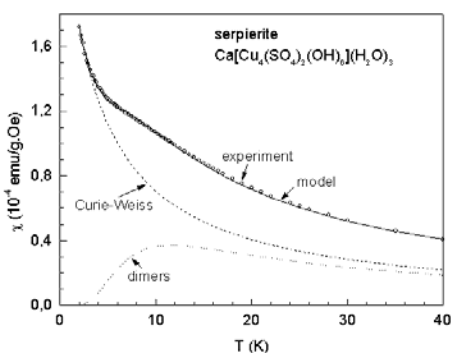


Рис.6.23. Экспериментальная (обозначена точками) и расчетная (сплошная) кривые магнитная восприимчивость серпьерита $Ca[Cu_4(SO_4)_2(OH)_6](H_2O)_3$.

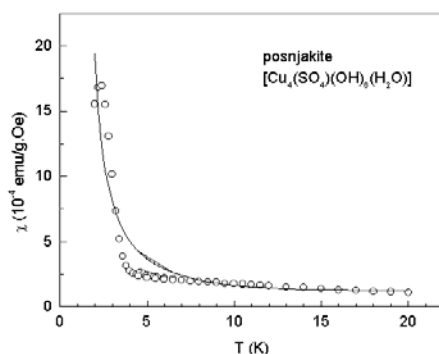


Рис.6.24. Экспериментальная (обозначена точками) и вычисленная (сплошная линия) кривые магнитной восприимчивости познякита $[Cu_4(SO_4)(OH)_6](H_2O)$.

Полученные экспериментальные данные показывают, что можно вполне обосновано утверждать наличие корреляции между структурой и магнитными свойствами минералов оксосолей меди.

Правомерность этого подтверждается также тем, что в магнитной восприимчивости эриохальцита, в структуре которого отсутствуют ленты Cu-O, в температурной зависимости магнитной восприимчивости (рис.6.25) не обнаружено вклада от димеров.

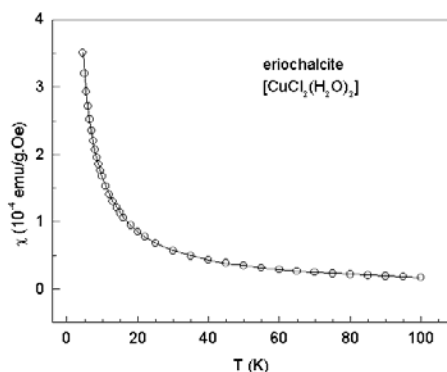


Рис.6.25. Экспериментальная (обозначена точками) и вычисленная (сплошная линия) кривые магнитной восприимчивости эриохальцита $[\text{CuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$.

Следовательно, надо подчеркнуть, что линарит и каледонит являются близкими минералами в структурном плане и поэтому отнесены к первой группе. Уместно предположить, что некоторое различие в форме кривых восприимчивости может быть отнесено за счет разницы между расстояниями лент Cu-O и групп SO_4 в этих минералах. Необходимо также отметить значительную разницу между данными по восприимчивости для минералов с близкими структурами - ботгалакита (рис.6.18) и познякита (рис.6.24). Наблюдаемые различия по результатам измерений могут быть обусловлены тем, что Cu-O ленты у познякита являются декорированными.

Можно утверждать, что магнитные характеристики минералов оксосолей меди, имеющих в структуре Cu-O-ленты, скорее всего, обусловлены димеризацией ионов Cu в Cu-O лентах, составленных из соединенных вершинами CuO_4 -квадратов.

Подобные рассуждения справедливы и для других оксосолей, природные образцы которых могут быть потенциальными носителями неординарных эффектов, в т.ч. и востребованных в современной технике.

В результате кристаллохимического анализа купратов обнаружена генетическая связь структурных типов природных и синтетических соединений, относящихся к классам боросиликатов, титаносиликатов, сложных оксидов и купратов, что позволяет выявить общие закономерности их конституции.

Структурная аналогия купратов, титанатов и силикатов

Проведение структурных аналогий между купратами и перовскитом имеет большое значение, если следуя за Н.В. Беловым, рассматривать CaTiO_3 как соль титановой кислоты [65] и расширить сопоставление купратов с другими простыми оксидами титана (рис.6.26). В самом деле, леддерная лента, присутствующая в SrCuO_2 , а также в хлоросианите $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{SO}_4)\text{Cl}_2]$ и озаризаваите $\text{Pb}[\text{CuAl}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_6]$, аналог хорошо известной анатазовой ленты TiO_2 [66] при условии замены TiO_6 -октаэдров на CuO_4 -квадраты. Необходимо заметить, что анатазовые ленты - достаточно устойчивый структурный фрагмент, о чем свидетельствует их присутствие в сложном Ti-содержащем оксиде, армоколлите $\text{Ti}_2(\text{Mg}_{0.65}\text{Fe}_{0.35})\text{O}_5$ [67]. Изолированные анатазовые ленты присутствуют в структуре купрата SrCuO_2 , а также составляют плоскость леддерного типа в SrCu_2O_3 и $[\text{M}_2\text{Cu}_2\text{O}_3]_m[\text{CuO}_2]_n$. Такая же плоскость, но из октаэдров V_2O_5 содержится в структуре ванадатов NaV_2O_5 и CaV_2O_5 .

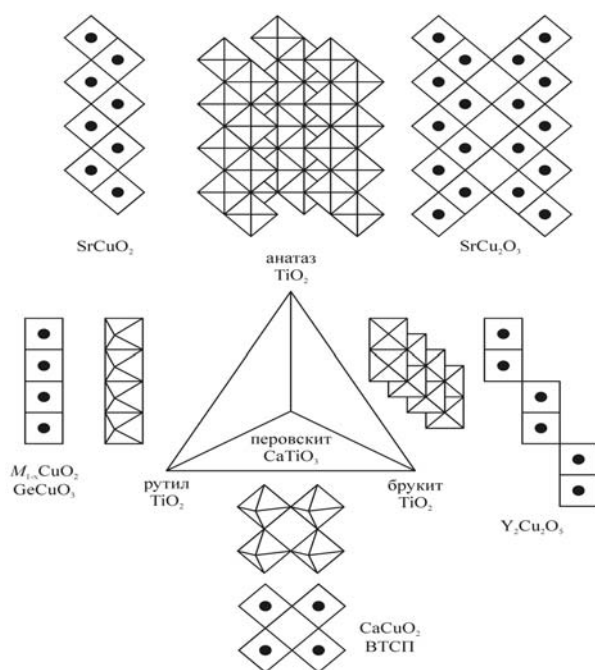


Рис.6.26. «Ti-треугольник» перовскит - анатаз, брукит - рутил

Кроме того, ленточная структурная единица из Cu-O квадратов, соединенных сторонами, которая широко распространена среди природных оксокупратов - аналог колонки из TiO_6 октаэдров в рутиле [68]. В купратах это наиболее широко распространенная структурная единица из Cu-O квадратов, связанных сторонами. К этой группе купратов принадлежит CuGeO_3 . Перовскит, как уже говорилось, представляет собой аналог 2D модуля из Cu-O квадратов, соединенных вершинами. К

псевдоперовскитам относятся купраты, для которых была установлена высокотемпературная сверхпроводимость. Цепочка из связанных вершинами TiO_6 октаэдров выделяется в структуре нарсарсукита $\text{Na}_2\text{TiSi}_4\text{O}_{11}$ [65], она является подобием цепочки из Cu-O квадратов, соединенных вершинами в структуре Ca_2CuO_3 и в декорированном виде в хальконатролите $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3]$, пойтвентите $[(\text{Cu},\text{Fe},\text{Zn})(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})]$, халькомените $[\text{Cu}(\text{SeO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2]$ и в форнасите $\text{Pb}_2[\text{Cu}(\text{CrO}_4)(\text{AsO}_4)(\text{OH})]$. Таким образом, «Ti-треугольник» охватывает все наиболее интересные с точки зрения физических свойств соединения, которые исследовались последние 10 лет и, по-видимому, будут исследоваться дальше.

Если добавить к перечисленным структурным единицам слой типа NaCl, в котором кристаллизуется TiO [68], то получается набор модулей, достаточных, чтобы описать все структурные типы купратов, при условии возможности небольших модификаций. Например, для описания блокирующего слоя можно использовать структурный тип PbO, который отличается от типа NaCl только тем, что атомы Pb выведены из плоскости атомов кислорода и расположены выше и ниже ее [68]. Причина структурной близости соединений титана и меди, по-видимому, заключается в том, что титан (особенно в сложных титано-силикатах) легко принимает координационное число 5, образуя тетрагональную пирамиду - координационный полиэдр, возможный и для атома Cu^{2+} . Кроме того, титан, как и медь, может менять валентность - Ti^{3+} не является редкостью для минералов, сформировавшихся в восстановительных условиях [65].

С другой стороны, очевидна структурная близость купратов и силикатов. Структура купрата Cu_2O очень близка к структуре кристобалита и состоит из двух эквивалентных подрешеток, каждая из которых имеет структуру кристобалита, где позиции атомов Si заняты атомами O, а позиции O атомами Cu. Кроме этого классического примера антиизоструктурности, следует отметить, что размеры ребра ортогруппы SiO_4 (2.55-2.70Å) и диортогруппы Si_2O_7 (3.80Å) [65] достаточно близки, соответственно, к стороне (2.75Å) и диагонали (3.85Å) Cu-O квадрата. Отсюда следует топологическая близость, например, двумерных сеток кустебина $\text{Ca}_4[\text{Si}_2\text{O}_7]\text{F}_2$, тиллеита $\text{Ca}_5[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{CO}_3)_2$ и малахита (рис.6.27), а также нарсарсукита ($\text{Na}_4\text{Si}_8\text{Ti}_2\text{O}_{22}$), данбурита ($\text{Ca}_4\text{B}_8\text{Si}_8\text{O}_{32}$) [65] и купрата лантана, $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ [69,70] (рис.6.28).

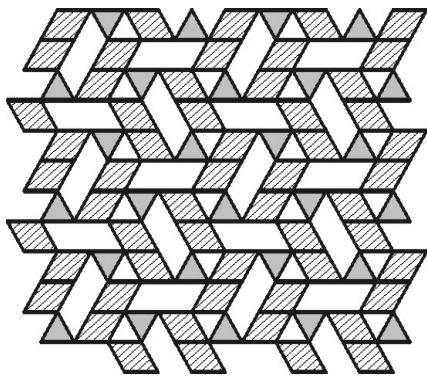


Рис.6.27. Двумерные сетки купебина $\text{Ca}_4[\text{Si}_2\text{O}_7]\text{F}_2$, тиллеита $\text{Ca}_5[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{CO}_3)_2$ и малахита.

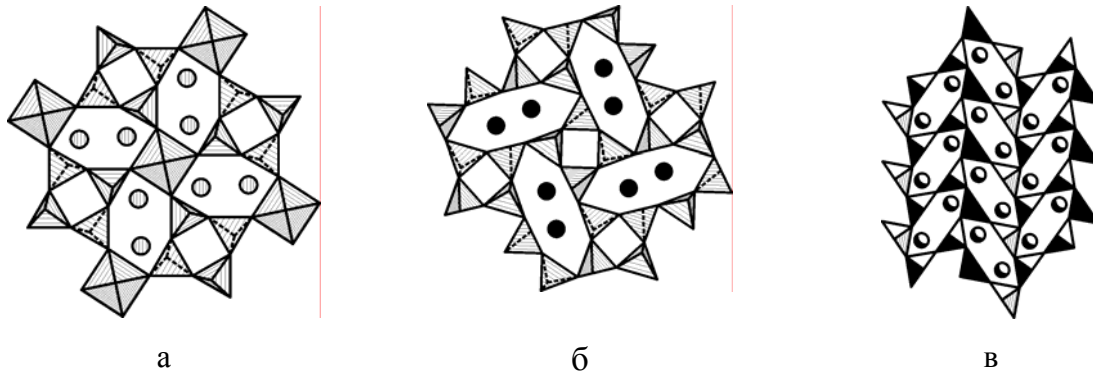


Рис.6.28. Сопоставление сходных планов структур силикатов и купратов.
 а - нарсарсукит $\text{Na}_4\text{Si}_8\text{Ti}_2\text{O}_{22}$ (кружками показаны атомы Na, Si расположен в тетраэдрах и Ti - в октаэдрах); б - данбурит $\text{Ca}_4\text{B}_8\text{Si}_8\text{O}_{32}$ (B и Si расположены в тетраэдрах, Ca показан кружками [65]); в - купрат лантана - $\text{La}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ (структура кислородно-дефицитного перовскита; La показан кружками, атомы Cu расположены в пятивершинниках) [69].

Ряд боросиликат (данбурит) – титаносиликат (нарсарсукит) – оксид (перовскит) [65], вполне логично продолжается следующей ступенью - купрат (CaCuO_2 - структурный тип «бесконечного слоя»). Таким образом, скорее всего аналоги сложных Cu-содержащих композитных материалов возможны среди многослойных титаносиликатов, структура которых близка, например, бафертиситу или астрофиллиту (рис.6.29)

В структуре бафертисита (рис.6.29 а) различается фрагмент структуры перовскита BaTiO_3 , претерпевший сдвиг по оси *b*, сочетающийся с силикатным фрагментом из октаэдров Fe и диортогрупп Si_2O_7 . Аналогичная картина наблюдается в структуре астрофиллита(рис.6.29 б), в которой нет сдвига в перовскитовом фрагменте и количество кремния больше, чем титана.

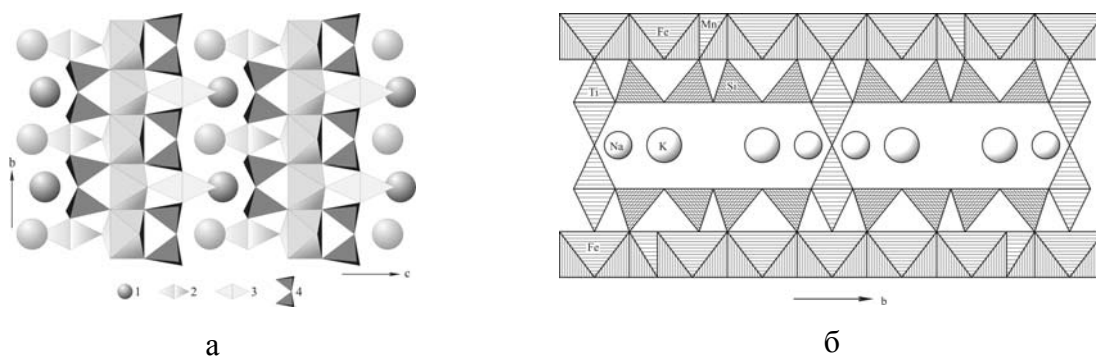


Рис. 6.29. Кристаллические структуры. а - бафертисит $\text{BaFe}_2\text{TiO}[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH},\text{F})_2$; б - астропиллит $(\text{K},\text{Na})_3(\text{Fe},\text{Mn})_4\text{Ti}_2\text{Si}_8(\text{O},\text{OH},\text{F})_{31}$ [65].

Проводя аналогию со структурами известных купратов, слой октаэдров с диортогруппами можно сопоставить с модулем Mrb в $\text{M}_{1-x}\text{CuO}_2$ (структурный тип LiCuO_2) - октаэдры M с примыкающими к ним лентами CuO_2 , тем более, как уже говорилось, сторона такого квадрата примерно равна ребру диортогруппы.

Вполне возможно, что подробное рассмотрение аналогий даст возможность продлить приведенную последовательность шпинелью, поскольку структурный тип оксокупрата атакамита $[\text{CuAl}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_4]$ (см.рис.6.16 а) можно рассматривать как производный от шпинели [70].

6.2. ЗАКОНОМЕРНОСТИ КРИСТАЛЛОГЕНЕЗИСА В РАСПЛАВАХ БОРАТОВ

Кристаллохимия высокотемпературных боратов

Среди синтетических боратов, пожалуй, наиболее обширной является семейство двойных ортоборатов трехвалентных элементов $\text{RM}_3(\text{BO}_3)_4$, где R – Y или Ln , M - Al , Ga , Cr , Sc , изоструктурных довольно редкому карбонатному минералу хантиту $\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$. В то же время у этих соединений помимо ромбоэдрической модификации с пр.гр. $R32$ (рис.6.30), существуют две высокотемпературные моноклинные пр.гр. $C2/c$ и $C2$ [71]. Первая, с симметрией $C2/c$, известна для ряда р.з.-алюминиевых боратов с крупными R -катионами – Nd^{+3} и Pr^{+3} . Вторая, с пр.гр. $C2$, обнаружена лишь у $\text{GdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$. В каждой из них можно выделить два типа слоев. Первые из них содержат пары соединенных ребрами Al -октаэдров объединенных в слой изолированными BO_3 -треугольниками. Постройки второго типа включают тригональные призмы р.з.э., связанные вершинами в колонку AlO_6 -октаэдры и BO_3 -треугольники. В ромбоэдрическом поли tipe слои второго типа размножаются вокруг слоев первого типа осями 2, а в моноклинном – центрами симметрии $\bar{1}$.

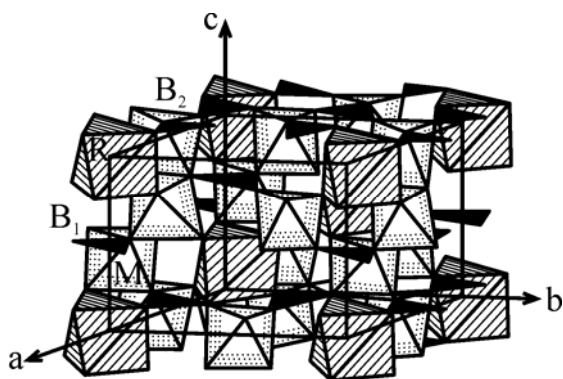


Рис.6.30. Кристаллическая структура ромбоэдрического $RM_3(BO_3)_4$.

Основу структур этих соединений составляют R - и M -полиэдры, а атомы B находятся в изолированных треугольниках. Сопоставление межатомных расстояний в структурах боратов $RM_3(BO_3)_4$ и хантита $CaMg_3(CO_3)_4$ свидетельствует об изменении степени деформации катионных полиэдров при переходе от одного соединения к другому [72]. К примеру, Nd -полиэдры у Fe -бората менее симметричны, чем у галлиевого. Пределы межатомных расстояний преобладающих в этих структурах M -полиэдров уменьшаются с заменой Al на Fe и Ga , симметрия многогранников повышается. Эти данные позволяют предположить, что устойчивость структур понижается в ряду $NdFe$ -борат $\rightarrow NdGa_3(BO_3)_4 \rightarrow NdAl_3(BO_3)_4$, т.е. с увеличением соотношения ионных радиусов $r_{Nd^{3+}}/r_{M^{3+}}$.

Таким образом, можно полагать, что основным фактором, влияющим на устойчивость подобных структур, является соотношение размеров катионов в позициях R и M . При минимальной их разнице, например, у $YAl_3(BO_3)_4$, устойчива ромбоэдрическая «хантитовая» структура. По мере увеличения размеров R у представителей алюминиевого ряда проявляется тенденция к формированию моноклинных структур в зависимости от внешних условий. $GdAl_3(BO_3)_4$, к примеру, образует и ромбоэдрическую, и моноклинную модификации в разных температурных диапазонах. Отношение $r_{R^{3+}}/r_{M^{3+}}$, по-видимому, близко к предельному значению у $NdAl_3(BO_3)_4$ и $PrAl_3(BO_3)_4$, для которых модификация $R32$ весьма труднодостижима. Особенно наглядно такая тенденция прослеживается для еще более крупных катионов – лантаном и церием, когда соотношение радиусов катионов R^{3+}/Al^{3+} не допускает образования фаз состава $RM_3(BO_3)_4$. В этом случае формируются диметабораты $RAI_2(B_4O_{10})O_{0.5}$ с принципиально отличной структурой, содержащей наряду с треугольниками бор-кислородные тетраэдры [73]. С другой стороны, при приближении отношения R^{3+}/M^{3+} к единице более устойчивыми становятся фазы с кальцитовой структурой типа RBO_3 [74].

Особенности фазообразования в расплавах боратов

Как показано в главе 1, характер поликонденсации борокислородных радикалов определяется N-фактором, типом и размерами катионов. С усилением полимеризации все контрастнее проявляется тенденция к стеклообразованию у борсодержащих оксидных расплавов. При оценке с кристаллохимических позиций кислотно-основных свойств кристаллических и аморфных безводных боратов, а также кристаллизационной способности их расплавов [75] наметилось два пути решения задач по кристаллизации из стеклообразующих растворов-расплавов: 1) совершенствование экспериментальных методов исследования с учетом физико-химических свойств тугоплавких боратов и их расплавов; 2) использование составов расплавов, предрасположенных к образованию структур синтезируемых соединений. Так, для выращивания монокристаллов тугоплавких ортоборатов наиболее приемлемы поликомпонентные расплавы с низкими концентрациями кристаллообразующего компонента и содержащие катионы, способные разрыхлять борокислородные полимеры, как правило, достаточно крупные и характеризующиеся высокой валентностью.

Для боратов типичны следующие закономерности. В целом условия синтеза двойных боратов р.з.э. существенно зависят от природы преобладающих в них катионов, что вполне понятно. Ими определяется выбор качественного и количественного химического состава расплавов-растворителей, температурных границ и режимов кристаллизации. Четко прослеживается тенденция к переохлаждению и застекловыванию растворов-расплавов с ростом в них концентрации борного ангидрида. Например, температуры, при которых начинают кристаллизоваться $RAI_3(BO_3)_4$, где R – р.з.э., а также последовательность образования побочных твердых фаз зависят от типа бората, его концентрации и состава расплава-растворителя. Так, при взаимодействии RAI -боратов с расплавом тримolibдата калия на первом этапе выпадает в осадок богатый алюминием высокотемпературный алюмоборат, Al_5BO_9 , т.е. из расплава состава $R_2O_3-Al_2O_3-B_2O_3-K_2O-MO_3$ удаляется большое количество Al_2O_3 . Руководствуясь известным принципом Ле-Шателье, образование Al_5BO_9 удастся подавить введением в исходный расплав дополнительных количеств B_2O_3 и R_2O_3 . Хотя это еще больше усложняет исследуемые растворы-расплавы, тем не менее, в псевдочетверной системе $RAI_3(BO_3)_4-(K_2MO_3O_{10}-R_2O_3-B_2O_3)$ на тетраэдре составов можно выявить треугольные сечения, в пределах которых в равновесии с

многокомпонентным расплавом в приемлемом температурном интервале находятся лишь бораты состава $RAI_3(BO_3)_4$ (рис.6.31).

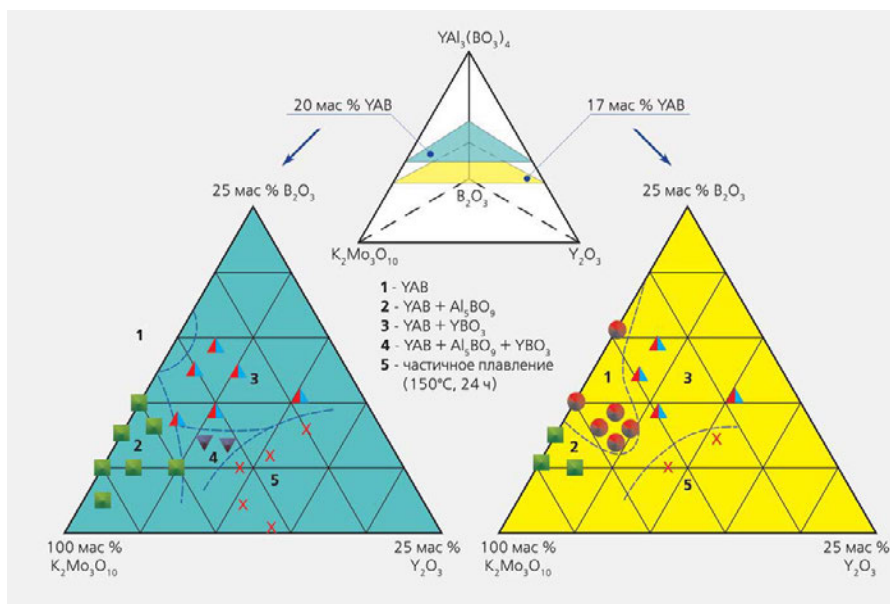


Рис.6.31. Треугольные сечения, соответствующие 20 и 17 мас.% YAB в системе $YAl_3(BO_3)_4-(K_2Mo_3O_{10}-Y_2O_3-B_2O_3)$ и составы расплавов $K_2Mo_3O_{10}-Y_2O_3-B_2O_3$ для кристаллизации ИАБ в диапазоне 1150-900°C: сечения 20 мас.% и 17 мас.% ИАБ.

В поликомпонентных боратных расплавах с р.з.-катионами при концентрации борного ангидрида до 50 мол.% кристаллизуются преимущественно р.з.-алюминиевые ортобораты с изолированными BO_3 -треугольниками в кристаллической структуре. С последующим повышением содержания B_2O_3 эти соединения, как правило, сменяются р.з.-алюминиевыми метаборатами с тетраэдрической координацией атомов бора в двумерном полианионе $RAI_2(B_4O_{10})O_{0.5}$ (пр.гр. $P \bar{6}2m$) [73].

Роль катионных мотивов

В качестве конкретного примера зависимости условий синтеза боратов от их катионного состава можно рассмотреть фазообразование в системе $YbAl_3(BO_3)_4-K_2Mo_3O_{10}-B_2O_3-Yb_2O_3$ [76]. При концентрации шихты 20 мас.% и охлаждении от 1150 до 1050°C в интервале составов растворителя $K_2Mo_3O_{10}-B_2O_3$, т.е. без Yb_2O_3 , нерастворимых в НСI фаз не установлено (рис.6.32 а, область I). При избытке в расплаве оксида иттербия обнаружены изометричные мелкие (1-2 мм) индивиды $YbAl_3(BO_3)_4$ и ортоборат иттербия – $YbBO_3$, который образует пластинки гексагональной формы размером также 1–2 мм (рис.6.32 а, область II). В

области III найден лишь YbVO_3 , а на участке IV фиксируется хорошо диагностируемые длиной 5–6 мм игловидные кристаллы Al_5BO_9 , или точнее ортотрибората алюминия $\text{Al}_5(\text{BO}_3)_6$ [77].

С уменьшением концентрации $\text{YbAl}_3(\text{BO}_3)_4$ до 15 мас.% выделяется монофазная область его кристаллизации в интервале 1000–1100°C, которая ограничена содержанием в растворителе Yb_2O_3 от 5 до 10 мол.%, а B_2O_3 от 20 до 40 мол.% (рис.6.32 б, область I). Образуются кристаллы $\text{YbAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (2–4 мм) почти изометричной формы с развитыми гранями ромбоэдра $\{1\ 0\ \bar{1}\ 1\}$ и тригональных призм $\{1\ 1\ \bar{2}\ 0\}$ $\{2\ \bar{1}\ \bar{1}\ 0\}$.

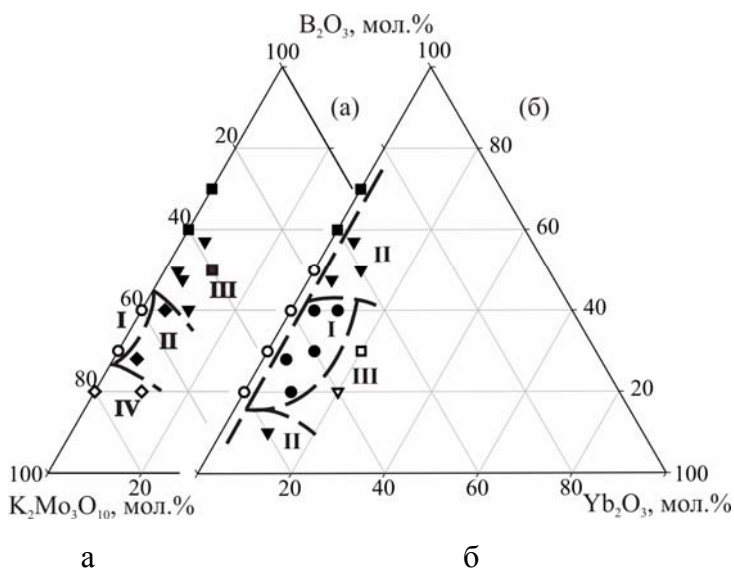


Рис.6.32. Фазовые соотношения в псевдочетверной системе $\text{YbAl}_3(\text{BO}_3)_4\text{-K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$ в диапазоне 1150–1000°C [76].
 а - сечение для 20 мас.% $\text{YbAl}_3(\text{BO}_3)_4$; б - сечение для 15 мас.% $\text{YbAl}_3(\text{BO}_3)_4$.
 ● - $\text{YbAl}_3(\text{BO}_3)_4$; ○ - застеклованный расплав; ▼ - YbVO_3 ; ▽ - частичное плавление шихты; ■ - раслаивание расплава; □ - частичное плавление $\text{YbAl}_3(\text{BO}_3)_4$; + - $\text{YbAl}_3(\text{BO}_3)_4 + \text{YbVO}_3$; ◆ - Al_5BO_9

Картина фазообразования вне монофазной кристаллизации $\text{YbAl}_3(\text{BO}_3)_4$ выглядит следующим образом: в области II формируется YbVO_3 , а увеличение концентрации Yb_2O_3 до 20 мол.% в растворителе приводит к существенному повышению температуры плавления шихты. Тем не менее, даже в частично расплавленной смеси при последующем охлаждении иногда выделяются кристаллы $\text{YbAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (область III).

В пределах монофазного роста кристаллов $\text{YbAl}_3(\text{BO}_3)_4$ температуры насыщения раствора–расплава иттербий-алюминиевым боратом (для его 15 мас.%) незначительно возрастают с увеличением содержания оксида иттербия в растворителе (рис.6.33 а). С другой стороны, они существенно повышаются при уменьшении доли B_2O_3 в растворах-расплавах без Yb_2O_3 (рис.6.33 б).

При сравнении области монофазной кристаллизации $\text{YbAl}_3(\text{BO}_3)_4$ с аналогичными данными по $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (НАБ), $\text{GdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (ГАБ) и $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (ИАБ)

наблюдается их смещение к линии составов $K_2Mo_3O_{10}-B_2O_3$ с небольшим содержанием R_2O_3 . Для $YbAl_3(BO_3)_4$ и ИАБ эти области в рассматриваемых пределах концентраций и температур минимальны (7-10 мол.% R_2O_3), тогда как для НАБ и ГАБ они ограничены примерно 20 мол.% R_2O_3 [76]. В остальном, фазовые соотношения сходны для всех рассматриваемых р.з.–алюминиевых боратов: образуются р.з. ортоборат RBO_3 и Al_5BO_9 . RBO_3 как фаза обогащенная р.з. элементом, характерен для более высокотемпературной области в этой системе. Поле его кристаллизации расширяется с возрастанием концентрации R_2O_3 . Фаза Al_5BO_9 с изолированными VO_3 –треугольниками в структуре появляются при небольшом содержании B_2O_3 и, как правило, формируются либо при испарении раствора–расплава, либо в результате перекристаллизации в сильно неравновесных условиях частично расплавленной шихты. В отличие от других рассматриваемых боратов, получать кристаллы $YbAl_3(BO_3)_4$ можно только в сравнительно низкотемпературных условиях, поскольку для 20%-ной концентрации (мас.%) при 1150-1050°C область монофазного роста фактически выклинивается.

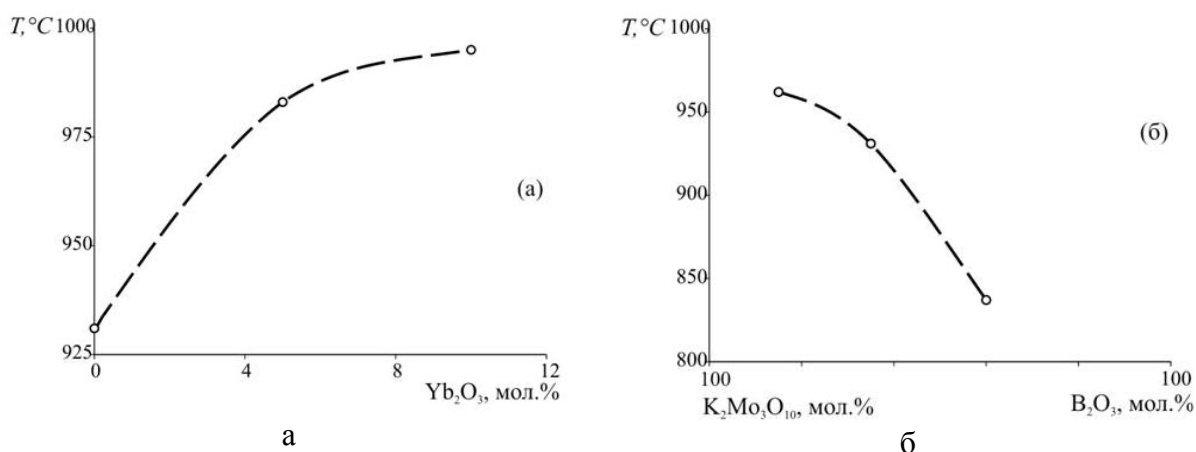


Рис.6.33. Зависимость температуры насыщения раствора–расплава относительно $YbAl_3(BO_3)_4$ (сечение для 15 мас.%).
 а - от концентрации Yb_2O_3 в растворителе; б - соотношения $K_2Mo_3O_{10}$ и B_2O_3 в растворителе [76].

В этом проявляется его сходство с ИАБ. С другой стороны, для сечения с 15 мас.% $YbAl_3(BO_3)_4$, составы расплава–растворителя для его монофазной кристаллизации практически идентичны НАБ (рис.6.34).

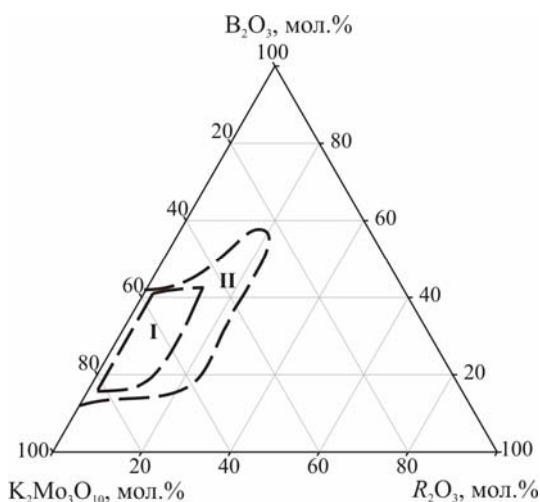


Рис.6.34. Области монофазной кристаллизации (сечение для 15 мас.%).
I – $\text{YbAl}_3(\text{BO}_3)_4$; II – НАБ.

Тем не менее, у ИАБ эта область значительно уже и ограничивается концентрацией Yb_2O_3 в растворителе 10 мол.%.

Таким образом, природа р.з. катиона проявляется в различной протяженности монофазных областей $\text{RAl}_3(\text{BO}_3)_4$ и в особенностях фазообразования за их пределами. В частности, даже при концентрации НАБ в растворе-расплаве менее 11 мол.% он сменяется диметаборатом неодима $\text{NdAl}_2(\text{B}_4\text{O}_{10})\text{O}_{0.5}$ со слоистой структурой. По-видимому, с понижением температуры резко усиливается тенденция к полимеризации борокислородных радикалов в этой стеклообразующей системе, которая менее характерна для расплавов с GdAl-, YbAl- и YAl-боратами.

Растворимость $\text{YbAl}_3(\text{BO}_3)_4$ для различных его концентраций в расплавах двух составов (1 - 55 мол.% $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$, 45 мол.% B_2O_3 и 2 - 55 мол.% $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$, 40 мол.% B_2O_3 , 5 мол.% Yb_2O_3), как и в случае других р.з. боратов [76], уменьшается с добавлением в растворитель р.з. оксида (рис.6.35).

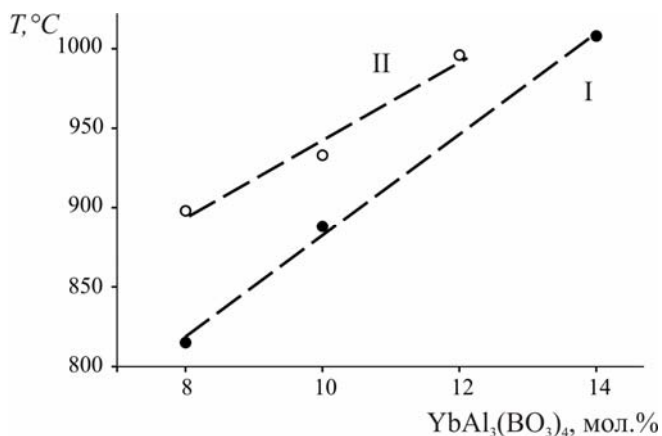


Рис.6.35. Растворимость $\text{YbAl}_3(\text{BO}_3)_4$ в расплавах.
I – 55 мол.% $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$, 45 мол.% B_2O_3 ;
II – 55 мол.% $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$, 40 мол.% B_2O_3 , 5 мол.% Yb_2O_3 [76].

Основные различия проявляются при более высоких температурах и концентрациях боратов, превышающих 10 мол.% (рис.6.36). Они выражаются в резком увеличении температурного коэффициента растворимости $\text{YbAl}_3(\text{BO}_3)_4$. Полученные данные позволяют синтезировать монокристаллы YbAl -бората и его твердые растворы в сравнительно низкотемпературной области.

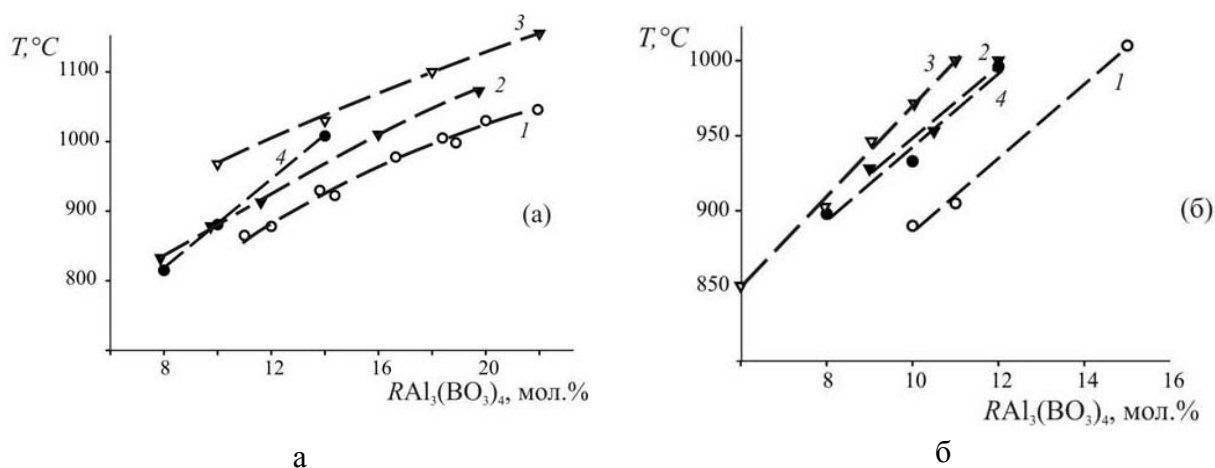


Рис.6.36. Зависимость растворимости боратов $\text{RAl}_3(\text{BO}_3)_4$ от температуры в расплавах различных составов. а – состав I (55 $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ и 45 B_2O_3); б - состав II (55 $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$, 40 B_2O_3 и 5 R_2O_3). 1 – НАБ; 2 – ГАБ; 3 – $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$; 4 – $\text{YbAl}_3(\text{BO}_3)_4$

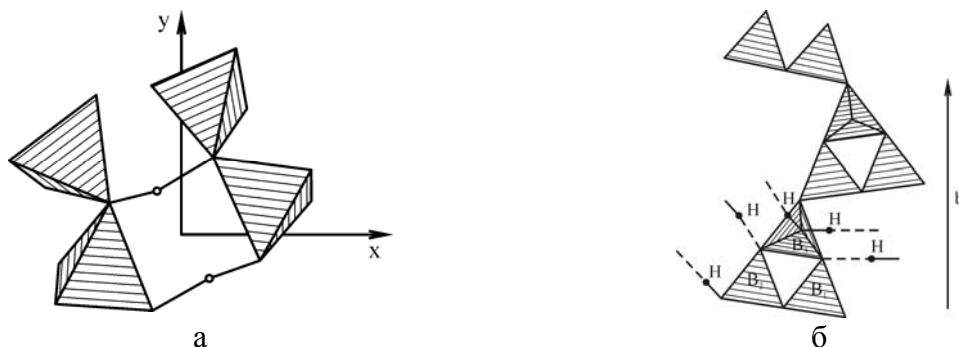
Для $\text{RCr}_3(\text{BO}_3)_4$ с крупными р.з. катионами (La-Nd) характерна моноклинная модификация, независимо от условий синтеза. Образование ромбоэдрической и моноклинной фаз у боратов с р.з.э. от Sm до Er зависит от температуры кристаллизации и содержания растворителя в исходной шихте, что отмечалось в главе 5.

Природные минералообразующие боратные системы

Формирование анионной составляющей в природных «сухих» (безводных) боратных средах аналогично рассмотренным выше синтетическим соединениям. Борные кислоты (орто- и мета-), безводные соли которых мы рассматриваем, при комнатной температуре и нормальном давлении находятся в твердом состоянии. У метаборной кислоты известны три полиморфные модификации, особенности одной из которых показаны на рисунке 6.37 а. В структуре $\gamma\text{-HBO}_2$ все атомы бора координированы четырьмя атомами кислорода, а каждый атом кислорода в свою очередь связан с двумя атомами бора с образованием трехмерного каркаса [78]. Средние

расстояния В-О (I) ($1,451\text{\AA}$) значительно меньше расстояний В-О(II), равных $1,494\text{\AA}$. Атомы О(2) сильнее взаимодействуют с водородом, что приводит к ослаблению связей В-О(II). Для атомов О (I) наблюдается противоположная картина. У $2/3$ атомов бора в структуре $\beta\text{-HVO}_2$ имеет место треугольная координация, а у остальных - тетраэдрическая. Каждый из атомов кислорода гидроксильных групп и молекул воды связан с одним атомом бора, в то время как другие с двумя. Это первая структура, в которой установлена связь между атомами бора и атомами кислорода, принадлежащим молекулам воды. Как видно из рис.6.37 б, треугольники и тетраэдры имеют общие вершины. В результате вдоль b формируются бесконечные зигзагообразные цепочки $\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})(\text{OH}_2)_\infty$. Треугольники и основания тетраэдров лежат практически в плоскости (201). Таким образом, цепи составляют слои с интервалами $3,075\text{\AA}$. Вершины октаэдров направлены поочередно вверх и вниз от этой плоскости. Все атомы бора в структуре $\alpha\text{-HVO}_3$ располагаются в почти правильных треугольниках. Соединяясь вершинами, последние образуют кольца (рис. 6.37 в) [79]. Расстояния В-О внутри колец меняются в пределах $1,353\text{-}1,391\text{\AA}$. В случае атомов кислорода, у которых вторая связь водородная, они составляют $1,347$; $1,351$ и $1,367\text{\AA}$. Кольца образуют псевдогексагональные слои.

В структуре ортоборной кислоты H_3BO_3 (сассолина) BO_3 -треугольники водородными связями соединены в слои из молекул $\text{B}(\text{OH})_3$ (рис. 6.37 г) [81]. Атомы водорода находятся на линиях О - О, связывающих соседние молекулы. Удаленные друг от друга на расстояние $3,18\text{\AA}$ слои неплоские. Если бы все атомы были точно в плоскостях слоев, то последние обладали бы тригональной симметрией. Сассолин - один из первых минералов с водородными связями, структура которого была определена методом рентгеноструктурного анализа [78]. Этот минерал встречается, в частности, среди продуктов фумарольно-сульфатарной деятельности на вулканах Авачинском, Шивелуч и Безымянном (Камчатка) в ассоциации с серой, сульфатами, галитом и др. [82].



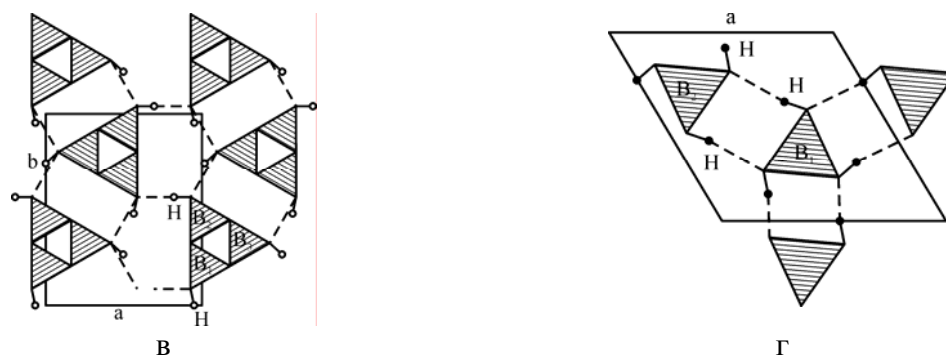


Рис. 6.37. Фрагменты структур борных кислот.

а - γ - HBO_2 , построенный на основе [78]; б - цепочка из тройных колец в структуре β - HBO_2 (по данным [79]); в - слой из групп $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_3$ (α - HBO_2) [76]; г - слой из молекул $\text{B}(\text{OH})_2$ в структуре H_3BO_3 [81].

Безводных боратов натрия в природе не обнаружено, известен лишь фторборат ферручит NaBF_4 [83]. Его структура построена из изолированных BF_4 -тетраэдров и Na -восьмивершинников (рис.6.38 а).

Помимо ферручита, известно пять простых ортоборатов с изолированными BO_3 -треугольниками - фторгамбергит, фторфлюоборит (ноцерит) $\text{Mg}_3(\text{BO}_3)\text{F}$, визерит $\text{Mn}_3(\text{BO}_3)\text{Cl}_3$, котоит $\text{Mg}_3(\text{BO}_3)_2$, джимбоит $\text{Mn}_3(\text{BO}_3)_4$ - и один с тетраэдрическим бором - бехиерит $(\text{Ta},\text{Nb})\text{BO}_4$. Безводные простые бораты бериллия в природе не обнаружены, за исключением крайнего члена гидратированного минерала гамбергита, в котором OH -группа полностью замещена на фтор, и фторгамбергита $\text{Be}_2[\text{BO}_3]\text{F}$, полученного и в лабораторных условиях [84]. Эти кристаллы относятся к пр.гр. $C2$ с параметрами элементарной ячейки $a=7.689(4)$, $b=4.439(3)$, $c=8.699(4)\text{\AA}$, $\beta=107.08(5)^\circ$. Соотношение параметров позволяет трансформировать моноклинную ячейку в псевдотригональную, которая обладает симметрией, близкой к $P321$ [85]. Основу структуры составляет кристобалитоподобный каркас из BeO_3F -тетраэдров (рис. 6.38 б). BO_3 -треугольники изолированы друг от друга, плоскости их параллельны между собой и перпендикулярны оси c , которая соответствует направлению $[111]$ в кристобалите.

Наиболее богат магнием довольно редкий фторсодержащий природный безводный борат фторфлюоборит $\text{Mg}_3\text{VO}_3\text{F}_3$, крайний член минерала с переменным составом - флюоборита $\text{Mg}_3\text{VO}_3(\text{OH},\text{F})_3$ [86]. Такой же состав и строение имеет открытый в 1881 г. минерал ноцерит [85], которому ранее приписывался состав $\text{Mg}_3\text{Ca}_3\text{O}_2\text{F}_8$. На самом же деле он оказался комплексным фторфлюоборатом магния, загрязненным флюоритом. Поэтому термин "ноцерит" остался синонимом фторфлюоборита. Основу структуры $\text{Mg}_3\text{VO}_3\text{F}_3$ составляет каркас из MgO_6 -октаэдров [87], которые, соединяясь ребрами, образуют цепочки, вытянутые параллельно оси c .

Шесть из них объединяются в пучок, причем каждые две цепочки имеют по общему атому фтора (или OH) в вершинах октаэдра. В результате в центре пучка остается пустой канал вдоль оси c (рис.6.38 в). Эти пучки, точнее трубки, боковыми сторонами соединяются между собой общими ребрами O-O, скрепляются атомами бора, которые находятся в изолированных друг от друга BO_3 -треугольниках, т.е. атомы бора, располагаясь в другого типа каналах "стягивают" по шесть Mg-цепочек. По расположению атомов кислорода эта структура сходна со структурой варвикита [88,89] . Аналогия между ними нарушается в основном вакансиями кислородных положений. Минерал, названный ранее визеритом, представляет Mn-аналог флюоборита $\text{Mn}_3\text{BO}_3(\text{F},\text{OH})_3$ [90] .

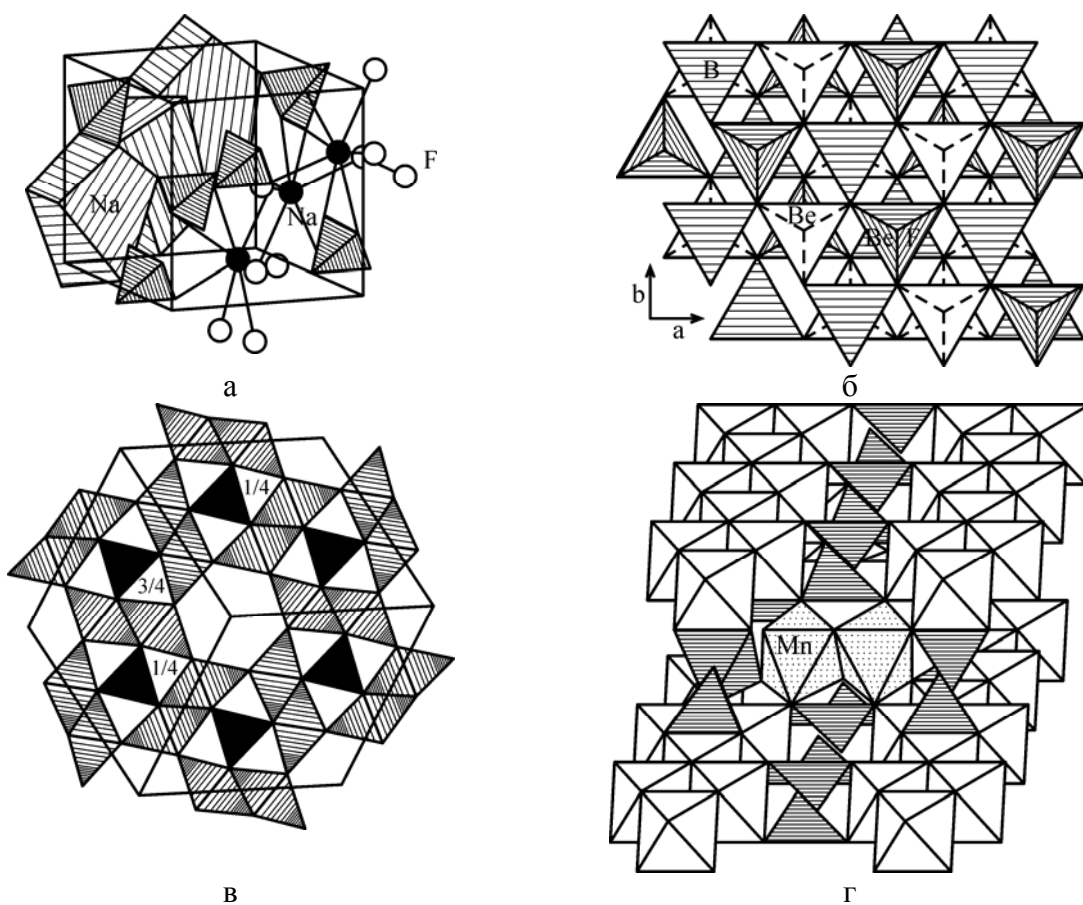


Рис. 6.38. Фрагменты структур фторборатов натрия, бериллия, марганца и ортобората марганца. а - ферручит NaBF_4 (на основе данных из работы [83]); б - проекция структуры фторгамбергита $\text{Be}_2(\text{BO}_3)\text{F}$ на плоскость (001); в - структура фторфлюоборита [87]; г - кристаллическая структура джимбоита [92].

Структура котоита $\text{Mg}_3(\text{BO}_3)_2$ построена по типу псевдогексагональной плотнейшей упаковки из атомов кислорода и сходна со структурой оливина. Деформированные Mg-октаэдры составляют ее основу, а атома бора находятся в изолированных треугольниках [91].

У джимбоита $Mn_3(BO_3)_2$ атомы бора находятся в изолированных BO_3 -треугольниках [92]. Аналогично котоиту структура $Mn_3(BO_3)_2$ представляет собой плотнейшую упаковку из атомов кислорода с заполнением октаэдрических пустот атомами марганца (рис.б.38 г). Таким образом, атомы бора располагаются как бы на гранях двух тетраэдров с общим ребром.

Фторгамбергит и фторфлюоборит - минералы группы гамбергита-флюоборита встречаются обычно в пегматитовых и гидротермальных жилах [93]. Впервые фторфлюоборит, или ноцерит, был найден в Италии (Ноцера) в жеодах вулканических туфов с большим содержанием флюорита, а также в сильно метаморфизованных включениях в известняках, местами доломитизированных [94]. В бороносных магнезиальных скарнах разной глубинности ноцерит ассоциирует с людвигитом, котоитом, суанитом, а также флюоритом, флогопитом, карбонатами, сульфидами и другими минералами [95]. Еще более редок минерал визерит, ассоциирующий с мангансуанитом [96]. Попытка показать, что он представляет собой Mn-аналог флюоборита с хлором вместо фтора, предпринята в работе [97]. Котоит $Mg_3(BO_3)_2$ ассоциирует с кальцитом, доломитом, форстеритом, магнезиолюдвигитом, суанитом, варвикитом, шпинелью и др. [95]. Магний может замещаться марганцем с образованием непрерывного ряда твердых растворов котоит-джамбоит. Последний встречается совместно с родохрозитом и марганцевыми аналогами минералов магнезиальных скарнов [95]. Эти минералы представляют собой контактово-метасоматические образования, а также присутствуют в гидротермальных жилах [93]. Котоитовая минерализация в магнезиально-скарновых месторождениях может иметь промышленное значение. Так, содержание B_2O_3 в котоитовых мраморах достигает 15-17% [97]. При этом при высоких концентрациях B_2O_3 в породе обычно присутствует и суанит. Бехиерит найден в редкометальном пегматите (Мадагаскар) [82].

Из простых ортоборатов трехвалентных элементов можно упомянуть еремеевит, обнаруженный в 70-х годах XIX века в разрушенных гранитных породах горы Сактуй в районе Нерчинска. Ему был приписан состав $AlBO_3$, однако рентгеноструктурное исследование показало, что он имеет формулу $Al_6B_5O_{15}(OH)_3$ [98]. Основу структуры составляют вертикальные колонки вдоль оси *c* из сочлененных ребрами Al-октаэдров [99], изолированные BO_3 -треугольники ориентированы в ней как вертикально вдоль оси «с», так и горизонтально.

Из природных безводных полиборатов известны только α - и β -борацит и шесть его аналогов и разновидностей: стассфуртит $(Mg,Fe)_3[B_7O_{13}]Cl$ [100], α - и β -чемберсит

$Mn_3[B_7O_{13}]Cl$ [101], конголит $Fe[B_7O_{13}]Cl$ [102], эрикаит $(Fe, Mg, Mn)_3[B_7O_{13}]Cl$ [102-104] и гайсенит $(Fe, Mg)_3[B_7O_{13}]Cl$ [104].

Борацит $Mg_3B_7O_{13}Cl$ стоит во главе большого семейства природных и синтетических боратов. Благодаря его особым свойствам, он с самого момента открытия привлек внимание не только кристаллографов, но и физиков, которых в связи с перспективой вариации его состава заинтересовали ферроэлектрические, ферромагнитные, ферроупругие, оптические, сегнетоэлектрические, пьезоэлектрические и другие свойства. Первое его рентгеноструктурное исследование выполнено авторами [105]. Однако, как отмечалось в ряде работ, в частности, в [106], на основе такой структурной модели невозможно объяснить ряд физических свойств этого минерала. Определение структуры, выполненное в работе [105], и не могло быть достаточно точным в то время, поскольку выше фазового перехода она определялась по порошкограммам. Структуры α - и β -борацитов уточнены в работах [86, 107, 108].

Структура низкотемпературного α -борацита, согласно [102], как это было показано и раньше в [105], состоит из трехмерной борокислородной «сетки» из BO_4 - и BO_3 -групп с большими полостями, в которых располагаются катионы магния и анионы хлора. Основная строительная единица трехмерного полианиона представлена тройкой тройных колец из соединенных вершинами борокислородных тетраэдров. У трех обобщенных тетраэдров (из шести) в этой системе колец есть общая вершина, а один из трех "внешних" тетраэдров делит вершину с B -треугольником (рис. 6.39 а). Следовательно, один из атомов кислорода поделен не между четырьмя пирамидами [105], а принадлежит трем тетраэдрам. Атом бора еще одного треугольника находится на расстоянии 2.30\AA от общего для трех пирамид атома кислорода [86, 109].

У β - $Mg_3B_7O_{13}Cl$ также выявлена бесконечная трехмерная борокислородная сетка [109], но у него все атомы бора находятся в тетраэдрах. При этом, если в α -модификации у трех тетраэдров борокислородного кольца общая вершина, то в β -форме один из атомов кислорода общий для четырех тетраэдров (рис. 6.39 б).

Согласно существующим представлениям, минералы этой группы встречаются только в осадочных месторождениях, главным образом, сульфатов и галогенидов [93]. Наиболее известные их скопления приурочены к древним отложениям карналита и, чаще всего, имеют случайный характер. В отложениях этого типа борацит образует как наросты, так и отдельные монокристаллы. Круглые, довольно значительные наросты борацита обнаружены в месторождениях каинита и гартзальца (смеси калийной соли, сильвинита и кизерита). Кристаллы чемберсита обнаружены в растворе, извлеченном из

скважины в соляном куполе Барбер–Хилл (США) [101]. У чемберсита установлено две модификации, получено также по одной модификации F-, Br-, J- и S- чемберситов. Сопутствующими минералами оказались галит, ангидрит и гипс.

К известным безводным метаборатам кальция, помимо кальциборита CaB_2O_4 , можно отнести еще и иохачидолит CaAlB_3O_7 . Кальциборит обнаружен в одном из меднорудных месторождений скарнового типа на Урале [110]. Он приурочен к контактовой зоне среднедевонских известняков с кварцевыми диоритами. Часто встречаются скелетные замещения кальцита кальциборитом [110] и срастания с сибирским [111]. Он ассоциирует также с гранатом (андрадит, гроссуляр) и магнетитом [110,111]. СаAl-борат - иохачидолит найден в образце из нефелиновой дайки, внедренной в известняки (Иохачидо, Сев. Корея), в ассоциации с флогопитом, плагиоклазом, альбитом, диопсидом [112].

Рентгеноструктурное исследование синтетического кальциевого метабората CaB_2O_4 , который в дальнейшем получил название «фаза низкого давления $\text{CaB}_2\text{O}_4(\text{I})$ », выполнено еще в 1932 г. и затем его результаты уточнены в 1963 г. [108,113]. Все атомы бора в этой структуре расположены в BO_3 -треугольниках, которые, соединяясь вершинами, образуют вытянутые вдоль оси с цепочки состава $[\text{B}_2\text{O}_4]_\infty$, по четыре на элементарную ячейку (рис. 6.39 в) [114]. Плоскости треугольников практически параллельны (010). Атомы кальция располагаются в деформированных восьмивершинниках.

В структуре $\text{CaB}_2\text{O}_4(\text{II})$ половина атомов бора имеют треугольную координацию, а остальные - тетраэдрическую [115], а у атомов кальция координационное число равно восьми, как и у $\text{CaB}_2\text{O}_4(\text{I})$. Позднее расшифрована структура минерала кальциборита [116], где было показано, что симметрия, размер элементарной ячейки, плотность и химический состав минерала совпадают с данными для $\text{CaB}_2\text{O}_4(\text{II})$, т.е. они представляют собой одну и ту же модификацию Са-метабората. В кальциборите 50% атомов бора находятся в борокислородных треугольниках и половина в тетраэдрах, где они формируют цепочки состава $[\text{B}_4\text{O}_8]_\infty$. В цепочках по две вершины тетраэдры делят между собой, две другие их вершины попеременно "стянуты" BO_3 -треугольниками (рис.6.39 г). В результате у треугольников остается по одной "свободной" вершине. Таким образом, шесть из восьми атомов кислорода в цепочке координированы двумя атомами бора, а два - одним. Атомы кальция находятся в восьмивершинниках, или, по терминологии [116], дельтадодекаэдрах. Перекрещивающиеся пары полиэдров связаны в бесконечные колонки (по две на элементарную ячейку), вытянутые вдоль короткой

оси c . Каждая из них окружена шестью В-О-цепочками, которые объединяют их в единый каркас. Структура по оси a распадается на двухслойные пакеты, соединенные общими ребрами Са-многогранников.

У $\text{CaV}_2\text{O}_4(\text{III})$ только третья часть атомов бора с треугольной координацией [117]. Четыре VO_4 -тетраэдра и два треугольника составляют повторяющиеся строительные единицы этой структуры - $[\text{B}_6\text{O}_{12}]$, которые, соединяясь между собой, образуют бесконечный борокислородный каркас (рис. 6.39 д). У одного из VO_3 -треугольников этой структурной единицы две вершины "свободны", т.е. каждый из двух атомов кислорода связан с одним атомом бора. Таким образом, структура $\text{CaV}_2\text{O}_4(\text{III})$ содержит три сорта атомов кальция, два из которых имеют к.ч.=8, а у третьего оно равно 9.

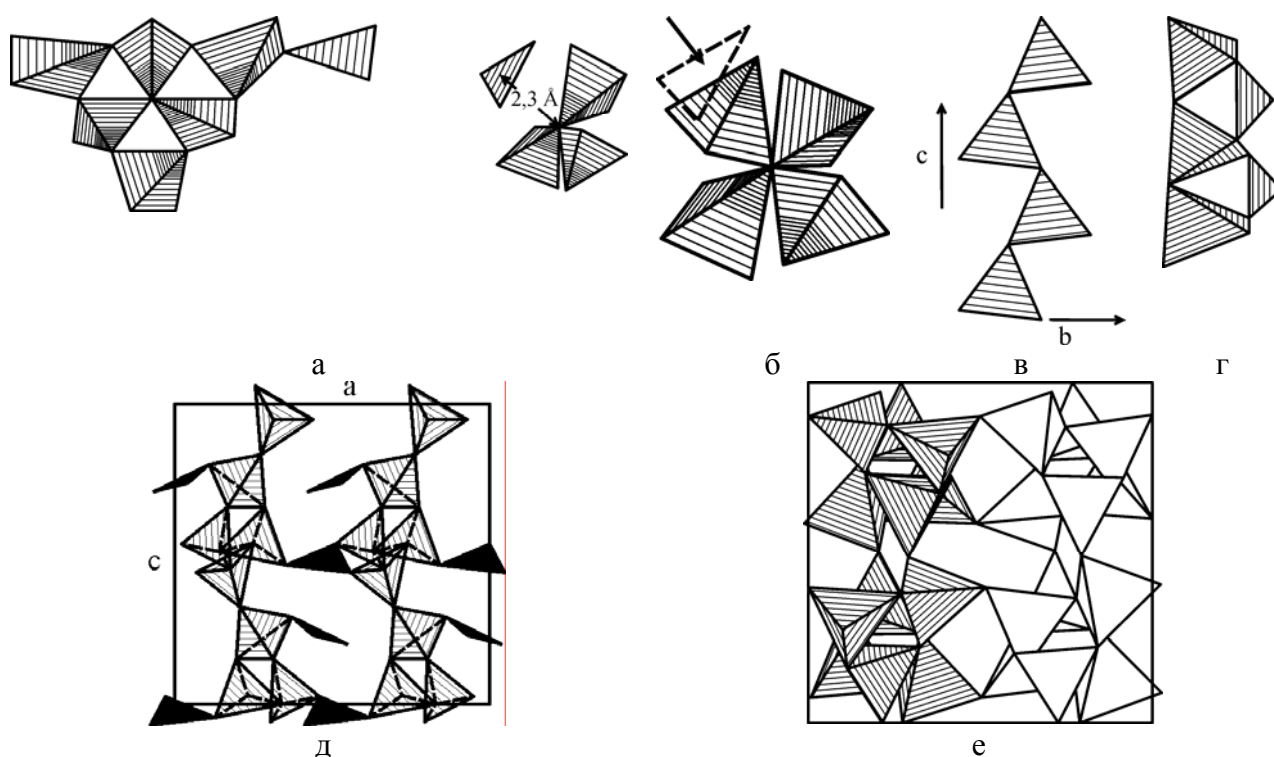


Рис. 6.39. Фрагменты структур Mg-содержащих и кальциевых боратов.
 а - ромбического борацита - асимметричный В-О-радикал и дополнительная VO_3 -группа; б - образование четверки связанных вершинами VO_4 -тетраэдров в структуре высокотемпературного борацита за счет "втягивания" VO_3 -треугольника при фазовом переходе [109]; в - борокислородная цепочка $[\text{BO}_2]_\infty$ в структуре $\text{CaV}_2\text{O}_4(\text{I})$ [108]; г - кальциборитовая метацепочка [116]; д - $\text{CaV}_2\text{O}_4(\text{III})$ [117]; е - проекция на плоскость (110) борокислородного каркаса структуры $\text{CaV}_2\text{O}_4(\text{IV})$ [115].

Структура кубического $\text{CaV}_2\text{O}_4(\text{IV})$ каркасная, построенная из борокислородных тетраэдров (рис.6.39 е) [115]. Основная ее единица - кольцо из объединенных вершинами трех тетраэдров. Шесть остальных вершин этих тетраэдров поделены с тетраэдрами других аналогичных колец, формируя бесконечный каркас состава $[\text{B}_3\text{O}_6]_\infty$.

В его больших полостях располагается два типа атомов кальция. Одни из них с к.ч.=12 (по шесть атомов кислорода на расстояниях 2.671 и 2.785Å) находятся в начале координат, другие размещаются на тройных осях в девятивершинниках из атомов кислорода (по три на расстояниях 2.385, 2.483 к 2.598Å). Еще по три атома удалены на 3.142Å.

Еще один представитель кальциевых метаборатов - иохачидолит был открыт в 1942 г., но химический состав его длительное время не был точно определен [118]. Расшифровка структуры [112] и повторное уточнение [118] позволило приписать ему формулу CaAlB_3O_7 . Этот весьма редкий минерал встречается в ассоциации с данбуритом в некоторых борсодержащих породах (Бирма) и в хакменитовых месторождениях [119]. В его кристаллической структуре все атомы В находятся в тетраэдрах, которые разделяют между собой большую часть вершин и образуют гофрированные слои состава $[\text{B}_3\text{O}_7]$ (рис.6.40 а). В каждом слое можно выделить две системы колец: из четырех и шести VO_4 -тетраэдров. По две пары VO_4 -тетраэдров в шестерных кольцах развернуты своими "свободными" вершинами (связанными с соседними тетраэдрами) в противоположные стороны. VO_4 -тетраэдры (по два на шестерное кольцо) не имеют "свободных" вершин и являются общими для смежных колец. Они соединяются ребрами с AlO_6 -октаэдрами и формируют с ними колонки вдоль оси *a*. Все атомы Al расположены в центрах четверных колец, т.е. у каждого AlO_6 -октаэдра по четыре общих ребра (в экваториальной плоскости) с соседними VO_4 -тетраэдрами (по одному с каждым). Внутри шестерных колец из VO_4 -тетраэдров размещаются Са-десятивершинники. Таким образом, цепи из Са -десятивершинников чередуются с колонками из VO_4 -тетраэдров и AlO_6 -октаэдров.

Эндогенные безводные пиробораты представлены тремя минералами: суанитом, мангансуанитом и курчатовитом. Суанит распространен в магнезиальных скарпах в ряде месторождений КНР и бывшего СССР и формирует промышленные концентрации бора [97]. Он ассоциирует с кальцитом, форстеритом, флогопитом, людвигитом, клинопироксеном, и эти типы эндогенных боратов представляют собой наиболее высококачественное промышленное сырье [97]. Суанит также служит индикатором высоких концентраций B_2O_3 . В Швейцарии (рудник Гонзен) его марганцевая разновидность - мангансуанит $\text{Mn}_2\text{B}_2\text{O}_5$ - обнаружен в виде жиллообразных выделений среди родохрозит-гаусманитовых руд и образует прорастания с баритом [96]. Структура суанита $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ состоит из связанных вершинами изолированных пар BO_3 -треугольников и лент из деформированных MgO_6 -октаэдров в направлении $[201]$ [120-

122]. Углы между плоскостями треугольников составляют $22^{\circ}20'$ (рис. 6.40 б). Две вершины каждого Mg-октаэдра принадлежит одной B_2O_5 -группе, а остальные четырем другим аналогичным группам.

К двойным боратам двухвалентных металлов относятся также синтетический и природный курчатовит $CaMgB_2O_5$, обнаруженный в железистых скарнах Солонго а позднее и в других местах, и приуроченный к зоне везувиан-гранатового скарна с интенсивной свабитовой минерализацией [111]. В курчатовите присутствуют многочисленные включения мелких кристаллов магнетита и в меньшей степени сфалерита и свабита. Курчатовит замещен мелкозернистыми агрегатами ссайбелиита, магниезального хлорита и кальцита в результате более поздних температурных изменений. Возможно, его кристаллизация по времени близка к выделению свабита и магнетита и связана с привнесением бора постмагматическим раствором в начальной стадии постскарнового процесса. Промежутки между зерен курчатовита выполнены сфалеритом, ссайбелиитом, хлоритом, кальцитом. В работе [111] предполагается существование изоморфных рядов $CaMgB_2O_5$ - $CaMnB_2O_5$ и $CaMgB_2O_5$ - $CaFeB_2O_5$.

В кристаллической структуре моноклинного $CaMgB_2O_5$ все атомы бора находятся в треугольной координации, а треугольники объединены общими вершинами в изолированные пирогруппы состава $[B_2O_5]$ [123]. Основу структуры образуют чередующиеся параллельно плоскости (100) двойные слои из Mg-октаэдров и Ca-семивершинников. Магниева часть слоя выполнена расположенными в псевдошахматном порядке Mg-октаэдрами, а кальциевый подслой связанными попарно общими ребрами Ca-семивершинниками. Пары из Ca-полиэдров соединены общими вершинами в гофрированный подслой. Его кристаллы предрасположены к двойникованию, которое отмечалось выше для простых пироборатов. Структура ромбического природного курчатовита состоит из блоков размером в половину ячейки моноклинного синтетического $CaMgB_2O_5$ [123,124]. Ромбическую элементарную ячейку минерала составляют шесть таких блоков (рис.6.40 в). В работе [124] предполагаются другие политипные структуры, родственные синтетическому и природному курчатовиту. В результате расшифровки структуры уточнен химический состав курчатовита - $CaMgB_2O_5$ [124].

Безводные двойные бораты без дополнительных анионов представлены минералами сингалитом и иохачидолитом. Редкий двойной AlMg-борат с изолированными BO_4 -тетраэдрами в структуре (сингалит) раньше отождествлялся с оливином и хризобериллом. Первые его образцы найдены на Цейлона, откуда и его

название [125]. Позже этот минерал был обнаружен в ассоциации с серендибитом на контакте с метаморфизованными известняками (месторождение Уоррен Каунти, шт. Нью-Йорк, США). Для этой ассоциации обычны также голубая шпинель, апатит, скаполит, плагиоклаз, диопсид [126]. Сингалит встречается совместно с людвигитом, варвикитом, кальцитом, оливином, шпинелью, флогопитом, серпентином, хлоритом в доломитах Алданского массива, подвергшихся контактово-метасоматическим преобразованиям [127].

Расшифровка кристаллической структуры сингалита подтвердила его изоструктурность с оливином [128]. Атомы В у $MgAlBO_4$, как и атомы Si в оливине $(Mg,Fe)_2SiO_4$, находятся в изолированных друг от друга тетраэдрах, а атомы Al и Mg располагаются в октаэдрах (рис. 6.40 г). Средние межатомные расстояния Al-O и Mo-O 1.91 и 2.12Å соответственно, близки к аналогичным значениям у хризоберилла и форстерита Mg_2SiO_4 [93]. В целом структура сингалита может быть представлена в виде слегка деформированной гексагональной плотнейшей упаковки атомов O, в которой атомы В занимают тетраэдрические пустоты, а Al и Mg октаэдрические.

Наиболее распространены в скарновых месторождениях бора магнезиально-железистые ортобораты серии людвигита-вонсенита, способные образовывать непрерывный изоморфный ряд от $Mg_2Fe^{3+}O_2(BO_3)_3$ до $Fe_2^{2+}Fe^{3+}O_2(BO_3)_3$ [95]. В зависимости от железистости выделяются три группы: магнезиолюдвигит, собственно людвигит и вонсенит [129,130]. Разновидность людвигита с высоким содержанием глинозема называется алюмолюдвигитом [129]. Известен также оловосодержащий Sn-людвигит [131]. В природных образцах величина железистости обычно меняется от 5 до 90%. Крайние члены людвигит-вонсенитового ряда - $Mg_2Fe^{3+}(BO_3)O_2$ и $Fe_2^{2+}Fe^{3+}(BO_3)O_2$ - синтезированы лишь в лабораторных условиях [131]. Исследованию их состава, изоморфизма катионов посвящен ряд работ [89,132-134]. В отдельных случаях в скарнах встречается людвигит с содержанием до 11% глинозема. Такие скарны в Сибири развиты на контактах гранитоидных массивов, сложенных биотитовыми гранитами, граносиенитами совместно с карбонатными породами [129]. Людвигит встречается в ассоциации с форстеритом, шпинелью, диопсидом, гумитом. Подобные образцы найдены и в Калифорнии (Крестомор), США [126].

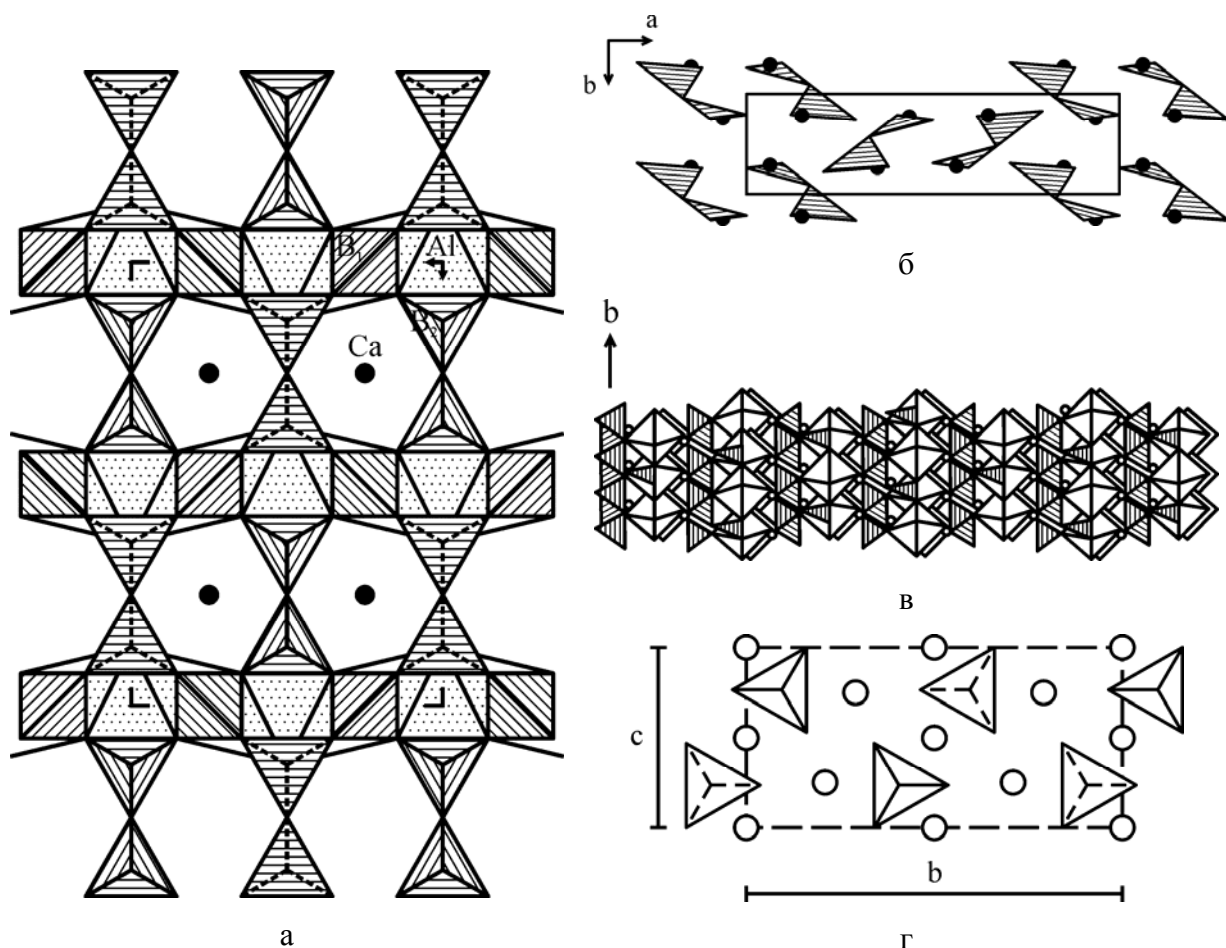


Рис.6.40. Фрагменты структур Mg-, MgCa-MgAl- и CaAl боратов.

а - борокислородный слой в кристаллической структуре иохачидолита [118]; б - суанита [88]; в - курчатовита [89]; г - кристаллическая структура сингалита [128].

Кристаллы другого крайнего члена этого ряда - железистого представителя вонсенита обнаружены в Джейвилле, шт. Нью-Йорк (США). Формула этого минерала достаточно сложна: $(\text{Fe}_{1.92}^{2+}\text{Mn}_{0.01}\text{Mg}_{0.04})(\text{Fe}_{0.96}^{3+}\text{Al}_{0.07}\text{Ti}_{0.004})\text{B}_{0.98}\text{O}_5$. Ассоциирует он с биотитом, клиноамфиболом, гиперстеном, кварцем, флюоритом, цирконом, хлоритом, гематитом, пиритом, халькопиритом [133].

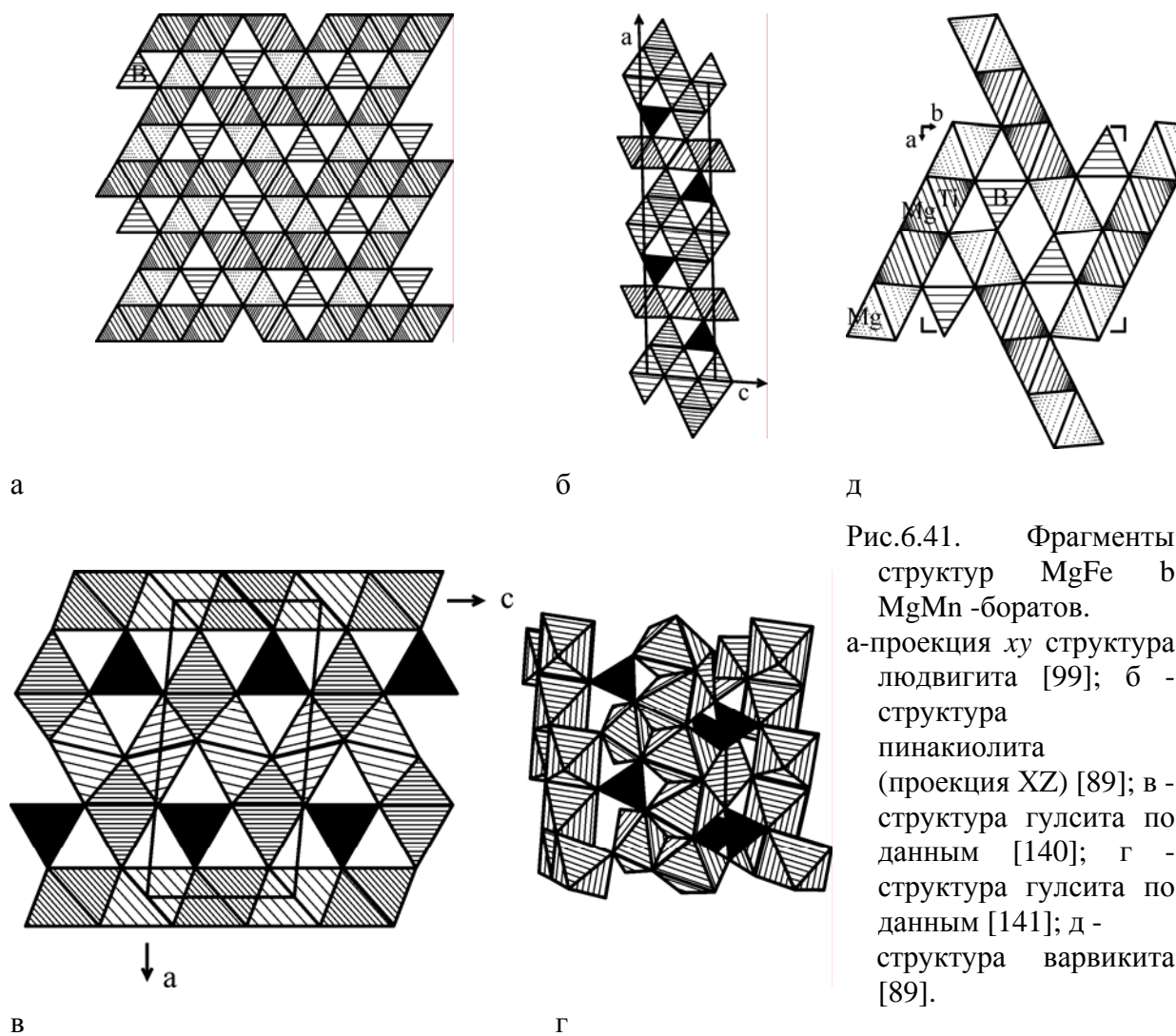
Кристаллическая структура людвигита впервые расшифрована авторами работы [89], а затем неоднократно уточнялась для отдельных природных и синтетических разновидностей людвигит-вонсенитового ряда [135-139]. Эти минералы, а также их Al- и Sn-содержащие аналоги принадлежат к ромбической сингонии с пр.г. *Pbam*. Атомы В находятся в изолированных треугольниках, а у M^{2+} - и M^{3+} -катионов - октаэдрическая координация. M^{2+} - и M^{3+} - октаэдры, соединяясь ребрами, формируют цепочки вдоль оси *c* (рис.6.41 а). Вершины концевых октаэдров являются общими с вершинами вторых и третьих октаэдров соседних лент. Прочность структуры обеспечивается

дополнительными «соединительными» октаэдрами, а также VO_3 -треугольниками, располагающимися в каналах между лентами перпендикулярно оси c . В элементарной ячейке с $z = 4$ восемь катионов (Mg^{2+} , Fe^{2+}) распределяются по трем правильным системам точек с кратностью 2 и 4. В крайних членах серии людвигит-вонсенит все три системы точек заняты соответственно ионами Mg или двухвалентного Fe . В работах [138,139] допускается статистическое распределение Mg^{2+} и Fe^{2+} по трем правильным системам точек. При таком замещении все параметры элементарной ячейки должны меняться если не линейно, то монотонно [130]. Однако в работе [95] это не подтвердилось: однотипно меняются лишь параметры a и c по группам у магнезиолюдвигитового, людвигитового и вонсенитового составов, а вхождение Al^{3+} вместо Fe^{3+} вызывает заметное изменение значений a и b .

Пинакиолит и ортопинакиолит представляют собой две модификации - моноклинную и ромбическую - бората $(\text{Mg},\text{Mn})_2\text{Mn}^{3+}(\text{VO}_3)_2\text{O}_2$. Они обнаружены на месторождении Лонгбан (Швеция) в виде прожилков в зернистом доломите вместе с гаусманитом, манганофиллитом [134,135]. Любопытно, что совместно две модификации не встречались.

Кристаллическая структура пинакиолита определена в 1950 г. [87], а затем уточнена авторами работы [86]. Первоначально для него была предложена, как наиболее вероятная, пр.гр. $P21/m$, однако в результате уточнения структуры пинакиолита установлена для него C -центрированная элементарная ячейка $C2/m$ большего размера [88]. Ее мотив состоит из чередующихся бруситоподобных и зигзагообразных слоев октаэдров, связанных общими ребрами. Каждый элемент гофрированного слоя представляет собой ленту шириной в три октаэдра (рис.6.41 б). Октаэдры на его изгибах имеют общие вершины с октаэдрами бруситоподобных слоев. Разнотипные слои дополнительно «сшиваются» вершинами VO_3 -треугольников. В простирающихся вдоль оси c зигзагообразных слоях цепочки из связанных общими ребрами Mn -октаэдров чередуются с подобными цепочками из MgO_6 -октаэдров. Структура пинакиолита названа упорядоченной производной структуры гулсита [140]. В пинакиолите выделены слои Mg-Mn ($0.50\text{Mn}^{3+}+0.42\text{Mg}^{2+}+0.08\text{Mn}^{4+}$), соответствующие слоям гулсита M(I)-M(IV) [140]. Слой, отвечающий M(II) и M(III) - M(IV) в гулсите, в пинакиолите усложняется. Периоды по осям a и b в последнем удваиваются по сравнению с гулситом, поскольку у пинакиолита стенки спаренных по общим ребрам Mn - и Mg -октаэдров расположены на четырех уровнях: $x=0, 1/4, 1/2$ и $3/4$.

Изучение кристаллической структуры гулсита показало, что бор находится в изолированных треугольниках. Основу структуры составляет каркас из октаэдров Fe (Mg,Sn), построенный из двух типов гофрированных сеток, состоящих из разнотипных октаэдров, соединенных общими ребрами [141]. Сетки чередуются с «бруситовыми» слоями из (Fe, Mg) октаэдров, между собой сетки и слои соединены BO_3 -треугольниками (рис.6.41 в). Распределение катионов по октаэдрическим позициям различается (рис.6.41 г), что свидетельствует о переменном химическом составе различных образцов гулсита [140].



К группе боратов двух- и четырехвалентных элементов относятся минералы варвикит $(\text{Mg,Fe})_3\text{Ti}(\text{BO}_3)_2\text{O}_2$ и норденшильдин $\text{CaSn}(\text{BO}_3)_2\text{O}_2$. Варвикит найден в США (месторождение Варвик, Эденвиль) в парагенезисе со шпинелью, дравитом, сфеном, магнетитом, пирротинном [88,89], а также в доломитовых мраморах месторождения Чхейнчхен (КНДР) [130], и Норберг в Норвегии, Хол-Кол в Суане (Корея) и др. [95].

CaSn-ортоборат со структурой доломита – норденшильдин, встречается в пегматитовых и гидротермальных жилах [98].

Кристаллическая структура варвикита расшифрована авторами [88], уточнена в работе [89], а распределение катионов по позициям – в работе [130]. Ее основу составляют вытянутые вдоль оси *c* ленты из октаэдров (рис.6.41 д). Плоскости этих лент, каждая из которых шириной в четыре октаэдра, параллельны (210). В структуре $Mg(Mg_{0.5}Ti_{0.5})O(BO_3)$ крайние цепочки каждой ленты состоят только из Mg-полиэдров (позиция МII), а две внутренние (позиция MI) из Mg- и Ti-октаэдров [136]. Изучение распределения катионов по позициям [130] подтвердило данные [136] и показало, что в варвикитах более сложного состава позицию MI занимают в основном ионы Fe^{2+} , а Fe^{3+} - позицию MII. Атомы Al, скорее всего, равномерно распределены в структуре. Атомы В, располагаясь в параллельных оси *c* каналах структуры в изолированных друг от друга треугольниках, "стягивают" между собой по три ленты. В связи с переменным составом природного варвикита меняются и параметры его элементарной ячейки, о чем свидетельствуют данные работ [88,89,130,136]. Как уже отмечалось, у структур варвикита, людвигита и флюоборита много общего. Любопытна аналогия со структурами диортосиликатов, в частности, куспедина $Ca_4(Si_2O_7)(FeOH)_2$ [65].

Норденшильдин впервые обнаружен в 1887 г., а подробнее изучен лишь в 1934 г. [142]. Синтезировано также двенадцать его аналогов с различными вариациями катионов [143-145]. $CaSn(BO_3)_2$ изоструктурен доломиту $CaMg(CO_3)_2$ [142,143], но при этом его структура не уточнялась. Предполагалось, что Sn-октаэдры попеременно чередуются вдоль тройной оси с кальциевыми полиэдрами, что приводит к снижению ее симметрии по сравнению с кальцитом до $R\bar{3}$. Замена мелких катионов на более крупные в ряду "норденшильдинов" ведет к закономерному увеличению параметров их элементарных ячеек [143-145]. При этом намного заметнее увеличивается параметр *c*, особенно у Sn-боратов.

Среди двойных боратов трехвалентных элементов можно выделить две подгруппы: ортобораты, изоструктурные довольно редкому карбонатному минералу хантиту (рис.6.42) и р.з.-хромовые и р.з.-индиевые бораты со структурой норденшильдина-доломита $CaMg(CO_3)_2$.

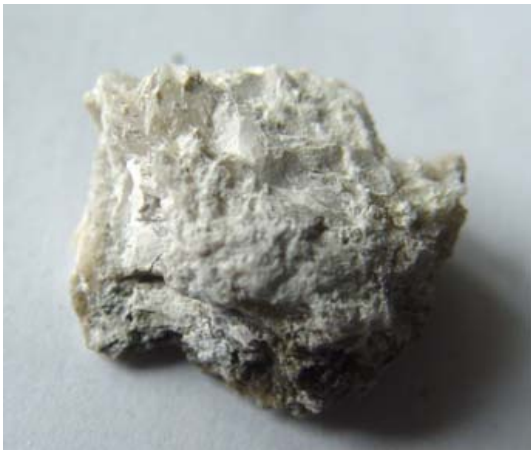


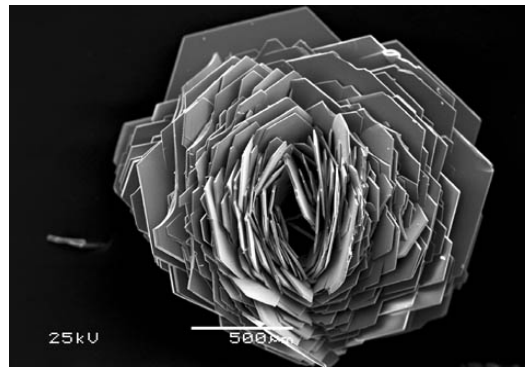
Рис.6.42. Образец редкого карбонатного минерала хантита.

Основу структур этих соединений составляют *R*- и *M*-полиэдры, а атомы В находятся в изолированных треугольниках. Пример такой структуры приведен выше на рисунке 6.30.

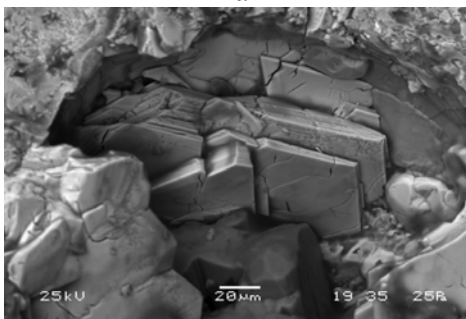
Аналогия между природными и синтетическими соединениями бора прослеживается при сравнении достаточно редкого минерала пепроссиита (рис.6.43 а, б) и синтетических диметаборатов (рис.6.43 в, г). Эти морфологически подобные пепроссииту фазы $RAI_2(B_4O_{10})O_{0.5}$ были получены при раствор-расплавной кристаллизации в системах $R_2O_3-Al_2O_3-B_2O_3-K_2Mo_3O_{10}$ ($R=La-Nd$) при температуре порядка $900^{\circ}C$.



а



б



в



г

Рис.6.43. Кристаллы: а, б – пепроссиита; в, г - Nd-диметабората.

Действительно, как пепроссиит, так и синтетические р.з.-диметабораты, представлены гексагональными пластинками (пространственная группа $P\bar{6}2m$). Параметры их элементарных ячеек очень близки (табл.6.2).

Таблица 6.2. Сравнительные структурные характеристики NdAl-метабората и пепроссиита.

Синтетический $\text{NdAl}_{2.07}(\text{B}_4\text{O}_{10})\text{O}_{0.6}$	Пр.гр. $P\bar{6}2m$, $a=b=4.588(2)\text{\AA}$, $c = 9.298(4)\text{\AA}$, $V = 169.5\text{\AA}^3$ [73]
Пепроссиит $(\text{Ce},\text{La})\text{Al}_2\text{B}_3\text{O}_9$	Пр.гр. $P\bar{6}2m$, $a=b=4.611(1)\text{\AA}$, $c = 9.372(7)\text{\AA}$, $V = 172.60\text{\AA}^3$ [147]
Th-пепроссиит-(Ce) $[\text{R}_{1-x-y}(\text{Th},\text{U})_x\text{Ca}_y](\text{Al}_3\text{O}_{2/3})[(\text{B}_{4-z})]\text{O}_{10}$ $x-y+z = 1/3$	Пр.гр. $P\bar{6}2m$, $a=b=4.596(3)\text{\AA}$, $c = 9.309(2)\text{\AA}$, $V = 172.6\text{\AA}^3$ [148].

В структуре диметабората Nd установлен слюдоподобный механизм сочленения полиэдров (рис.6.44 а). «Сердечник» из Al-полуоктаэдров и с двух сторон окружающие его B-O тетраэдры формируют своеобразные пакеты. Крупные полиэдры R элементов – тригональные призмы – располагаются между ними на нулевом уровне по оси z. Их широкие основания центрируют шестерные кольца в соседних борокислородных слоях из BO_4 -тетраэдров (рис.6.44 б) [73]. В пепроссиите, как и диметаборате Nd, атом Al окружают 5 атомов кислорода, образуя полуоктаэдр. Полиэдр с р.з.-элементом занимает такое же пространство между зеркально-отраженными слоями, образованными кольцами из BO_4 -тетраэдров [147,148].

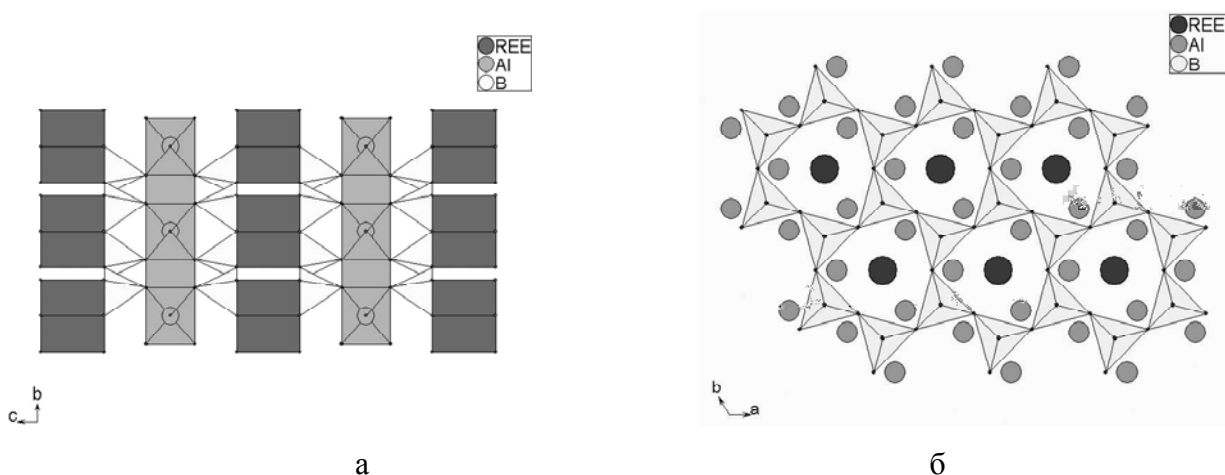
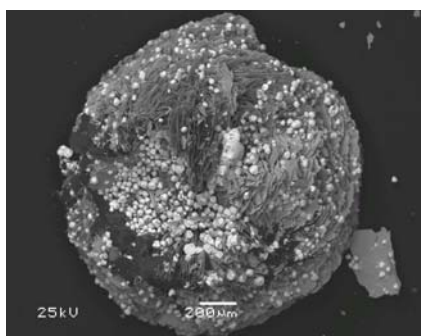


Рис.6.44. Кристаллическая структура синтетических редкоземельных диметаборатов и пепроссиита. а- проекции bc ; б – ab [149].

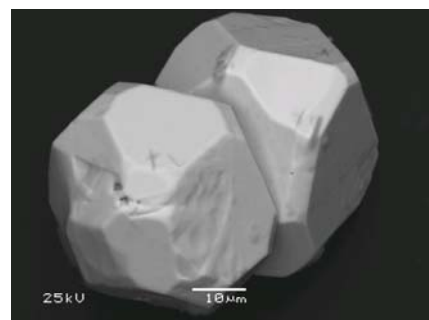
При практически полном морфологическом и структурном их соответствии, кристаллогенезис искусственных и природных представителей, как об этом можно судить по минералогическим публикациям, существенно различается. Так, пепроссиит,

согласно [147], является вторичным минералом поздних стадий кристаллизации из гидротермальных флюидов и ассоциирующей с водосодержащими минералами, в том числе брайчиом $(Ca,Na_2)_7(Ce,La)_2B_{22}O_{43} \cdot 7H_2O$. Анализ минерального парагенезиса позволил сделать вывод о сравнительно низкотемпературных условиях кристаллизации пепроссиита - порядка $550^\circ C$. В то же время, RAI -диметабораты синтезируются при температуре, как правило, $900-1000^\circ C$ и нормальном давлении. Совокупность этих фактов позволяет предполагать полигенность пепроссиита.

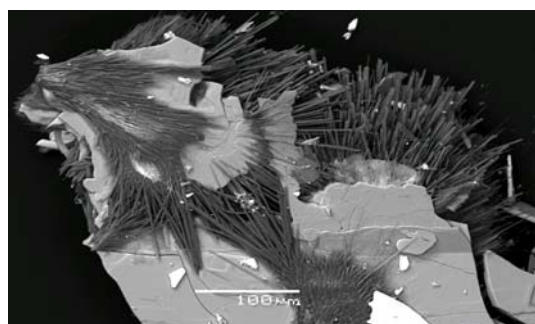
Для сравнительного анализа генезиса природных и синтетических образцов были получены кристаллы $NdAl$ -, $CeAl$ - и $(Ce,La)Al$ -диметаборатов из растворов в расплавах. В экспериментах по $NdAl$ -метаборату эта фаза резко преобладает над побочными продуктами кристаллизации. Последние представлены в основном низкотемпературным KNd -молибдатом - $KNd(MoO_4)_2$, который образуется на заключительных стадиях процесса. В церий-содержащих системах, помимо диметаборатов, зафиксировано значительное количество кубических кристалликов высокотемпературного оксида Ce - CeO_2 (рис.6.45 а, б) и игольчатого ортотрибората алюминия - Al_5BO_9 (рис.6.45 в, г).



а



б



в



г

Рис.6.45. Кристаллы $(La,Ce)Al$ -диметабората.

а - в сростании с оксидом Ce ; б - монокристалл окиси церия - б; в,г - сростание с ортотриборатом алюминия .

В лантан-цериевой системе образуется большое число кристаллов (Ce,La) -боромолибдатов ($T_{обр.} \sim 1000^\circ C$) при незначительном количестве (Ce,La) -диметабората.

Этот факт свидетельствует, по крайней мере, о близости температурных интервалов их формирования.

В присутствии побочных фаз, особенно высокотемпературных, уменьшается выход и ухудшается качество кристаллов диметаборатов. В то же время, анализ фазовых соотношений позволяет делать выводы о стадийности их кристаллизации. Так, на увеличенном фрагменте (рис.6.45 г) отчетливо видно «обрастание» (La,Ce)Al-диметаборатом сформировавшегося ранее и, следовательно, при более высоких температурах ($T_{обр.} \sim 1040^{\circ}\text{C}$) ортотрибората алюминия. Можно предположить, что температуры образования лантан-цериевого диметабората, а поэтому и пепроссиита, варьирует в пределах $900-1030^{\circ}\text{C}$.

Из боросиликатов следует отметить грандидьерит $(\text{Mg,Fe})\text{Al}_3\text{O}_2\text{BSiO}_7$ и данбурит $\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. Первый из них встречается вместе с магнетитом, герцинитом, корундом, апатитом, турмалином, флогопитом, кварцем, ортоклазом, альмандином, шпинелью, биотитом и андалузитом [150]. Данбурит $\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ известен как гипогенный минерал, образующийся при сравнительно высоких температурах в пегматитах, кварцевых жилах, иногда в грейзенах, гранитах. Наиболее крупные скопления приурочены к известковым скарнам, связанным с метасоматическими изменениями известняков при воздействии боросодержащих гидротермальных растворов. Встречается в ассоциациях с кальцитом, кварцем, датолитом, гранатом, пироксенами, полевыми шпатами, бериллом, топазом, турмалином, лепидолитом [151,152]. Данбурит также найден в осадочных породах вместе с борацитами и кальцитом [152].

Атомы В и Si в структуре грандидьерита соответственно занимают центры изолированных треугольников и тетраэдров из атомов О. Mg, Fe, часть Al - Al(III) находится в искаженных тригональных бипирамидах, а Al(I) и Al(II) - в октаэдрах [150]. Деформация Al- и Mg-пятивершинников настолько велика, что они представляют собой своего рода комбинацию тригональных и тетрагональных бипирамид. Цепи из связанных общими ребрами Al- октаэдров вытянуты вдоль оси *c*. VO_3 -треугольники и тригональные бипирамиды служат мостиками между неэквивалентными цепочками из AlO_6 -октаэдров вдоль оси *a*. В направлении *b* неэквивалентные Al-O-цепочки связаны тригональными Mg-бипирамидами и SiO_4 -тетраэдрами (рис.6.46 а).

В целом, структура грандидьерита сходна со структурой андалузита Al_2SiO_5 , параметры элементарной ячейки которого: $a=7.794$; $b=7.898$; $c=5.559 \text{ \AA}$, а пр.гр. *Pnnn*. Если выбрать новую ячейку с удвоенным объемом, то становится очевидной аналогия с грандадьеритом - одинаковая ориентация октаэдрических цепочек.

Кристаллическая структура данбурита решена в 1930 г., а затем уточнена в 1959 г. [153]. Ее основу составляет трехмерный каркас из SiO_4 - и BO_4 -тетраэдров (рис.6.46 б). Каркас состоит из связанных вершинами диортогрупп $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ и $[\text{B}_2\text{O}_7]$, оси которых перпендикулярны к зеркальной плоскости симметрии и параллельны друг другу. Координационное число атомов Са равно семи со средними межатомными расстояниями Са - О 2,46 Å. Еще по два атома О находятся на расстоянии 3,10 Å от атомов Са. Са-семивершинники вытянуты в колонки вокруг винтовых осей 2, параллельных оси z в середине псевдоквадратного основания (XU) ячейки. На его вершины и центр проектируется тетрагональное кольцо из 2 x 2 диортогрупп. За счет зеркальной плоскости диортогруппы вписаны в тригональные призмы, но атомы О (IV и V) значительно смещены из центра призмы. По своему строению данбурит - ближайший аналог полевых шпатов, прежде всего анортита $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, с чередованием в каркасе четырех- и восьмичленных колец из SiO_4 - и BO_4 -тетраэдров. В структуре данбурита, однако, зеркальная плоскость XU связывает SiO_4 - и BO_4 -тетраэдры в диортогруппу Si_2O_7 и B_2O_7 . При замещении Са на Na и одновременно половины атомов В на Si, образуется другой боросиликат - ридмерджерит NaBSi_3O_8 , аналог альбита $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$.

Существует также моноклинный минерал таджикит $\text{Ca}_7\text{TR}_3(\text{Al,Ti})_2\text{O}_2\text{Si}_8\text{B}_8\text{O}_{44}$ с параметрами ячейки $a=17.93$; $b=4.71$; $c=10.39$ Å; $\beta=100^\circ 45'$. Однако позднее было показано, что можно выбрать другую моноклинную элементарную ячейку с размерами $a=18.97$; $b=4.71$; $c=10.39$ Å и $\beta=111.8^\circ$, достаточно хорошо совпадающую с размерами ячейки боросиликата гелландита $\text{Ca}_{5.5}\text{TR}_{5.0}\text{X}_{1.5}(\text{Al}_{1.1}\text{Fe}_{0.9}^{3+})(\text{OH})_4[\text{Si}_8\text{B}_8\text{O}_{40}(\text{OH})_4]$, структура которого определена авторами работы [154] ($a=18.99$; $c=10.30$ Å; $\beta=111.4^\circ$; пр.гр. $P2/a$). Возможно, гидроксильные группы в структуре замещаются фтором.

Согласно [93], все природные двойные ортобораты (борокарбонаты, боробериллаты, боромолибдаты, боровольфраматы) образуются при довольно высокой температуре. Здесь можно упомянуть годфруаит $\text{Ca}_4\text{Mn}_3^{3+}\text{O}_3(\text{BO}_3)_3(\text{CO}_3)$, впервые обнаруженный в 1962 г. при изучении образцов Mn-руды из жилы Ташгальта (Анти-Атлас, Марокко), где он приурочен к не содержащему марганца кальциту [155]. Кристаллическая структура годфруаита изучена авторами [155]. Ее основу составляют постройки из кальциевых девяти- и семивершинников и Mn-октаэдров, которые соединены BO_3 - и CO_3 -треугольниками (рис.6.46 в). В ней вокруг осей b_3 расположены колонки из «пустых» О-октаэдров, в центрах общих треугольных оснований которых находятся атомы С. Половина боковых граней каждого октаэдра принадлежит Са-семивершинникам в пределах ячейки окружающих центральную колонку тройками на

двух уровнях. Между каждыми тремя колонками из Ca-семивершинников на 3-х осях находятся Ca-девятивершинники на разных уровнях вдоль двух тройных осей.

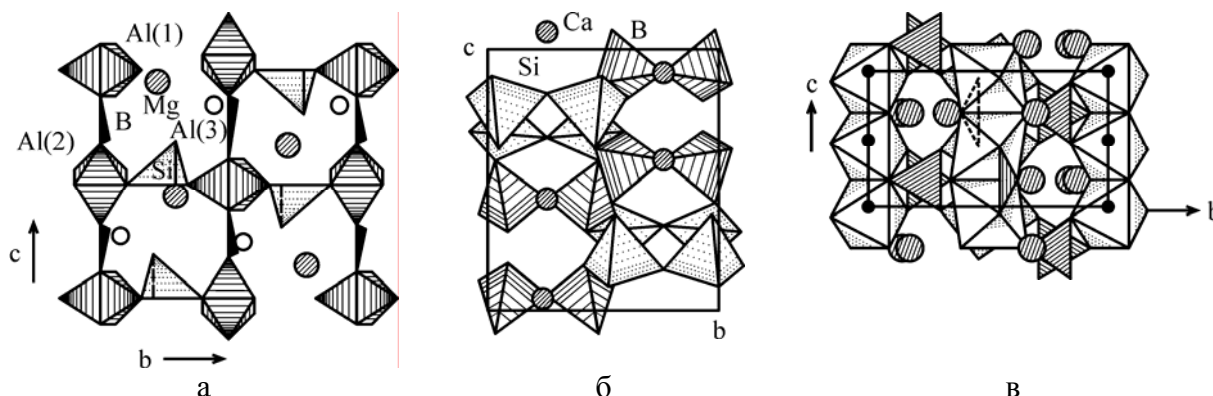


Рис.6.46. Фрагменты структур.

а - грандидерита: проекция xu (построена по данным [150]); б - данбурита CaB_2SiO_8 : проекция YZ ; в - проекция структуры годфруаита [155].

Идентичные Ca-девятивершинники связаны тремя BO_3 -группами (плоскости их треугольников параллельны осям b_3 и z). Между каждой парой Ca_{II} -колонок располагаются три колонки с общими основаниями из Mn^{3+} -октаэдров.

Обобщая изложенные выше данные, особенности структур и генезиса борсодержащих минералов можно представить в виде таблицы 28 Приложения.

Таким образом, в природных системах борсодержащие минералы с изолированными BO_3 -треугольниками кристаллизуются в более высокотемпературных условиях, в отличие от минералов с B_nO_m -полианионами, поскольку переход борокислородных радикалов из конденсированного в изолированное состояние связан с существенными энергетическими затратами. Образование димеров B_2O_5 (пирогрупп) в кристаллизационной среде, очевидно, поощряется катионами средних размеров типа Na^+ и двухвалентного магния. Особенности кристаллогенезиса боратов распространяются и на другие подобные системы с "конденсированными" анионами - например, силикатные, фосфатные, германатные, купратные, ванадатные, процесс затвердевания которых можно также трактовать с позиций активности кислорода как функции формального заряда полианиона.

6.3. КРИСТАЛЛОХИМИЯ КУПРАТОБОРАТОВ

Структура стронциевого купратобората $SrCu_2(BO_3)_2$ включает $(Cu-O)$ -димеры и BO_3 -треугольники, т.е. в качестве структурной единицы фигурирует смешанный борато-купратный радикал $[Cu_2B_2O_6]^{2-}$, так что его структурная формула - $Sr(Cu_2B_2O_6)$. (см. гл.

4). Правомерность этого заключения подтверждается анализом структур, включающих одновременно медь и бор (табл.29 Приложения). Все эти соединения можно отнести к купратоборатам, т.к. они одновременно содержат и боро-кислородный, и медь-кислородный комплексы с анионной функцией.

Островной анион выявлен только в одном соединении - $\text{Sr}_2\text{Cu}(\text{VO}_3)_2$, представляющий собой комбинацию из CuO_4 -квадратов и VO_3 -треугольников. В нем два комплекса состава $[\text{CuVO}_5]$ (CuO_4 -квадрат и присоединенный к нему стороной VO_3 -треугольник) объединены двумя дополнительными VO_3 -треугольниками (рис.6.47).

Большинство купратоборатов содержат двумерные (слоевые) анионные структурные единицы, которые можно разделить на две подгруппы. Первая из них представлена слоями из $[\text{CuVO}_5]$ и $[\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_{10}]$, дополненных CuO_4 -квадратами (рис.6.48 и 6.49), к которой относится купратоборат стронция (см. рис.1.29 в главе 1).

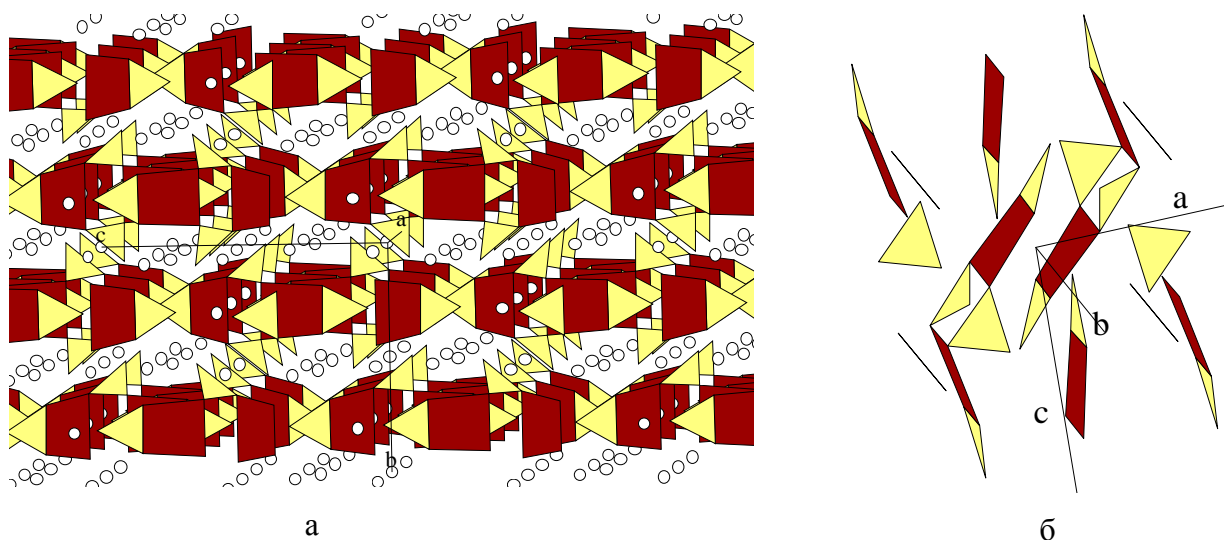


Рис.6.47. Кристаллическая структура $\text{Sr}_2\text{Cu}(\text{VO}_3)_2$ (ромбическая β -модификация).
 а- общий вид структуры, (Cu-O)-четырёхугольники, В-О треугольники, Са показан кружками; б - вид Cu-V-O комплекса.

Структуры второй подгруппы фактически изотипны хорошо известному купрату $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ и отнесены к категории двумерных из-за наличия у них плоскости из соединенных вершинами CuO_4 -квадратов. VO_3 -треугольники располагаются в параллельных им слоях, замещая или чередуясь с гантельной медью исходной структуры. Возможно также образование «тройной» соли, когда VO_3 -треугольники чередуются с CO_3 -треугольниками. Все структуры второй подгруппы имеют, таким образом, ярко выраженный фрагментарный характер.

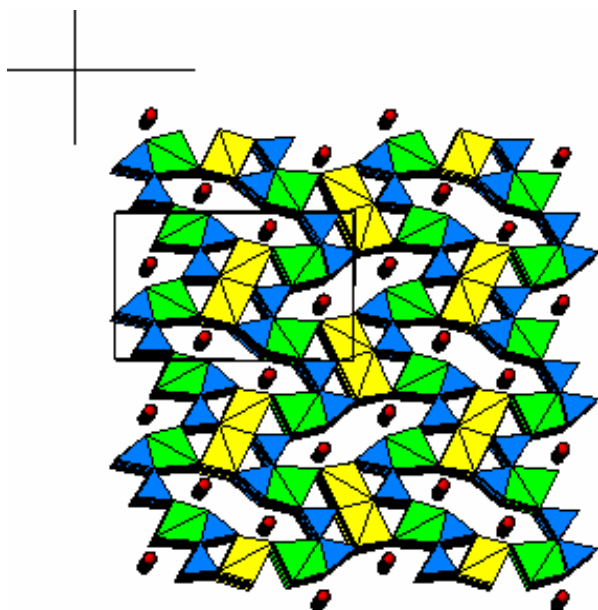


Рис.6.48. Кристаллическая структура $\text{Cu}_2\text{CoO}(\text{B}_2\text{O}_5)$ – проекция на плоскость bc : зеленые и желтые четырехугольники CuO_4 с медью в разных позициях; голубые BO_3 -треугольники и красные кружки – атомы Co .

К трехмерным постройкам также относятся два типа структур. В первой подгруппе трехмерная структурная единица состоит из тех же комплексов, что и двумерные единицы первой подгруппы: $[\text{Cu}_2\text{B}_2\text{O}_{10}]$ и такой же фрагмент с дополнительным CuO_4 -квадратом - $[\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_{12}]$ образуют плоскость, а последние объединяются между собой CuO_4 -квадратами. Аналогичный каркас найден у $\text{Cu}_9\text{Ti}_2(\text{B}_2\text{O}_5)_2(\text{BO}_3)_2\text{O}_6$ (рис.6.50) и топологически подобен каркасу из CuO_4 -квадратов и AsO_4 -тетраэдров в минерале оливоците $\text{Cu}_2(\text{AsO}_4)(\text{OH})$.

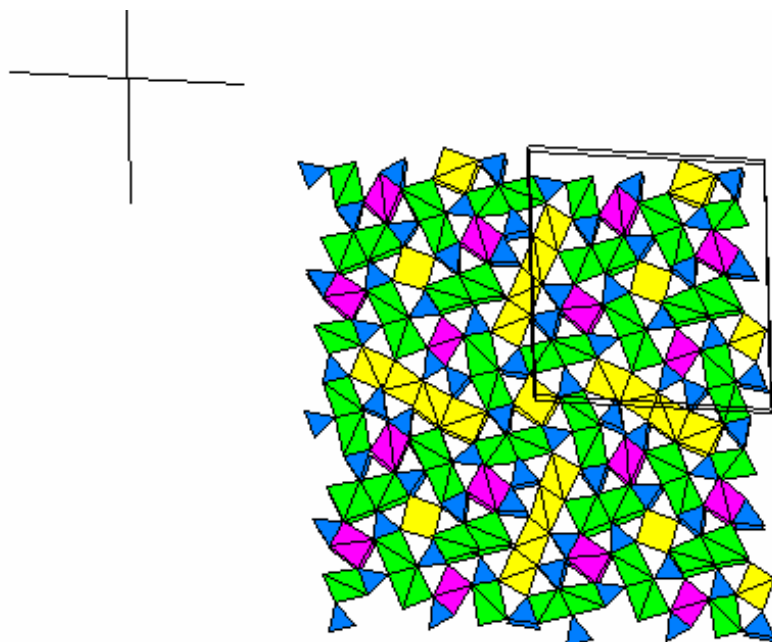


Рис.6.49. Кристаллическая структура $\text{Cu}_{15}(\text{B}_2\text{O}_5)_2(\text{BO}_3)_6$: зеленые, сиреневые и желтые четырехугольники CuO_4 с медью в разных позициях и голубые BO_3 -треугольники в плоскости (bc) структуры.

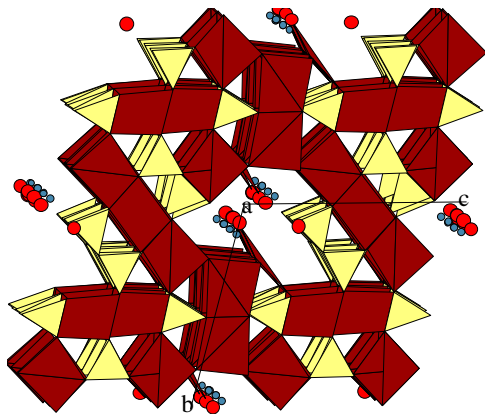


Рис.6.50. Кристаллическая структура $\text{Cu}_9\text{Ti}_2(\text{B}_2\text{O}_5)_2(\text{VO}_3)_2\text{O}_6$, проекция bc : CuO_4 -квадраты показаны коричневым цветом; желтые – треугольники VO_3 ; голубые кружки – Ti ; красные кружки – атомы O , не входящие в кислотный комплекс.

Кристаллохимический анализ образующихся при кристаллизации стронциевого купратобората фаз позволяет оценить специфику комплексообразования в исследуемых системах. Можно полагать, что в первой серии экспериментов не была достигнута гомогенизация расплава из-за чрезвычайно высокой вязкости растворителя – тетрабората натрия, боро-кислородные комплексы которого представляют собой трехмерный каркас из тетраэдров BO_4 и треугольников BO_3 (см. рис.4.18 а в гл. 4) [72].

6.4. СЛОИСТЫЕ ВАНАДАТЫ

Среди известных к настоящему времени ванадатов можно выделить около 60 разновидностей анионных фрагментов, группирующихся по принципу: одиночный фрагмент, цепочка, слой, трехмерная постройка. Основное различие в конфигурации анионной составляющей заключается в особенностях геометрии и способах объединения ванадий-кислородных полиэдров, формирующих более сложные анионные постройки (рис.6.51).

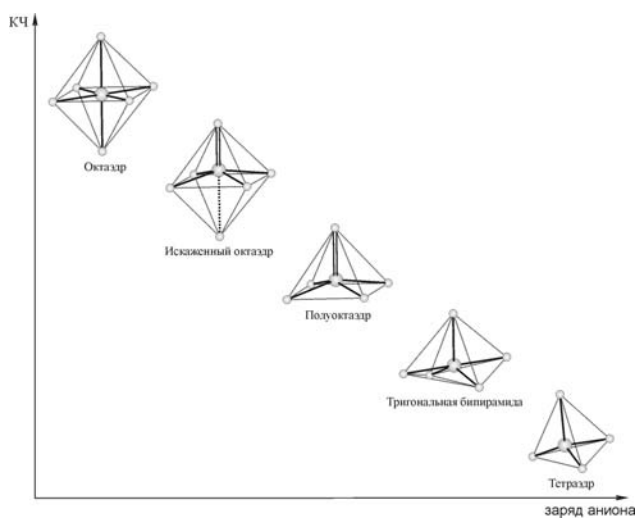


Рис.6.51. Схема изменения координационного полиэдра ванадия (по вертикальной оси изменение КЧ ванадия, по горизонтальной - валентность ванадия [156].

Однако для рассмотренных соединений 4-х валентного ванадия координационным полиэдром являются тетрагональные пирамиды, из которых формируются ленты и слои, за исключением перовскитоподобного CaVO_3 . В зависимости от типа соединения тетрагональная пирамида может трансформироваться в искаженную тригональную бипирамиду (рис.6.52).

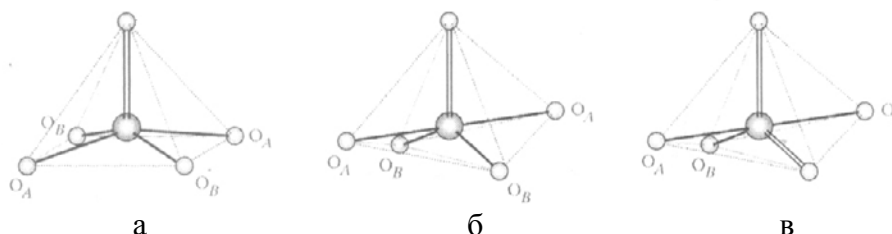


Рис.6.52. Координационный полиэдр V^{4+} .

а - тетрагональная пирамида; б,в - искаженная тригональная бипирамида [156].

Формирование слоистых структур кальциевых ванадатов связано со стабилизацией четырехвалентного состояния ванадия (4+) и сопровождается усложнением анионных цепочек или образованием трехмерных построек. Тип и размер катиона из групп щелочных или щелочноземельных элементов, как правило, существенного влияния не оказывают.

Прослеживается родственная связь между купратами и ванадами. Изолированные анатазовые ленты присутствуют в структуре купрата SrCuO_2 , а также составляют плоскость леддерного типа у SrCu_2O_3 и $[\text{M}_2\text{Cu}_2\text{O}_3]_m[\text{CuO}_2]_n$. Такая же плоскость, но из октаэдров V_2O_5 , содержится в структурах ванадатов NaV_2O_5 и CaV_2O_5 .

6.5. БОРАТЫ И РОДСТВЕННЫЕ ИМ СТЕКЛООБРАЗУЮЩИЕ СИСТЕМЫ КАК РАСПЛАВЫ-РАСТВОРИТЕЛИ

Кристаллизация танталатов из растворов-расплавов на основе $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$, KB_5O_8 и $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\text{-B}_2\text{O}_3$

$\text{NdTa}_7\text{O}_{19}$, или неодимовый гептатанталат (НГТ), одна из основных фаз, синтезирующихся в исследованной части тройной системы $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (рис.6.53) [157]. Он кристаллизуется в виде гексагональных сиреневых пластинок, прозрачных, с гладкими блестящими гранями и размерами до 2.5 мм (рис.6.54). Наблюдаются некоторые вариации формы этих кристаллов с изменением условий роста, прежде всего состава раствора-расплава (рис.6.55) и в меньшей мере содержания

кристаллообразующих оксидов. Степень развития граней пинакоида увеличивается с возрастанием количества борного ангидрида в растворителе, поскольку это ведет к усилению полимеризации бор-кислородных радикалов. Следовательно, полимеры могут блокировать грани $\{0001\}$ как структурно-подобные.

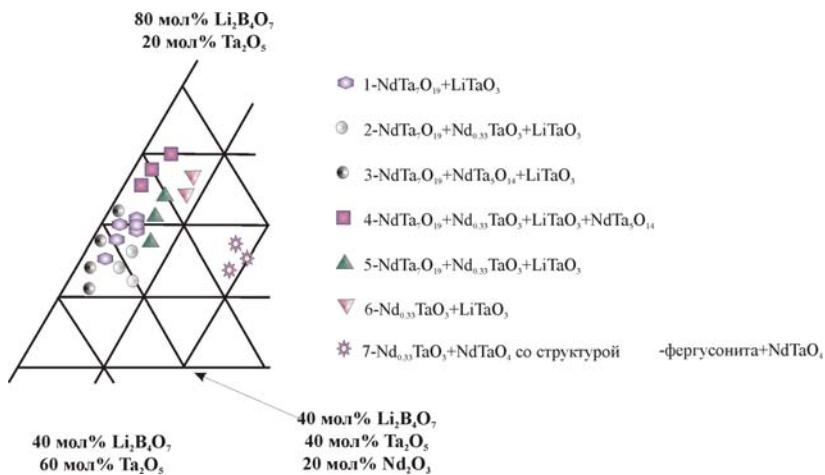


Рис.6.53. Области кристаллизации $\text{NdTa}_7\text{O}_{19}$ в системе $\text{Nd}_2\text{O}_3 - \text{Ta}_2\text{O}_5 - \text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ при $1150-850^\circ\text{C}$.



Рис.6.54. Пластинчатые кристаллы $\text{NdTa}_7\text{O}_{19}$.

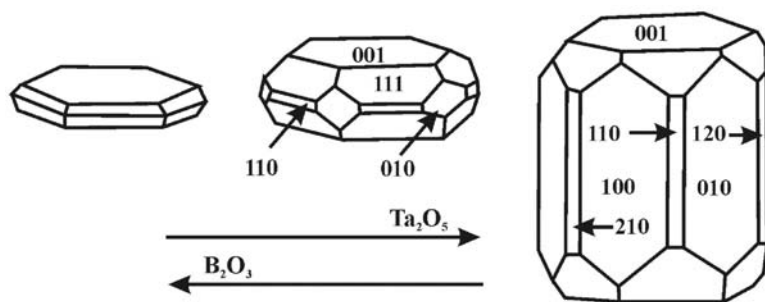


Рис.6.55. Изменение габитуса кристаллов $\text{NdTa}_7\text{O}_{19}$ в зависимости от состава раствора-расплава.

Из других фаз вблизи ветви $\text{Ta}_2\text{O}_5-\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (2 и 4 на рис.6.53) получены желтовато-коричневые кристаллы $\text{Nd}_{0.33}\text{TaO}_3$ псевдокубического габитуса размером до 3

мм с шероховатыми гранями. С увеличением концентрации Nd_2O_3 в поликомпонентном расплаве (области 5, 6 и 7) их цвет меняется до сиреневого, характерного для оксидных соединений неодима. Структура кристаллов $\text{Nd}_{0.33}\text{TaO}_3$ перовскитоподобная с тетрагональным искажением и с удвоенными параметрами ($a=b=7.822\text{\AA}$, $c=3.883\text{\AA}$) [158]. При эквимольных содержаниях неодима и тантала кристаллизуются также две модификации NdTaO_4 : буровато-красные пирамидального габитуса кристаллы со структурой β -фергусонита и моноклинные буро-зеленые уплощенные игловидные индивиды [159]. Вблизи линии $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ в небольших количествах образуются и непрозрачные кристаллы $\text{NdTa}_5\text{O}_{14}$, морфологически сходные с LiTaO_3 , псевдокубической антискелетной формы, желто-коричневого цвета. Рентгенограммы свидетельствуют о процессах разложения [160]. Можно выделить ряд отражений, принадлежащих одной из модификаций NdTa_3O_9 , а также α - и β - Ta_2O_5 . Скорее всего в этом случае реакция разложения $\text{NdTa}_5\text{O}_{14}$ протекает по схеме: $\text{NdTa}_5\text{O}_{14} \rightarrow \text{NdTa}_3\text{O}_9 + (\alpha, \beta)\text{-Ta}_2\text{O}_5$.

Кроме танталатов неодима, в системе в области существования НГТ практически при всех исследованных соотношениях оксидов образуется танталат лития LiTaO_3 .

Система $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{B}_4\text{O}_7$

Замена $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ на $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$ заметно упрощает картину фазовых соотношений (рис.6.56). Вдоль линии $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-Ta}_2\text{O}_5$ на диаграмме при содержании тетрабората до 60 мол % шихта вплоть до 1150°C не плавится, а при увеличении его количества до 90 мол% охлаждающийся со скоростью $2\text{-}3^\circ/\text{час}$ расплав застекловывается. Во всех рассмотренных случаях образуются лишь сиреневые прозрачные псевдокубического габитуса кристаллы $\text{Nd}_{0.33}\text{TaO}_3$ и бесцветные игловидные выделения KTaO_3 .

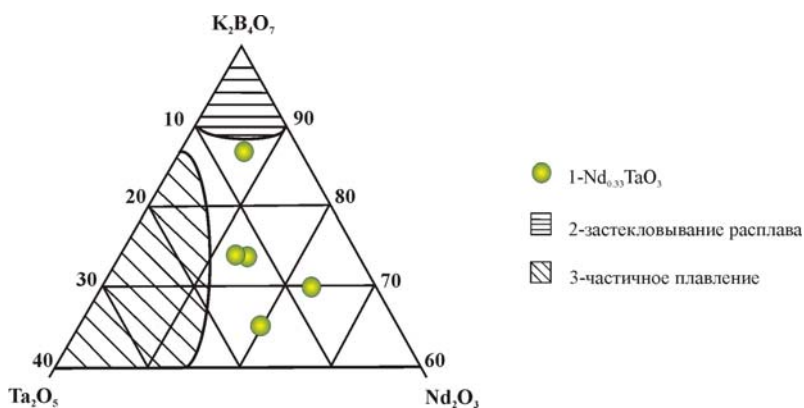


Рис.5.56. Области кристаллизации $\text{NdTa}_7\text{O}_{19}$ в системе $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--Ta}_2\text{O}_5\text{--K}_2\text{V}_4\text{O}_7$ при 1150-850°C. 1- $\text{Nd}_{0.33}\text{TaO}_3$, 2 – застекловывание расплава, 3 – не полное плавление в течение 24 часов.

Как и в предыдущем случае, основными кристаллическими фазами в области существования расплавов являются $\text{Nd}_{0.33}\text{TaO}_3$ и танталат калия (рис.6.57). Вместе с тем, на участках 1 и 2 образуются, соответственно, НГТ и удлиненные сиреневые кристаллы NaTa_3O_9 со структурой перовскита. Кристаллы НГТ, в отличие от образцов из Li-содержащей системы, как правило, имеют более изометрический габитус. Причиной в данном случае, скорее всего, является несколько меньшая вязкость раствора-расплава. Уплощенные индивиды наблюдаются лишь на “зеркале” застеклованного раствора-расплава, по-видимому, как следствие повышенного теплоотвода и температурных градиентов у поверхности расплава. Часто они срастаются с танталатом калия, причем ось *c* пластинчатых кристаллов НГТ параллельна удлинению игловидных кристаллов KTaO_3 , т.е. ростки иголок перпендикулярны плоскости пластинок.

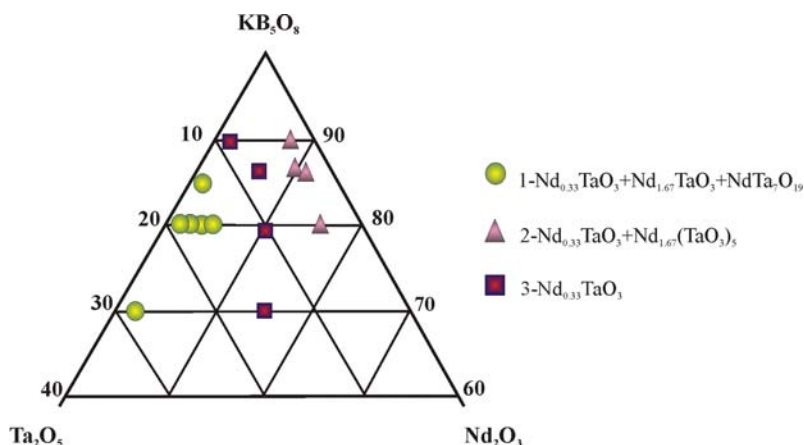


Рис.6.57. Области кристаллизации $\text{NdTa}_7\text{O}_{19}$ в системе $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--Ta}_2\text{O}_5\text{--KB}_5\text{O}_8$ в пределах 1150-850°C.

Система $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--Ta}_2\text{O}_5\text{--K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\text{--B}_2\text{O}_3$

Растворы-расплавы на основе тримолибдата калия являются самыми представительными по числу синтезированных твердых фаз (рис.6.58). НГТ кристаллизуется преимущественно в областях 1, 2 и 3, причем в третьем случае совместно с $\text{Nd}_{0.33}\text{TaO}_3$, а во втором образуются также пирамидообразные бурого цвета

кристаллы ортотанталата неодама (NdTaO_4) со структурой β -фергусонита размером до 2.5 мм. Однако полученные в области 2 (содержание растворителя до 72 мол %) кристаллы $\text{Nd}_{0.33}\text{TaO}_3$ имеют характерный “неодимовый” светло-сиреневый цвет, в то время как на участке 3 они желтовато-коричневые.

Кристаллы НГТ в первом случае призматические (область 1 на рис.6.58), а в областях 2 и 3 сохраняют пластинчатый облик. В области 4 выделены сиреневые игловидные кристаллы $\text{Nd}_{1.67}(\text{TaO}_3)_3$. Кроме перечисленных фаз, везде синтезируются кристаллы оксида тантала столбчатого габитуса. Их окраска изменяется от золотисто- до темно-коричневой по мере увеличения содержания р.з.-оксида в шихте.

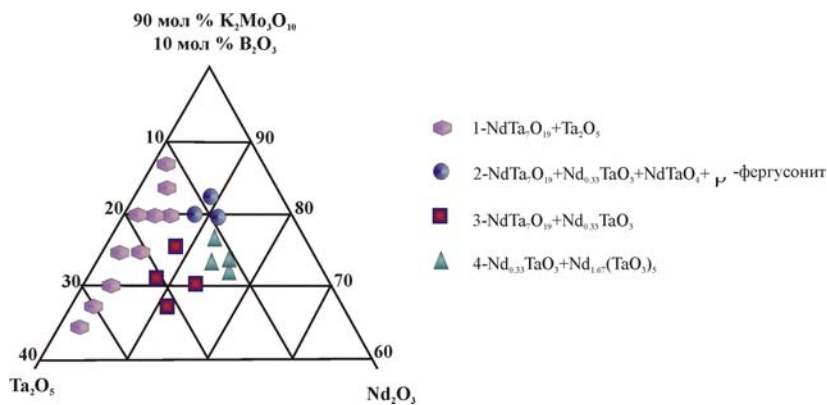


Рис.6.58. Области Кристаллизации $\text{NdTa}_7\text{O}_{19}$ в системе $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--Ta}_2\text{O}_5\text{--K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\text{--B}_2\text{O}_3$ в интервале $1150\text{--}850^\circ\text{C}$.

Достоинством этой системы является существование в ней области мономинеральной кристаллизации НГТ при сравнительно приемлемых температурах (до 1150°C) (область 1 на рис.6.56), где вполне реально контролируемое выращивание кристаллов.

Особенности кристаллизации KTiOPO_4 из вязких расплавов

Применение минерализаторов, добавляемых к расплавам-растворителям, при выращивании кристаллов KTiOPO_4 (КТР) предполагало прежде всего некоторое понижение температур кристаллизации, а также выяснение их влияния на габитус получаемых образцов, поскольку, согласно [161], габитус кристаллов КТР зависит от концентрации раствора-расплава (табл.6.3).

При выращивании кристаллов из растворов-расплавов средней концентрации наблюдается изменение отношения между скоростями роста граней $\{201\}$ и $\{011\}$ в зависимости от пересыщений, что обуславливает различную форму кристаллов.

Таблица 6.3. Связь габитуса кристаллов КТР с условиями кристаллизации [161].

Особенности габитуса	Соотношение размеров кристалла по осям			Условия роста	
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	Концентрация раствора	Пересыщение
Удлинение по оси <i>c</i> (рис.6.59 а)	1	1.5	2.7	Высокая	Низкое
Удлинение по оси <i>b</i> (рис.6.59 б)	1	2-3	1.5-2	Средняя	Низкое
Удлинение по оси <i>a</i> (рис.6.59 в)	3-10	1	1.5	Средняя	Высокое
Удлинение по оси <i>a</i> (рис.6.59 г)	1.5-2	1	1.5	Низкая	Высокое

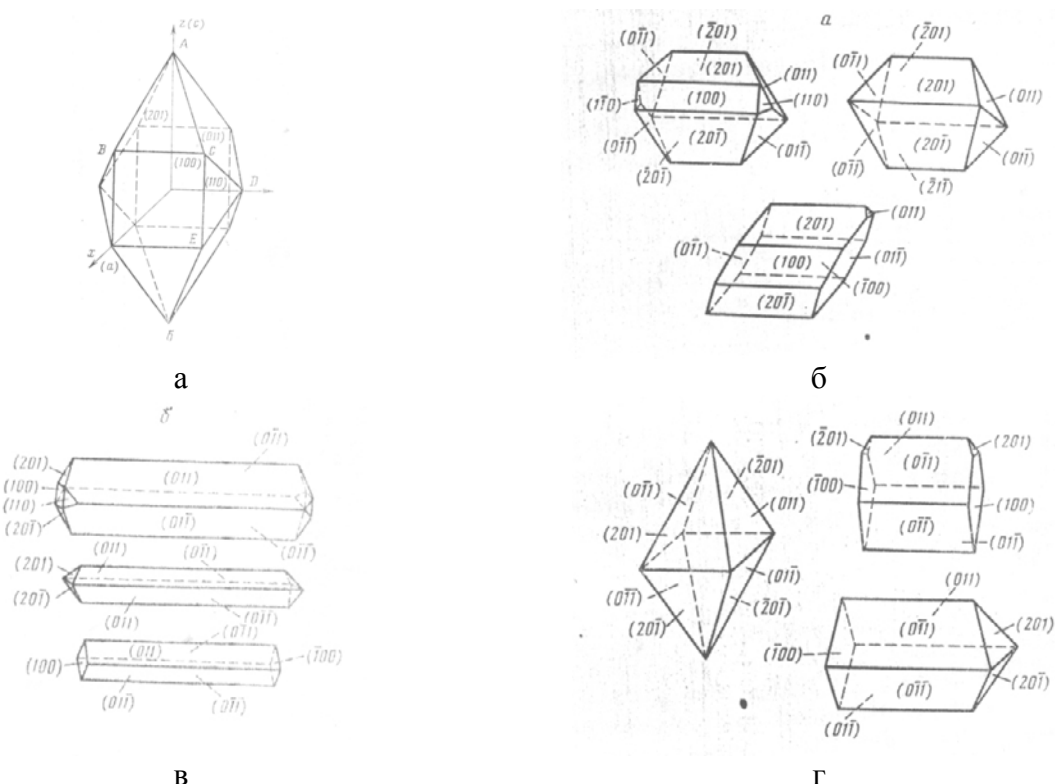


Рис.6.59. Габитус кристаллов КТР, полученных раствор-расплавным методом [161].

а – растворы высокой концентрации, малые скорости роста; б- средняя концентрация, малая скорость роста; в- средняя концентрация, большая скорость роста; г – низкая концентрация, большая скорость роста.

При невысоких пересыщениях развиваются грани {201} (рис.6.59 а).

В случае относительно разбавленных растворов в расплавах $K_6P_4O_{13}$ (К6), обогащенных K^+ и $(PO_4)^{3-}$, т.е. при дефиците молекулярных ионов $(TiO_2)^{2+}$, габитус кристаллов становится более разнообразным. Их огранка представлена в основном

простыми формами {201} и {011}, обладающими высокой ретикулярной плотностью атомов Ti (см.рис.6.59 б-г).

В условиях высокого пересыщения лимитирующим фактором является скорость диффузии $(\text{TiO})^{2+}$, относительное изменение которой оказывается несоизмеримым с изменением скорости охлаждения системы. Поэтому грани {011} становятся медленно растущими по сравнению с {201}, а кристаллы приобретают игольчатый габитус с хорошо развитыми гранями ромбической призмы {011} (см.рис.6.59 в).

Экспериментальные исследования продемонстрировали определенные тенденции в развитии габитуса кристаллов КТР в зависимости от типа и концентрации минерализатора. Как упоминалось ранее, в ряде случаев наблюдаются грани {031} и {111}. Деформация кристаллов выражается в их удлинении по [101]. Обнаружено также, что K_2SO_4 инициирует появление простой формы {110}, а Li_2SO_4 ускоряет рост вдоль [110], в то время как скорость роста по [100] остается практически неизменной.

В целом, условия роста из низкоконцентрированных растворов-расплавов оказывают такое же влияние на огранку кристаллов КТР, как и кристаллизация при высоких пересыщениях: и в том и другом случае образуются кристаллы с гранями с большой ретикулярной плотностью по атомам Ti. В этих условиях их огранка такая же, как и у игольчатых индивидов, но в отличие от последних, размер кристаллов вдоль *a* равен или превышает в 1.5–2 раза размер по оси *b* или *c*. В области температур, близких к температурам кристаллизации эвтектических составов, сопоставимые скорости роста в направлениях осей *a* и *b* приводят к образованию тетрагональных дипирамид, двух ромбических призм {201} и {011} и очень редко грани пинакоида {100} в виде узкой полоски.

Также установлено, что при легировании ионами переходных и некоторых других элементов хром входит в структуру кристаллов КТР до 0.5 мас. %, а количество остальных примесей не превышает 0.2 мас. %. В экспериментах с Co, Cu, Mo, Ba, W наиболее характерна огранка, представленная на рисунке рисунке 6.60 а, а для Cr, Ni, Se, Er - на рисунке рис.6.60 б. В случае легирования ванадием у кристаллов доминируют грани {100} и {011}, иногда наблюдаются также {111} (рис.6.60 в).

Согласно экспериментальным данным, в кристаллах КТР хорошо простые формы {100}, {011}, {201} и {110}, с возможным искажением, обусловленным вытягиванием вдоль направления [101]. Минерализатор Li_2SO_4 способствует формированию значительно более крупных кристаллов при прочих равных условиях, а также разнообразию их огранки.

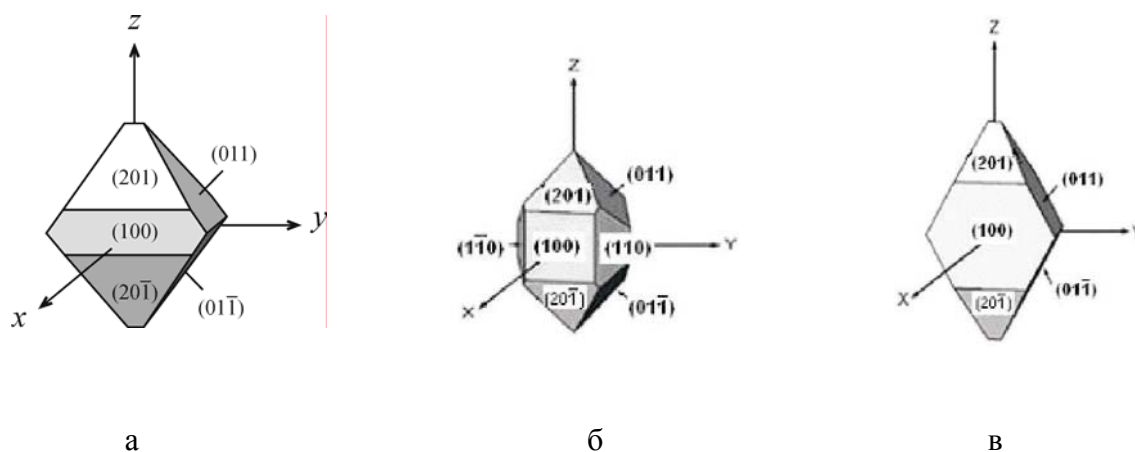


Рис.6.60. Наиболее характерные формы габитуса кристаллов КТР при легировании некоторыми переходными элементами.
 а- Co, Cu, Mo, Ba, W; б - Cr, Ni, Ce, Er; в – V.

При увеличении концентрации K_2SO_4 простая форма $\{110\}$ проявляется в меньшей степени. Примеси же не оказывают существенного влияния на морфологию кристаллов. Габитусными грнями кристаллов КТР, полученных из раствора в расплаве $K_6P_4O_{13}$ с примесями V, Cr, Ni, Co, Cu, Mo, Ba, Ce, Er, W являются $\{100\}$, $\{201\}$, $\{011\}$.

Таким образом, для купратов выделение структурных серий, особенно, полисоматических, позволяет найти дополнительные генетические связи. Предложенные схемы для слоистых купратов и для купратов щелочноземельных элементов иллюстрируют взаимосвязь структурных серий.

Природные оксокупраты содержат те же основные структурные модули, что и синтетические соединения, но, как правило, декорированные дополнительными кислотными радикалами. Наиболее распространенным в структуре минералов является ленточный модуль Mrb, что делает такие соединения перспективными с точки зрения исследования физических свойств, что было доказано проведенными исследованиями магнитных свойств 7 минералов.

Определение роли катионных мотивов при формировании структур кристаллизующихся фаз позволяет представить схему комплексообразования в исследуемых поликомпонентных расплавах боратов.

Наиболее подходящими для выращивания купратоборатов являются те растворители, структуры которых содержат борокислородные полимеры, относительно легко трансформируемые при плавлении и кристаллизации.

Определен возможный механизм влияния щелочных сульфатов на растворимость калий - титанил фосфата в расплаве $K_6P_4O_{13}$ и формирование габитуса кристаллов.

Основные публикации (статьи) автора к главе 6

- L. Leonyuk, G.-J. Babonas, V. Maltsev. Regularities of cation sublattice structure in crystals of layered cuprates. *International Journal of Applied Electromagnetics and Mechanics* V.8 (1997) 229-242.
- V. Maltsev, L. Leonyuk, G.-J. Babonas, A. Reza. Structural features and morphology of Bi-2212-type crystals doped by lead and rare earth. *Proceedings of the 3rd Summer School on High Temperature Superconductivity*. Eger, Hungary (1997) 1-4.
- Л.И. Леонюк, Г.-Ю. Бабонас, Д.Ю. Пушаровский, В.В. Мальцев. Основные подразделения структурной систематики купратов. *Кристаллография* №2 (1998) 291-305.
- В.В. Мальцев, Л.В. Шванская, Е.В. Соколова, Л.И. Леонюк, Г.-Ю. Бабонас. Структурная классификация природных и синтетических купратов. *Записки ВМО* №5 (2000) 13-18.
- В.В. Мальцев, Н.И. Леонюк. Кристаллохимические особенности купрато-боратов и раствор-расплавная кристаллизация $SrCu_2(VO_3)_2$. *Труды ВНИИСИМС* Т.ХІ (2002) 54 -65
- В.В. Мальцев, Н.И. Леонюк, Г.-Ю. Бабонас. Выращивание кристаллов кальциево-стронциевых купратов ледерного типа. *Труды ВНИИСИМС* Т.ХІ (2002) 38-53.
- V. Maltev, E. Janod. Crystallization of quasi-two-dimensional vanadates in the $CaO-V_2O_3-VO_2-V_2O_5$ system. *J. Crystal Growth* V.240 (2002) 170-175.
- V. Maltsev, N. Leonyuk, R. Szymczak. A new advance in crystal growth of two-dimensional strontium cuprate-borate. *J. Crystal Growth* V.277 N1-4 (2005) 541-545.
- М.Н. Никитина, В.В. Мальцев, Н.И. Леонюк. Влияние состава расплава на форму кристаллов $KTiOP_4$. *Кристаллография* Т.52 № 5 (2007) 945-948.
- Н.И. Леонюк, В.В. Мальцев, Е.В. Копорулина, Е.А. Волкова, Л.В. Некрасова, О.В. Пилипенко. Кристаллогенезис в многокомпонентных стеклообразующих расплавах: бораты, танталаты, ванадаты, купраты, фосфаты. *Проблемы кристаллологии*. № 6 М.: ГЕОС (2009) 178-212.
- В.С. Куражковская, Е.А. Добрецова, Е.Ю. Боровикова, В.В. Мальцев, Н.И. Леонюк. Инфракрасная спектроскопия и строение редкоземельных хромовых боратов $RCr_3(VO_3)_4$ R=La-Er. *Ж. структурной химии* Т.52 № 4 (2011)721-729.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

Выполненные экспериментальные исследования и кристаллохимический анализ выявили как общие признаки, так и различия в формировании кристаллических фаз в расплавах купратов, боратов, купратоборатов, танталатов и фосфатов в зависимости от их катионного и анионного состава.

При кристаллизации купратов размер катионов влияет на соответствующую конфигурацию аниона/полианиона из Cu-O_4 - квадратов, что подчеркивает главенствующую их роль в формировании структур. Характерно усиление поликонденсации Cu-O_4 - квадратов при увеличении радиуса купратообразующего катиона от изолированных CuO_4 -анионов до трехмерных кластеров, образующих каркасы.

Структуры купратов с различными катионами по степени поликонденсации анионов сопоставимы с структурами ряда силикатов. Цепочки, ленты, слои и каркасы из объединенных «кислородными вершинами» тетраэдров SiO_4 типичны для силикатов со сравнительно мелкими катионами - Mg, Fe, и др. Подобные же структурные единицы составлены из сдвоенных тетраэдров – «пирогрупп» Si_2O_7 - в силикатах с крупными катионами Ca, Sr, и т.д. Примеры такого рода сочленения VO_3 -треугольников и VO_4 -тетраэдров свойственны и боратам. Аналогично, структуры купратов построены из изолированных и сдвоенных по ребрам и вершинам (Cu-O)-квадратов у соединений с относительно небольшим катионом Ca и более крупным Sr, соответственно. Таким образом, структуры Ca-ряда (Ca_2CuO_3 - CaCuO_2 -Y-123) содержат цепочки состава CuO_3 или ординарные плоскости типа CuO_2 , в то время как двойные цепочки Cu_2O_4 и так называемые плоскости леддерного типа Cu_2O_3 характерны для соединений стронциевой серии (SrCuO_2 - SrCu_2O_3 - $[\text{M}_2\text{Cu}_2\text{O}_3]_m[\text{CuO}_2]_n$). Хотя эта схема включает только часть купратов, однако она отражает основные их структурные типы.

Формирование структур у оксосолей меди зависит не только от типа катиона, но и от состава аниона. Для оксосолей характерны смешанные (Cu-O)-мотивы с включенным в ленту полиэдром аниона другого типа. К примеру, изолированные (Cu-O)-квадраты объединяются с «чуждыми» анионными группами, такими как SiO_4 -, VO_4 -тетраэдры и др. Во многих структурах анионные ленты декорируются различными кислотными радикалами с одной, а чаще с двух сторон. Анализ структур природных оксосолей меди показал, что они уверенно вписываются в кристаллохимическую систематику синтетических купратов. Различие между природными и синтетическими

купратами объясняется условиями их генезиса: практически все природные минералы гидротермального происхождения, в результате чего молекулярная вода и группы OH играют разрыхляющую роль, что приводит к преобладанию низкоразмерных медь-кислородных мотивов, а также их большему разнообразию в более «подвижной» кристаллизационной среде. Отличительной чертой является отсутствие у природных купратов структур хорошо известного соединения типа 123 ($YBa_2Cu_3O_7$) и несоразмерных фаз $(M_2Cu_2O_3)_m(CuO_2)_n$. У них фрагменты с разноразмерными Cu-O комплексами чередуются послойно, тогда как сочетание разноразмерных единиц у минералов реализуется в виде единого кластера.

Подобная ситуация прослеживается и в боратных расплавах. При объединении VO_3 -треугольников и VO_4 -тетраэдров их «удельные заряды» уменьшаются и таким образом происходит своего рода их делокализация. В основном этим объясняется стабильность и большое разнообразие структур полиборатов с одновалентными и крупными двухвалентными катионами. Для боратов принципиальным является как размер, так и валентность структурообразующих катионов, в то время как при формировании структур купратов влияние валентности катионов не столь очевидно. Катионы с более высокими зарядами сами способны формировать сравнительно прочные координационные полиэдры из атомов кислорода, составляющие обычно основу структур таких боратов. Поэтому устойчивость анионов уже утрачивает доминирующую роль, и в связи с ослаблением полимеризации в этих случаях широко распространены не только структуры с изолированными VO_3 -треугольниками, но и бораты с дискретными тетраэдрами, имеющими еще больший отрицательный заряд, а именно -5. Например, кристаллизация ортоборатов типа $InVO_3$, $BaCaVO_3F$, $Ba_7(VO_3)_3F_5$, $KBe_2VO_3F_2$ также ограничивается преимущественно перестройкой борокислородных радикалов из полимерного в изолированное состояние. Поэтому для облегчения «разрыхления» полимеров, исходя из рассмотренных выше данных, здесь тоже вполне уместны расплавы-растворители (флюсы) на основе молибдатов, вольфраматов, а также фторидов с крупными одно- и двухвалентными катионами. Формированию пироборатных димеров B_2O_5 и трехчленных метаборатных колец B_3O_6 в процессе роста кристаллов пироборатов $Mg_2B_2O_5$, $Cd_2B_2O_5$, $KNbOB_2O_5$ и метабората β - BaB_2O_4 (структурная формула β - $Ba_3(B_3O_6)_2$), очевидно, будет способствовать присутствие в расплаве катионов средних размеров, типа Na^+ . Не менее актуальна перспектива управления кинетикой кристаллизации полиборатов $Li_2B_4O_7$, LiB_3O_5 , CsB_3O_5 , SrB_4O_7 , $Sr_2Be_2B_2O_7$ и $SrLiB_9O_{15}$, анионной основой кристаллических структурах которых

являются бесконечные в трех измерениях полианионы B_nO_m . Добавка молибдатов щелочных металлов облегчает перестройку этих громоздких борокислородных полимеров из жидкой фазы в кристалл, выполняя функцию своего рода катализаторов, хотя механизм такой реконструкции на межфазной границе пока не совсем ясен.

С другой стороны, закономерное изменение степени полимеризации определяет пути рационального поиска новых кристаллов и в других подобных средах. Представляется уместным распространить подобную трактовку и на кристаллизацию других соединений с “конденсированными” анионами, например, боросиликатов, силикатов, фосфатов, германатов, реакцию способность расплавов которых и процесс затвердевания можно также рассматривать с позиций полимеризации анионов, сопровождающейся делокализацией и уменьшением их формальных зарядов. Активность иона кислорода может быть представлена как функция формального заряда полианиона с общей формулой A_nO_m , где A - B, Si, P и Ge. Особенности анионного строения таких соединений позволяют объяснить механизмы роста кристаллов и предсказывать формирование новых фаз – лазерных, пьезо-, акустоэлектрических, магнитных материалов.

Необходимо отметить, что большинство природных минералов меди и бора так или иначе являются вторичными и присутствуют в породах поздних стадий метаморфизма, а также образуются под воздействием гидротермальных растворов. В случае этих относительно низкотемпературных процессов полимеризация анионов зависит от кислотно-основных свойств кристаллизационной среды, т.е. от значений pH флюидных растворов. Вполне вероятно и полигенное происхождения некоторых минеральных видов.

У купратоборатов прослеживаются закономерности фазообразования в зависимости от природы растворителя. При повышенной концентрации, например, тетрабората натрия в растворе-расплаве формируются структурные фрагменты, характерные для $Sr_2B_2O_5$, а BO_4 -тетраэдры теряют устойчивость. Купратоборат в этом случае образуется в объеме расплава, куда диффундируют Cu и Sr, а преобразование BO_4 -тетраэдров в BO_3 -треугольники осуществляется в пограничном слое. У более «жидких» расплавов с боратом лития ситуация для формирования купратобората более благоприятная, поскольку его структура содержит изолированные кольца из треугольников BO_3 , для образования которых требуется энергия только на разрыв метаборатного кольца, а не на перестройку каркаса и изменение координации бора, как при использовании тетрабората натрия.

Подобным образом происходит формирование фаз при кристаллизации танталатов из боратных систем. Здесь в большей степени определяющим фактором является состав растворителя. Степень развития граней пинакоида у кристаллов р.з.-гептатанталатов увеличивается с возрастанием количества борного ангидрида в растворителе: повышение концентрации B_2O_3 ведет к полимеризации бор-кислородных радикалов, что характерно для растворителей на основе соединений полиборатов лития. Натрий- и калийсодержащие боратные растворители способствуют формированию кристаллов с более изометричным габитусом.

Если рассматривать фосфаты как родственные боратам системы с точки зрения поликонденсации анионов, то прослеживается тенденция влияния на габитус кристаллов КТР концентрации молекулярных ионов TiO^{2+} и PO_4^{3-} . В концентрированных растворах наибольшая скорость роста кристалла наблюдается вдоль определенных кристаллографических направлений, при понижении содержания кристаллообразующего компонента в расплаве происходит взаимное изменение скоростей роста граней с дефицитом TiO_2 . В этом случае простые формы, обладающие наибольшей ретикулярной плотностью по атомам Ti, становятся медленно растущими.

В целом, принимая во внимание сходство и различие в фазообразовании, можно с известной осторожностью прогнозировать условия синтеза тех или иных фаз и в других подобного рода многокомпонентных системах. Анализ закономерностей полимеризации анионов может быть ориентиром и на пути к поиску новых соединений в природе.

С учетом выявленных закономерностей разработаны инструментально-методические основы для получения монофазных кристаллов ВТСП в Си-содержащих системах (методы декантации и «расплавленного пояса»), купратоборатов, ванадатов, фосфатов и боратов. Для последних создана лабораторная технология выращивания на «точечных» затравках монокристаллов $(Er, Yb):RAl_3(BO_3)_4$ оптического качества с заданными концентрациями активаторов – активной среды лазеров с диодной накачкой, излучающих в спектральной области 1 и 1.5 мкм, для нового поколения компактных лазерных систем.

Следовательно, системное изучение условий выращивания из многокомпонентных расплавов кристаллов, особенно новых и перспективных материалов, является оправданным междисциплинарным подходом в области кристаллографии, минералогии, физикохимии неорганических материалов, физики твердого тела и др.

Таким образом, в процессе выполнения настоящей работы решена **важная научная проблема** - разработаны методы выращивания из многокомпонентных растворов-расплавов новых и важных в практическом отношении инконгруэнтно плавящихся монокристаллов купратов, боратов и родственных им соединений, а также выявлена их генетическая связь с рядом природных прототипов.

Цитируемая литература

Глава 1

1. А. Уэллс. // Структурная неорганическая химия. М.: Мир (1987) 564 с.
2. Г. Бокий. // Кристаллохимия. М. Наука (1971) 400 с.
3. Н. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi, T. Asano // Jpn. J. Appl. Phys. V.27 (1988) 209.
4. T. Siegrist, L. Schneemeyer, S. Sunshine et al. // Mater. Res. Bull. V.23 (1988) 1429-1438.
5. W. Assmus, W. Schmidbauer // Supercond. Sci. Technol. V.6 (1993) 555-566.
6. G. Fisher. // Ceram. Bull. V.67 (1988) 725.
7. J. Williams, M. Beno, K.D. Carlson et al. // Acc. Chem. Res. V.21 (1988) 1.
8. G. Holland, A. Stacy // Acc.Chem.Res. V.21 (1988) 8.
9. D. Hinks, L. Soderholm, D. Cappone et al. // Appl. Phys. Lett. V.50 (1987) 1688.
10. B. Roas, L. Schultz, G. Endres // Appl. Phys. Lett. V.53 №17 (1988) 1557-1560.
11. J. Nakada, S. Sato, Y. Oda, T. Kohara // Jpn. Appl. Phys. V.24 №2 (1987) 342-348.
12. Г. Базуев, Н. Кирсанов, О. Макарова. // Проблемы высокотемпературной сверхпроводимости. Свердловск. УрО АН СССР Ч.1 (1987) 33-35.
13. E. Takayama, Y. Uchida, Y. Matsui, T. Kato // Jpn. Appl. Phys. V.24 №3 (1987) 476-479.
14. P. Marsh, R.M. Fleming, M.L. Mandich // Nature. V.334 №1 (1988) 141-143.
15. K. Frase, E. Liniger, D. Clarke // J. Amer. Ceram. Soc. V.30 №9 (1987) 204-205.
16. W. Reichelt, H. Wilhelm, G. Forsterling, H. Oppermann // Cryst. Res. Technol. V.24 (1989) 26-29.
17. И. Салтыкова, Н. Баранова, В. Бархатов и др. // Сверхпроводимость: ФХТ. Т.3 №6 (1990) 1250-1255.
18. P. Grant, R. Boyers, E. Engler. // Phys. Rev. B. V.37 №13 (1987) 7242-7246.
19. K. Taylor, G. Rusel, S. Bosi et al. // Physica B. V.165-166 (1990) 1545-1546.
20. Г. Швейкин, В. Губанов, А. Фотиев и др. // Электронная структура и физико-химические свойства высокотемпературных сверхпроводников. М.: Наука (1990) 236 с.
21. Л. Клинова, И. Сойкина, И. Зверькова и др. // Неорганические материалы. Т.25 №12 (1989) 2037-2041.
22. F. Licci, P. Tissot, H.J. Scheel // J. Less-Common Metals. V.150 (1989) 201-206.
23. A. Oro, T. Tanaka // Jpn. J. Appl. Phys. V.26 №5 (1987) L825-L827.
24. G. Bottger, H. Schwer, E. Kaldis, K. Bente // Physica C. V.275 (1997) 198-204.
25. P. Karen, O. Braaten, A. Kjekshus // Acta Chem. Scan. V.46 №9 (1992) 805-840.
26. J. Takada, H. Kitaguchi, A. Osaka // Jpn. Appl. Phys. V.26 №10 (1987) 1707-1710.
27. T. Aselage, K. Keefer // J. Mater.Res. V.3 №6 (1988) 1279-1291.
28. А. Фотиев, Б. Слободин, В. Фотиев. // Химия и технология высокотемпературных сверхпроводников. Екатеринбург: Изд. УрО РАН (1994) 234 с.
29. S. Kawabata, H. Hoshizaki, N. Kawahara et al. // Jpn. Appl. Phys. V.29 №8 (1990) 1490-1492.
30. W. Zhang, K. Osamura // Supercond.III, Spwiger. VerlagIII, Tokyo. (1991) 437-440.
31. S. Adachi, O. Inoue, S. Kawashima // Jpn. J. Appl. Phys. V.27 №3 (1988) 344-346.
32. J. Cochrane, M. Aristides, T. Puzzer et al. // J. Mater. Sci. Lett. V.8 (1989) 464-466.
33. P. Strobell, W. Korczak, T. Fournier // Physica C. V.161 (1989) 167-174.
34. K. Konstantinov, S. Karbanov // J. Supercond. V.4 №3 (1991) 199-205.
35. J. Polonka, M. Xu, Q. Li et al. // Appl. Phys. Lett. V.59 №27 (1991) 3640-3642.
36. A. Nakamura, T. Izumi, Y. Shiohara. // Supercond. III, Spwiger. VerlagIII, Tokyo. (1991) 441-444.
37. T. Holesinger, D. Miller, L. Chumbley // Physica C. V.217 (1993) 85-96.

38. L. Leonyuk, A. Vetkin, E. Belokoneva, N. Leonyuk // *Supercond. Sci. Technol.* V.5 (1992) 658.
39. I. Higashi, M. Aono // *RIKEN Review.* V2 (1993) 33-34.
40. M. Nevřiva, K. Knížek, E. Pollert. // *Supercond. Sci. Technol.* V.9 (1996) 279-283.
41. C. Changkang, H. Yongle, B. Wanklyn et al. // *J. Mater. Sci.* V.28 (1993) 5045-5049.
42. F. Benschop, R. Helmholtz, W. Maaskant // *Physica C.* V.227 (1994) 129-142.
43. J. Hybler, M. Šimečková, S. Durčok // *J. Mater. Sci.* V.28 (1993) 5603-5609.
44. Н. Подберезская, Р. Клевцова, Л. Глинская и др. // *Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук.* (1990) 94-108.
45. H. Faqir, O. Monnereau, T. Badoche et al. // *J. Phys. Chem. Solids.* V.58 №5 (1997) 821-827.
46. O. Cabeza, O. Barca, F. Miguélez // *J. Low Temperature Phys.* V.107 №5/6 (1997) 503-509.
47. T. Matsubara, R. Funahashi, T. Ogura et al. // *J. Cryst. Growth.* V.141 (1994) 131-140.
48. S. Takekawa, H. Nozaki, A. Umezono et al. // *J. Cryst. Growth.* V.92 (1988) 687.
49. Chr.L. Teske, H. Muller-Bischbaum // *Z. Anorg. Allg. Chem. Bd.371* (1969) 5-6.
50. K. Sugiyama, H. Z. Muller-Bischbaum // *Naturforsch. Bd.43a №6* (1988) 517-520.
51. H. Kitaguchi, M. Ohno // *Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronfunshi.* V.96 №4 (1988) 379-400.
52. Y. Ikeda, Y. Oue, K. Inaba // *J. Jap. Soc. Powder and Met.* V.35 №5 (1988) 329-332.
53. R. Roth, C. Rawn, J. Whitler // *J. Amer. Ceram. Soc.* V.72 №3 (1989) 395-399.
54. Б. Слободин, А. Фотиев, А. Космынин и др. // *Сверхпроводимость: ФХТ. Т.3 №3* (1990) 523-526.
55. T. Siegrist, L.F. Schneemeyer, S.A. Sunshine et al. // *Mater. Res. Bull.* V.23 (1988) 1429-1438.
56. E. McCarron, M. Subramian, J. Calabrese, R. Harlow // *Mater. Res. Bull.* V.23 (1988) 1355-136.
57. R. Shannon // *Acta Cryst A.* V.32 (1976) 751.
58. Л.Н. Демьянец // *Успехи физических наук.* Т.161 №1 (1991) 71-142.
59. L. Zhang, X.N. Ying, Y.H. Yuan et al. // *Physica C.* V.471 (2011) 62-65.
60. A. Namrita, F. Ben Azzouz, A. Madani, M. Ben Salem // *Physica C.* V.472 (2012) 34-38.
61. U. Shamrai, Y. Efimov, O. Karpinskii et al. // *J. Less. Common Metals.* V.162 (1990) 181.
62. T. Schuster, M. Koblishka, B. Ludescher et al. // *Mater. Letters.* V.14 (1992) 189-192.
63. J. Ayachet, P. Bolre, A.R. Fert et al. // *Supercond. Sci. Techn.* V.5 (1992) 634-639.
64. В. Глушкова, О. Егорова, С. Зиновьев и др. // *Сверхпроводимость: ФХТ. Т.3 №3* (1990) 485-490.
65. A. Clearfield, R. Mohan Ram, R.-C. Wang, D.C. Dufner // *Mat. Res. Bull.* V.25 (1990) 923-931.
66. T. Yamamoto, K.S. Chan, M. Stubicar et al. // *Mater. Letters.* V.10 (1990) 243.
67. L. Sagdahl, T. Laegreid, K. Fosheim et al. // *Physica C.* V.172 (1991) 495.
68. M. Morita, M. Tanaka, S. Takebayashi et al. // *Jpn. J. Appl. Phys.* V.30 (1991) 813.
69. N. Ogawa, M. Yoshida, I. Hirabayashi, S. Tanaka // *6th Intern. Workshop on Critical currents.* Cambridge, UK. July 8-11 (1991).
70. D. Lo Cascio, M. van Wees, H. Bakker // *Appl. Phys.* V.71 №4 (1992) 1885-1887.
71. M. Morita, M. Murakami, K. Miyamoto et al. // *Physica C.* V.162-164 (1989) 1217-1218.
72. J. Ringhald, X. Yao, D.G. McCartney et al. // *Mater. Letters.* V.13 (1992) 357-362.
73. S. Nazare // *Interceram.* V.42 №2 (1993) 85-89.
74. K. Oka, T. Ito // *Physica C.* V.227 (1994) 77-84.
75. X. Yao, K. Ohtsu, S. Tajima et al. // *J. Mater. Res.* V.11 №5 (1996) 1120-1126.
76. Л.В. Шванская // *Автореф. дисс. канд. геол.-мин. наук.* М.: МГУ, 2000. 26 с.
77. S. Bosi, B. Hunter, S. Town et al. // *Physica C.* V.162-164 (1989) 895-896.
78. S. Bosi, T. Puzzer, G.J. Russel et al. // *J. Mat. Sci. Lett.* V.8 (1989) 497-501.

79. A. Drake, J.S. Abell, S.D. Sutton // *J. Less.Common Metals*. V.164-165 (1990) 187-192.
80. K. Taylor, G. Russel, S. Bosi et al. // *Physica B*. V.165-116 (1990) 1545-1546.
81. P. Murugaraj, J. Maier, A. Rabenau // *Solid State Ionics*. V.43 (1990) 113-118.
82. L. Schneemeyer, J. Wazszak, T. Siegrist et al. // *Nature*. V.328 (1987) 601-602.
83. J. Wojcik, M. Rosochowska, H. Niculescu, A. Pajaczkowska. // *J. Cryst. Growth*. V.91 (1988) 255-260.
84. R. Gagnon, M. Oussena, M. Aubin. // *J. Cryst. Growth*. V.114 (1991) 186-190.
85. T. Wolf.// *Abs. of International Workshop on superconductivity co-sponsored by ISTE and MRS*. June 23-26. Honolulu, Hawaii, U.S.A. (1992) 123-126.
86. T. Inoue, S. Hayashi, H. Komatsu et al. // *J. Cryst. Growth*. V.99 (1990) 925-928.
87. M. Kambara, X. Yao, M. Nakamura et al. // *J. Mater. Res*. V.12 №11(1997) 2866-2872.
88. S. Honjo, M.J. Cima, M.C. Flemings et al. // *J. Mater. Res*. V.12 №4 (1997) 880-890.
89. P. Diko, M. Sefcikova, K.Zmorayova et al. // *J. Cryst. Growth*. V.338 (2012) 239–243.
90. Y.F. Zhang, M. Izumi, Y.J. Li et al. // *Physica C*. V.471 (2011) 840–842.
91. E. Uykur, K. Tanaka, T. Masui et al. // *Physica C*. V.471 (2011) 701–703.
92. S. Umakoshi, Y. Ikeda, A. Wongsatanawarid et al. // *Physica C*. V.471 (2011) 843–845.
93. G.-Z. Li, W.-M. Yang // *Mat. Chem. and Phys*. V. 129 (2011) 288– 291.
94. A. Ekicibil, S. K. Cetin, A. O. Ayas et al. // *Sol. State Sci*. V.13 (2011) 1954–1959.
95. M. Muralidhar, K. Suzuki, Y. Fukumoto et al. // *Physica C*. V.471 (2011) 834–839.
96. G.Y. Wang, Y.Wang, J.Li et al. // *J. Phys. and Chem. of Sol*. V.72 (2011) 549–551.
97. M. Nemoto, M. Yamanaka // *J. Mater. Res*. V.5 №1 (1990) 1-4.
98. H. Liu, S. Dou, N. Savvides et al. // *Mater. Sci. Forum*. V.34-36 (1988) 309-314.
99. N. Spencer, S. Murphy, G. Shaw et al. // *Bhagat. Jpn. J. Appl. Phys*. V.28 №9 (1989) 1564-1567.
100. T. Maeda, T. Tashiro, S. Horii // *Physica C*. V.470 (2010) 31–32.
101. T. Maeda, S. Takechi, K. Yamasaki et al. // *Physica C*. V.471 (2011) 608–610.
102. A. Harsta, J.-O. Carlsson // *J. Cryst. Growth*. V.98 (1989) 561-572.
103. M. Nemoto, M. Yamanaka // *J. Mater. Res*. V.5 №1 (1990) 1-4.
104. K. Matsumura, H. Nobumasa, K. Shimizu et al. // *Jpn. J. Appl. Phys*. V.28 №10 (1989) L1797-L1799.
105. H. Liu, S. Dou, N. Savvides et al. // *Mater. Sci. Forum*. V.34-36 (1988) 309-314.
106. N. Spencer, S. Murphy, G. Shaw et al. // *Jpn. J. Appl. Phys*. V.28 №9 (1989) L1564-L1567.
107. D. Pandey, R. Mahesh, A. K. Singh et al. // *Physica C*. V.184 (1991) 135-143.
108. H. Zhuang, H. Kozuka, S. Sakka // *Jpn. J. Appl. Phys*. V.28 №10 (1989) L1805-L1808.
109. G. Balestrino, E. Milani, A. Paoletti et al. // *Appl. Phys. Lett*. V.64 №13 (1994) 1735-1737.
110. W. Gao, S. Li, D. Rudman et al. // *Physica C*. V.161 (1989) 71-75.
111. J. Luo, D. Michel, J.-P. Chevalier // *Appl. Phys. Lett*. V.55 №14 (1989) 1448-1450.
112. W. Gao, S.-C. Li, D.A. Rudman et al. // *Appl. Phys. Lett*. V.55 (1989) 2227-2229.
113. J. Luo, D. Michel, J.-P. Chevalier // *Revue Phys. Appl*. V.25 (1990) 3-7.
114. W. Assmus, W. Schmidbauer // *Supercond. Sci. Technol*. V.6 (1993) 555-566.
115. Y. Nishi, S. Moriya, T. Manabe // *J. Mater. Sci. Lett*. V.8 (1989) 831-832.
116. G. Che, J. Liang, W.Chen et al. // *J. Mater. Sci*. V.24 (1989) 1725-1728.
117. N. Bansal, D. Farrell // *Appl. Phys. Lett*. V.55 №15 (1989) 1572-1574.
118. H. Zheng, Y. Hu, J.D. Mackenzie // *Appl. Phys. Lett*. V.55 №12 (1989) 1255-1257.
119. J. Xia, M. Fan, Z. He et al. // *Mod. Phys. Lett. B*. V.3 №4 (1989) 335-339.
120. M. Multani, P. Guptasarma, V. Palkar et al. // *Phys. Lett*. V.142 №4,5 (1989) 293-299.
121. P. de Rango, B. Giordanengo, R. Tournier et al. // *J. Phys. Fr*. V.50 (1989) 2857
122. D. Pandey, R. Mahesh, A.K. Singh et al. // *Physica C*. V.184 (1991) 135-143.
123. H. Kambara, I. Kakeya, M. Suzuki // *Physica C*. V.471 (2011) 754–757.
124. V. Shaidiuk, A.Ruyter, D.Plessis et al. // *J.of Phys. and Chem.Sol*. V.72 (2011) 541–544.

125. J. Mirkovic, T. Kashiwagi, T. Saito et al. // *Physica C*. V471 (2011) 787–789.
126. S. Ooi, T. Mochiku, K. Hirata // *Physica C*. V471 (2011) 804–807.
127. S. Altin, M.A. Aksan, M.E. Yakinci // *Sol. State Sci*. V.13 (2011) 879-886.
128. M. Erdem, O. Ozturk, E.Yucel et al. // *Physica B*. V.406 (2011) 705–709.
129. C. Terzioglu // *J. of Alloys and Compounds*. V.509 (2011) 87–93.
130. X. Chen, X. Yu, J. Zhang et al. // *Sol. State Sci*. V.13 (2011) 2165-2171.
131. S. Ideta, K. Takashima, M. Hashimoto et al. // *Physica C*. V.470 (2010) 14–16.
132. T. Iye, T. Nagatochi, A. Matsuda // *Physica C*. V.470 (2010) 121–122.
133. S. Lee // *Physica C*. V.471 (2011) 774–776.
134. K. Rubesova, V. Jakes, T. Hlasek et al. // *J. of Phys. and Chem. of Sol*. V.73 (2012) 448–453.
135. G. Yildirim, M. Akdogan, S.P. Altintas et al. // *Physica B*. V.406 (2011) 1853–1857.
136. T. Siegrist, L.F. Schneemeyer, S.A. Sunshine et al. // *Mater. Res. Bull*. V.23 (1988) 1429-1438.
137. E. McCarron, M. Subramian, J. Calabrese, R. Harlow // *Mater. Res. Bull*. V.23 (1988) 1355-1365.
138. A. Jensen, F. Larsen, I. Johannsen et al. // *Acta Chem. Scand*. V.47 (1993) 1179-1189.
139. M. Isobe, T. Ohta, M. Onoda et al. // *Phys. Rev. B*. V.57 №1 (1998) 613-621.
140. M. Uehara, T. Nagata, J. Akimitsu et al. // *J. Phys. Soc. Jpn*. V.65 №9 (1996) 2764-2767.
141. U. Ammerahl, G. Dhalenne, A. Revcolevschi et al. // *J. Cryst. Growth*. V.193 (1998) 55.
142. U. Ammerahl, A. Revcolevschi // *J. Cryst. Growth*. V.197 (1999) 825-832.
143. Б. Звягин, Е. Романов. // Фрагментарность кристаллических структур и ее проявление в случае ВТСП. Препринт. М.: ФИАН. (1990) 67 с.
144. H. Hayakawa, E. Akiba, I. Yazawa et al. // *Jpn. J. Appl. Phys*. V.29 №10 (1990) 1796.
145. Д. Пушаровский, В. Урусов. // Структурные типы минералов. М.: МГУ (1990) 136 с.
146. J.L. Garcia-Munoz, J. Rodriguez-Carvajal, F. Sapina et al. // *J. Phys.: Condens. Matter*. V.2 (1990) 2205
147. O. Eibl // *Sol. State Comm*. V.67 (1988) 1049.
148. R.J. Cava, B. Battlogg, C.H. Chen et al. // *Phys. Rev. B*. V.36 (1987) 5719.
149. R. Beyers, B.T. Ahn, G. Gorman et al. // *Letters to nature*. V.340 №6235 (1989) 619-621.
150. A. Berera, D. de Fontaine // *Physical Review B*. V.39 №10 (1989) 6727-6736.
151. T. Zeiske, D. Hohlwein, R. Sonntag et al. // *Physica C*. V.194 (1992) 1-8.
152. V. Plakhty, A. Stratilatov, Yu. Chernenkov et al. // *Phys. Rev. B*. V.37 (1988) 7971-7973.
153. P. Burlet, V. Plakhty, C. Marin, J.Y. Henry // *Phys. Lett. A*. V.167 (1992) 401.
154. A. Stratilatov, V. Plakhty, Yu. Chernenkov, V. Fedorov // *Physics Letters A*. V.180 (1993) 137-140.
155. А. Аракчеева, Л. Леонюк, В. Шамрай, Г. Лубман // *Кристаллография* Т.40 №5 (1995) 833-841.
156. S. Horiuchi, K. Shoda, Y. Matsui // *J. Ceramic. Soc. Jpn*. V.97 №10 (1989) 992-997.
157. A. Sequeira // *Physica B*. V.174 (1991) 311-322.
158. P.C.W. Fung, W.Y. Kwok // *J. Superconduct*. V.4 №6 (1991) 415-422.
159. H. Yusheng, X. Jiong, W. Hsin et al. // *Physica C*. V.161 (1989) 226-232.
160. H. Zhou, Y. Lu // *Cryst. Res. Technol*. V.27 №7 (1992) 953-959.
161. J. Zhu, W. Wu, X. Sun et al. // *J. Phys.: Condens. Matter*. V.8 (1996) 1621-1629.
162. S. Kuwata, W. Kinase // *Jpn. J. Appl. Phys*. V.32 №2 (1993) 764-769.
163. M.D. Kirk, J. Nogami, A.A. Baski et al. // *Sci*. V.292 (1988) 1673-1676.
164. Y. Matsui, H. Maeda, Y. Tanaka, S. Horiuchi // *Jpn. J. Appl. Phys*. V.28 №6 (1989) L946-L948.
165. J.-M. Tarascon, P. Barboux, G.W. Hull et al. // *Phys. Rev. B*. V.39 №7 (1989) 4316-4326.
166. L. Pierre, J. Schneck, J.C. Tolédano, C. Daguét // *Phys. Rev. B*. V.41 №1 (1990) 766-767.
167. Y. Ge, Q. Liu, H. Jin, Z. Hu // *Chin. Sci. Bull*. V.36 №20 (1991) 1689-1692.
168. J. S. Luo, D. Michel, J.-P. Chevalier // *Rev. Phys. Appl*. V.25 (1990) 3-7

169. T. Onozuka, T. Kajitani, M. Hirabayashi et al. // *Jpn. J. Appl. Phys.* V.28 №10 (1989) L1775-L1778.
170. T.E. Mitchell, T. Roy, H. Sato // *J. Less.Common Metals.* V.168 (1991) 53-67.
171. H.W. Zandbergen, W.A. Groen, G. van Tendeloo, S. Amelinckx // *Appl. Phys. A.* V.48 (1989) 305-314.
172. R. Herrera, J. Reyes-Gasga, P. Schabes-Retchkiman et al. // *Physica C.* V.158 (1989) 490-496.
173. K. Yanagisawa, Y. Matsui, K. Shoda et al. // *Physica C.* V.196 (1992) 34-42.
174. S. Tao, H.-U. Nissen, M. Cantoni, J.D. Guo // *Physica C.* V.213 (1993) 276-282.
175. J.G. Wen, Y.F. Yan, K.K. Fung // *Phys. Rev. B.* V.45 №21 (1992) 12561-12565.
176. X.F. Zhang, G. Van Tendeloo // *Philosophical Magazine A.* V.70 №3 (1994) 549-560.
177. S. Tao, H.-U. Nissen, M. Cantoni, J.D. Guo // *Physica C.* V.213 (1993) 276-282.
178. B. Narymbetov, V. Shekhtman, A. Dubovitskii et al. // *Appl. Phys. A.* V.62 (1996) 275-279.
179. J. Luo, D. Michel, J.-P. Chevalier // *Revue Phys. Appl.* V.25 (1990) 3-7.
180. K. Fung, C. Yang, Y. Yan // *Appl. Phys. Lett.* V.55 №3 (1989) 280-282.
181. W. Carrilo-Cabrera, W. Göpel // *Physica C.* V.161 (1989) 373-389.
182. Y. Gao, P. Lee, J. Ye et al. // *Physica C.* V.160 (1989) 431-438.
183. J. Wen, C. Yang, Y. Yan, K. Fung // *Phys. Rev. B.* V.42 №7 (1990) 4117-4121.
184. X. Gaojie, M. Zhigiang, T. Mingliang et al. // *Jpn. J. Appl. Phys.* V.36 №6A (1997) 3474-3477.
185. H. Leligny, S. Durčok, P. Labbe et al. // *Acta Cryst. B.* V.48 (1992) 407-418.
186. R. Casella // *Sol. State Comm.* V.70 №1 (1989) 75-77.
187. F. Benschop, R. Helmholdt, W. Maaskant // *Physica C.* V.227 (1994) 129-142.
188. J. Ramirez-Castellanos, Y. Matsui, T. Kawashima et al. // *Jpn. J. Appl. Phys.* V.34 №12A (1995) L1591-1593.
189. J.Q. Li, W.J. Zhu, Z.X. Zhao, D.L. Yin // *Sol. State Comm.* V.85 №9 (1993) 739-741.
190. H. Edwards, A. Barr, J. Markert, A. de Lozanne // *Phys. Rev. Lett.* V.73 №8 (1994) 1154-1157.
191. A. Ono // *Jpn. J. Appl. Phys.* V.28 №3 (1989) L493-L495.
192. Y. Inoue, M. Hasegawa, M. Yamanaka, Y. Koyama // *Proc. 2nd ISSC89, ISTECS, Tsucuba, Japan.* (1989) 157-160.
193. J. Tarascon, Y. LePage, W. McKinnon et al. // *Physica C.* V.167 (1990) 20-34.
194. V. Manivannan, N.Y. Vasanthacharya, J. Gopalakrishnan // *Mat. Res. Bull.* V.26 (1991) 349-355.
195. M. Hervieu, A.Q. Pham, C. Michel, B. Raveau // *Physica C.* V.209 (1993) 449-455.
196. H. Budin, O. Eibl, P. Pongratz, P. Skalicky // *Physica C.* V.207 (1993) 208-224.
197. W.-B. Wu, L.-B. Wang, J.-S. Zhu et al. // *J. Appl. Phys.* V.76 №5 (1994) 2924-2928.
198. Q. Wang, H. Rushan, D.L. Yin, Z.Z. Gan // *Phys. Lett. A.* V.168 (1992) 326-330.
199. O. Pérez, H. Leligny, D. Grebille et al. // *J. Phys.: Condens. Matter.* V.7 (1995) 10003-10014.
200. X. Zhu, D. Yin, B. Lin // *Mod. Phys. Lett. B.* V.4 №1 (1990) 59-62.
201. X. Wu, T. Shi, Z. Sheng, T. Chen // *Physica C.* V.203 (1992) 426-430.
202. N. Kijima, R. Gronsky, X.-D. Xiang et al. // *Physica C.* V.184 (1991) 127-134.
203. T. Huang, M. Itoh, J. Yu et al. // *Phys. Rev. B.* V.49 №14 (1994) 9885-9890.
204. T. Nguyen, P. Dupouy, E. Faulques // *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* V.27 (1990) 689-701.
205. H. Liu, S. Dou, K. Song et al. // *J. Sol. State Chem.* V.87 (1990) 289-297.
206. E. Özdaş, Ş. Özcan, D. Ülkü, T. Firat // *Appl. Supercond.* V.1 №3-6 (1993) 559-566.
207. М. Добротворская, В. Першин, Ю. Полторацкий // *Сверхпроводимость: физика, химия, техника.* Т.3 №1 (1990) 93-98.
208. M. Faiz, G. Jennings, J.C. Campuzano et al. // *Phys. Rev. B.* V.50 №9 (1994) 6370-6374.

209. Y. Teterin, M. Sosulnikov // *Physica C*. V.212 (1993) 306-316.
210. Y. Hayashi, S. Sako, M. Fukui et al. // *Jpn. J. Appl. Phys.* V.28 №9 (1989) L1531-L1532.
211. R. Kleiner, P. Müller // *Phys. Rev. B*. V.49 (1994) 1327-1341.
212. В. Дриц, Т. Иванова, О. Франк-Каменецкая и др. // *Кристаллография*. Т.39 №2 (1994) 340-347.
213. К. Багинский, В. Березин, С. Говорков, В. Тулин // *Письма в ЖЭТФ*. Т.60 (1994) 60-63.
214. K. Horiuchi, T. Kawai, M. Kanai, S. Kawai // *Jpn. J. Appl. Phys.* V.30 №8A (1991) L1381-L1383.
215. G. Zhou, L. Shi, Y. Huang et al. // *Jpn. J. Appl. Phys.* V.32 №2 (1993) 774-777.
216. H.-N. Zhou, B. Wu // *Chin. Sci. Bull.* V.38 №8 (1993) 641-645.
217. L. Novomlinsky, B. Narymbetov, V. Shekhtman. // *Physica C*. V.204 (1993) 322-324.
218. T. Holesinger, D. Miller, L. Chumbley // *Physica C*. V.217 (1993) 85-96.
219. R. Gladyshevskii, R. Flukiger // *Acta Cryst. B*. V.52 (1996) 38-53.
220. Л. Леонюк, Г.-Ю. Бабонас, Д. Пушаровский, В. Мальцев // *Кристаллография* Т.43 №2 (1998) 291-305.
221. M. Takano // *J. Supercond.* V.7 (1994) 49.
222. M. Uehara, J. Akimitsu, H. Takahashi et al. // *J. Phys. Soc. Japan*. V.65 №9 (1996) 2764.
223. Chr.L. Teske, Hk. Müller-Buschbaum // *Z. anorg. allg. Chem.* Bd.370 (1969) 134-143.
224. J. Karpinski, K. Conder, H. Schwer et al. // *J. Superconduct.* V.8 №4 (1995) 515-518.
225. E. McCarron, M. Subramian, J. Calabrese, R. Harlow // *Mater. Res. Bull.* V.23 (1988) 1355-1365.
226. А. Аракчеева, В. Шамрай // *Кристаллография*. Т.38 №1 (1993) 40-51.
227. A. Jensen, F. Larsen, B. Iversen et al. // *Acta Cryst.* V.53 (1997) 113-124.
228. A. Jensen, V. Petříček, F. Larsen, E. McCarron. // *Acta Cryst. B*. V.53 (1997) 125-134.
229. M. Arai, H. Tsunetsugu // *Phys. Rev. B*. V.56 №8 (1997) 4305-4308.
230. M. Isobe, T. Ohta, M. Onoda et al. // *Phys. Rev. B*. V.57 №1 (1998) 613-621.
231. M. Uehara, T. Nagata, J. Akimitsu et al. // *J. Phys. Soc. Jpn.* V.65 №9 (1996) 2764-2767.
232. T. Ohta, F. Izumi, M. Onoda et al. // *J. Phys. Soc. Jpn.* V.66 №10 (1997) 3107-3114.
233. A. Jensen, F. Larsen, I. Johannsen et al. // *Acta Chem. Scand.* V.47 (1993) 1179-1189.
234. L. Leonyuk // *Studies of High Temperature Superconductors*. Ed. by A. Narlikar. V. 37 (2001) 59-108.
235. J. Karpinski, H. Schwer, G. I. Meijer et al. // *Physica C*. V.274 (1997) 99-106.
236. M. Heinau, R. Baumann, B. Nick et al. // *Z. fur. Krist.* Bd.209 (1994) 418-421.
237. A. Arakcheeva, G.-J. Babonas, L. Leonyuk, G. Lubman // *J. Phys. Chem. Solids*. V.56 (1995) 925-933.
238. В.А. Тимофеева // *Рост кристаллов из растворов-расплавов*. М: Наука (1978) 268 с.
239. N. Leonyuk // *J. Cryst. Growth* V.174 (1997) 301-307.
240. S. Greenblatt, P.J. Bray // *Phys. Chem. Glass* V.8 (1967) 213-217.
241. В.Н. Собаченко, Л.А. Петров, Э.Я. Огнева. // *Ежегодник Инст. геохимии СО АН СССР*. (1972) 187-190.
242. В.Чеховский. // *Автореф. дисс. канд. хим. наук*. Л.: ЛГУ (1980) 28 с.
243. H. Richter, G. Breitling, F. Herre // *Z. Naturforsch.* V.9a (1954) 390-402.
244. H. Hirasima, T. Yosida // *J. Ceram. Soc. Jap.* V.79 (1971) 316-323.
245. J. Krong-Moe // *Arkiv Kemi*. V.14 №4 (1959) 31-38.
246. J. Krong-Moe // *Acta Cryst.* V.14 (1961) 68-69.
247. J. Krong-Moe // *Acta Cryst.* V.13 (1960) 889-892.
248. T. Ostvold, O.J. Kleppa // *Inorg. Chem.* V.9 №6 (1970) 1395-1400.
249. П.С. Мамыкин, Т.А. Дроздова // *Ж. прикл. хим.* Т.42 №12 (1969) 2829-2831.
250. Н.И. Леонюк, Л.И. Леонюк // *Кристаллохимия безводных боратов*. М: Изд. МГУ (1983) 216 с.

251. N.I. Leonyuk // *Contemporary Boron Chemistry*. Ed. by M.G. Davidson et al., Spec. Publ. No 253. UK, Cambridge: RSC (2000) 96-99.
252. Н.И. Леонюк // *Природа*. №12 (2007) 53-60.
253. Н.И. Леонюк // *Кристаллография*. Т.53, № 3 (2008) 546-554.
254. Л.М. Витинг // *Итоги науки и техники ВИНТИ АН СССР*. Т.4 (1978) 5-42.
255. С.М. Александров, В.Л. Барсуков, В.В. Щербина // *Геохимия эндогенного бора*. М: Наука (1968) 184 с.
256. Л.М. Дорожкин, И.И. Куратев, Н.И. Леонюк и др. // *Письма в ЖЭТФ*. Т.7 (1981) 1297-1299.
257. Sh. Amano, S. Yokoyama, H. Koyama et al. // *Rev. Laser. Eng.* V.17 №12 (1989) 895-898.
258. H.-D. Hattendorf, G. Huber, H.G.J. Danielmeyer // *Phys. C: Solid State Phys.* V.11 (1978) 2399.
259. G. Wang, H.G. Gallagher, T.P.J. Han et al. // *J. Cryst. Growth*. V.153 (1995) 169-174.
260. P. Dekker, J.M. Dawes, J.A. Piper et al. // *Opt. Commun.* V.195 (2001) 431.
261. N.I. Leonyuk, L.I. Leonyuk // *Prog. Cryst. Growth Charact.* V.31 (1995) 179.
262. S. Jung, D. Choi, S.Chung // *J. Cryst. Growth*. V.160 (1996) 305-309.
263. Н.И. Леонюк, Л.И. Леонюк // *Морфология и фазовые равновесия минералов*. ММА, Варна (1986) 75-80.
264. V. Nikolov, P. Peshev // *J. Cryst. Growth*. V.144 (1994) 187-192.
265. A. Ballman // *Amer. Mineral.* V.47 (1962) 1380-1383.
266. Н.И. Леонюк, Т.Д. Семенова, Т.И. Тимченко, Н.Н. Шефталъ // *Вестник МГУ, Геология*. №2 (1972) 112-114.
267. N. Leonyuk, A. Pashkova, L. Gokhman // *J. Cryst. Growth*. V.48 №11 (1980) 1297-1303.
268. Н.И. Леонюк // *Неорг. материалы*. Т.12 №3 (1976) 554-555.
269. М. Порай-Кошиц, Л. Атовмян // *Кристаллохимия и стереохимия координационных соединений молибдена*. М.: Наука, 1974 246 с..
270. А.В. Азизов, Н.И. Леонюк, Т.И. Тимченко, Н.В. Белов // *ДАН СССР*. Т.246 №1 (1979) 91-93.
271. Ю. Сапожников, Н. Андрущенко, Э. Безрукова и др. // *Ж. неорган. хим.* Т.17 №3 (1972) 852-856.
272. Н.И. Леонюк, О.Н. Масалова // *Вестник МГУ сер. Геология*. №5 (1972) 103-104.
273. Т.И. Тимченко, А.В. Пашкова, А.В. Азизов, А.Ю. Трошин // *ДАН СССР* Т.258 №1 (1981) 106-109.
274. Т.И. Тимченко, Н.И. Леонюк, А.В. Пашкова, О.Л. Журавлева // *ДАН СССР* Т.246 № 3 (1979) 613-615.
275. Т.И. Тимченко, Н.И. Леонюк, Г.С. Бутузова // *Кристаллография* Т 25 № 4 (1980) 908-909.
276. G. Aka, N. Viegas, B. Teisseire et al. // *J. Mater. Chem.* V.5 №4 (1995) 583-587.
277. L. Al'shinskaya, N. Leonyuk, T. Timchenko // *Kristall und Technik*. V.14 № 8 (1979) 897-903.
278. G. Wang, H.G. Gallagher, T.P.J. Han, B. Henderson // *J. Cryst. Growth*. V.163 (1996) 272-278.
279. Н.И. Леонюк, Л.И. Леонюк, А.В. Пашкова и др. // *Проблемы кристаллологии*. Т 3 М: МГУ (1989) 152-169.
280. N.I. Leonyuk, A.V. Pashkova, N.V. Belov // *Kristall und Technik*. V.14 №1 (1979) 47-50.
281. Ch. Tu, Z. Luo, G. Chen, G. Wang // *Cryst. Res. Technol.* V.29 № 3 (1994) K47-K50.
282. J. Wang, X. Hu, H. Liu et al. // *J. Cryst. Growth*. V.229 (2001) 256-260.
283. Г.Абдуллаев.// *Автореферат диссертации на соискание степени доктора химических наук*. Баку (1978).
284. П.Рза-заде, С.Кулиева, К.Ганф, Ф.Самедов.// *Ж.неорг.мат.* Т.8 №10 (1972) 1866-1867.

285. R.Bouaziz, M.Touboul.// Comt.Rend.C. V.264 (1967)1374-1377.
286. H.Lehmann A, H.Schadow, H.Papenfuss.// Z.anorg.allgem.Chem. V.314 (1962) 159-166.
287. F.Stewner // Acta Cryst. B. V.27 (1971) 904-910.
288. J.Vicat, S.Aleonard.// Mat.Res.Bull. V.3 (1968) 611-622.
289. И.Байдина, В.Бакакин, Н.Подберезская и др.// Ж.структур.хим. Т.19 №1 (1978) 126-129.
290. C.Brisi, W.Eitel.// Amer.Mineral. V.42 (1957) 288-293.
291. E.Carlson.// J.Res.Nat.Bur.Stand. V.9 (1932) 825-832.
292. B.Kindermann.// Z.Krist. V.146 (1977) 61-66.
293. P.Hart, E.Steward.// J.Inorg.Nucl.Chem. V.24 (1962) 633-636.
294. J.Pardo, M.Martinez-Pipoll, S.Garcia-Blanco.// Acta Cryst.B. V.30 (1974) 37-40.
295. R.Geller, E.Bunting.// J.Res.Nat.Bur.Stand. V.18 №5 (1937) 585-593.
296. Н.Махрам, L.Touron, J.Lorienes.// J.Cryst.Growth №13/14 (1972) 585-587.
297. И.Некрасов, А.Григорьев, Т.Григорьева и др.// Изучение высокотемпературных боратов. М.: Наука (1970) 288 с.
298. U.Schafer.// Neues Jahrbuch Mineral., Monatsh. №3-4 (1968) 75-79.
299. О.Бондарева, М.Симонов, Н.Белов.// Кристаллография Т.28 №3 (1978) 491-493.
300. Е.Казанская, П.Сандомирский, М.Симонов, Н.Белов.// ДАН СССР Т.238 №6 (1978) 1340-1343.
301. G.Blasse.// J.Inorg.Nucl.Chem. V.32 (1970) 700.
302. J.Capponi, J.Ohenavas, J.Joubert.// J. Solid State Chem. V.7 №1 (1973) 49-54.
303. J.Capponi, J.Chenavas, J.Joubert.// Mater.Res.Bull. V.8 №3 (1973) 275-279.
304. Т.Nagai, М.Ibara.// Yogyo-Kyokai-Sci. V.80 (1972) 432-437.
305. Б.Джуринский.// Автореф. дисс. докт. хим. наук. М.: ИОНХ (1972) 46 с.
306. K.Hubner.// Neues Jahrb.Mineral., Abh. V.112 №2 (1970) 150-160.
307. B.Kindermann.// Z.Krist. V.146 (1977) 67-72.
308. Н.Вамбауер, А.Ходаверди, В.Киндерманн, Н.Штунль.// Z.Krist. V.147 (1977) 53-60.
309. К.Палкина, В.Кузнецов, Б.Джуринский, Л.Моруга.// Ж.неорг.хим. Т.17 №3 (1972) 652-656.
310. E.Felten.// J.Inorg.Nucl.Chem. V.19 (1961) 61-64.
311. Е.Исупова, И.Лилеев.// Ж.неорг.мат. Т.1 №2 (1965) 222-226.
312. E.Levin.// J.Amer.Ceram.Soc. V.50 №1 (1967) 53-54.
313. J.Capponi, J.Chenavas, J.Joubert.// Bull.Soc.Fr.Mineral.Cristallogr. V.95 (1972) 412-417.
314. Т.Bither, С.Frederick, Т.Gier.// Sol.State.Comm. V.8 (1970) 109-112.
315. С.Weir, R.Schroeder.// J.Res.Nat.Bur.Stand. V.68 (1964) 465-487.
316. H.Scholze.// Z.Anorg.Chem. V.284 (1956) 272-277.
317. Р. Зверева, Е.Духовская, Ю.Сапожников.// Ж.неорг.мат. Т.11 №2 (1975) 282-284.
318. J.Joubert, Т.Shirk, W.White, R.Roy.// Mater.Res.Bull. V.3 (1968) 671-676.
319. R.Diehl, G.Brandt.// Acta Cryst.B. V.31 (1975) 1662-1665.
320. J.White, A.Miller, R.Nielsen.// Acta Cryst. V.199 (1965) 1060-1061.
321. J.Bernal, C.Struck, J.White.// Acta Cryst. V.16 (1963) 849-850.
322. N.Tombs, W.Croft, H.Matthew. // Inorgan. Chem., V.2 (1963) 872-873.
323. E.Levin, С.Daniel.// Amer.Ceram.Soc. V.45 №18 (1962) 355-360.
324. В.Wanklyn.// J.Mat.Sci. V.8 (1973) 1055-1057.
325. К.Палкина, В.Кузнецов, Л.Бутман, Б.Джуринский.// Координ. химия. Т.2 №2 (1976) 286-289.
326. D.Elwell, H.Schell.// Crystal growth from high-temperature solution. London-New-York-San Francisco: Acad.Press (1975).
327. E.Levin, R.Roth, J.Martin.// Amer.Mineral. V.46 (1961) 1030-1055.
328. А.Vegas. //Acta Cryst. B. V.33 (1977) 3607-3609.
329. H.Schmid.// Acta Cryst.V.17 (1964) 1080-1081.
330. R.Diehl, A.Ruber, F.Friedrich.// J.Cryst.Growth. V.29 (1975) 225-233.

331. D.Schultze, K.Wilke, Ch.Waligora.//Z.Anorg.Allgem.Chem. V.380 (1971) 37-40.
332. G.Bayer.// Z.Krist. V.133 (1971) 85-90.
333. P.Blum, H.Bozon.// Comt.Rend.Acad.Sci., Paris V.57 №3 (1954) 811-812.
334. E.Levin.// J.Res.Nat.Bur.Stand. V.70A №1 (1966) 11-16.
335. А.Заславский, Р.Звинчук.// ДАН СССР Т.90 №5 (1953) 781-783.
336. J.Choisnet, A.Deschanvres, B.Raveau.// J. Solid State Chem. V.4 (1972) 209-218.
337. A.Rollet, R.Bouaziz.// Compt.rend. de l'Acad.sci. V.240 (1955) 2417-2419.
338. J. Xu, S. Fan, B. Lu // J. Cryst. Growth V.264 (2004) 260-265.
339. О.Бондарева.// Автореф. дисс. канд.геол.-мин. наук. М.: МГУ (1979) 22 с.
340. W.Jeitschko, T.Either, P. Bierstedt.// Acta Cryst.B. V.33 (1977) 2767-2775.
341. J.Krogh-Moe.// Acta Cryst.B. V.30 (1974) 578-582.
342. J.Krogh-Moe.// Acta Cryst.B. V.28 (1972) 1571-1576.
343. J.Krogh-Moe.// Acta Cryst.B. V.30 (1974) 747-752.
344. J.Krogh-Moe // Acta Cryst. B. V.28 (1972)168-172.
345. J.Krogh-Moe.// Acta Cryst. V.14 (1961) 68-69.
346. J.Krogh-Moe.// Arkiv Kemi. V.14 №39 (1959) 439-449.
347. J.Krogh-Moe.// Acta Cryst.B. V.30 (1974) 1827-1832.
348. J.Kocher.// Compt.rend.Acad.Sci. V.258 (1964) 4061-4064.
349. J.Kocher.// Revue Chem.miner. V.3 (1966) 209-257.
350. J.Kocher.// Bull. Soc.Chim.France №3 (1968) 919-924.
351. H.Lehmann, W.Gaube.// Z.anorg.allgem.Chem. V.335 (1965) 50-60.
352. J.Krogh-Moe.// Acta Cryst. V.13 (1960) 889-892.
353. J.Krogh-Moe, M.Ihara.// Acta Cryst. V.23 (1967) 427-430.
354. J.Kocher, M.Sadechi.// C.R.Acad.Sci.C., Paris V.264 (1967)1481-1484.
355. J.Krogh-Moe.// Acta Cryst. V.18 (1965) 77-81.
356. Д.Лесных, Е.Гарматина, Е.Шилина.// Ж.неорг.хим. Т.13 №11 (1968) 3130-3133.
357. К.-Н. Hubner // Neues Jahrb.Mineral., Monats. № 8 (1969) 335-342.
358. M.Jhara, J.Krogh-Moe.// Acta Cryst. V.20 (1966) 132-134.
359. A.Perloff, S.Block.// Acta Cryst. V.20 (1966) 274-279.
360. D.Stewart, G.Rindone.// Amer.Ceram.Soc. V.46(1963) 593-596.
361. H.Witzmann, W.Beulich.// Z.Phys.Chem., V.225 №5-6 (1964) 36-341.
362. J.De Luca, R.Eadan, C.Bergeron.// J.Amer.Ceram.Soc. V.52 №6 (1969) 322-326.
363. S.Abrachams, J.Bernstein, P.Gibart et al.// J.Chem.Phys. V.60 №5 (1974) 1899-1905.
364. H.Kuzel.// Neues Jahrb.Mineral., Monatsh. №12 (1964) 357-360.
365. M.Martinez-Pipoll, S.Martinez-Carrera, S.Garcia-Blanco.// Acta Cryst.B. V.27 (1971) 672-677.
366. Н.Заякина, А. Бровкин.// Кристаллография Т.22 №2 (1977) 275-280.
367. Г.Бейрих.// ЗВМО. Т.94 (1965) 448-453.
368. E.Dowty, J.R.Clark // Solid State Commun. V.10 (1972) 543-548.
369. T.Bither, H.Yong.// J.Sol.State Chem. V.10 (1974) 302-311.
370. H.Schmid.// J.Phys.Chem.Solids V.36 (1965) 973-988.
371. K.Nassau, J.Shievar.// J.Cryst.Growth V.16 (1972) 59-61.
372. В.Бугаков.// Автореф. дисс. канд. геол.-мин. наук. М.: МГУ (1972) 28 с.
373. E.Levin, G.Ugriric.// J.Res.Nat.Bur.Stand. V.51 №1 (1953) 37-47.
374. Р. Некрасова.// Автореф. дисс. канд. геол.-мин. наук. М.: МГУ (1976) 26 с.
375. А.Нуман, А.Perloff.// Acta Cryst.B. V.28 (1972) 2007-2011.
376. E.Richards, C.Bergeron.// J.Cryst.Growth V.44 №1 (1978) 112-113.
377. H.Witzmann, G.Herzog, G.Jander.// Z.Phys.Chem. V.224 (1965) 354-360.
378. H.Kuzel.// Neues Jahrb.Mineral., Abh. V.100 №3 (1963) 322-328.
379. О.Якубович, М.Симонов, Н.Белов.// ДАН СССР Т.238 (1978) 98-100.
380. W.Zachariasen.// Acta Cryst. V.17 (1964) 749-751.
381. W.Schneider, G.Carpenter.// Acta Cryst.B. V.26 (1970) 1189-1191.

382. J.Garret, M.Lyer, J.Greedan.// J.Cryst.Growth. V.41 №2 (1977) 225-227.
383. M.Marezio, J.P.Remeika // J. Chem. Phys. V.44 № 9 (1966) 3348-3353.
384. M.Marezio, H.Plettinger, W.Zachariasen.// Acta Cryst. V.16 (1963) 390-392.
385. W.Zachariasen, G.Ziegler.// Z.Krist V.83 №5-6 (1932) 354-361.
386. M.Marezio, J.Remeika, P.Dernier.// Acta Cryst.B. V.25 (1969) 955-964.
387. M.Marezio, J.Remeika, P.Dernier.// Acta Cryst.B. V.25 (1969) 965-970.
388. P. Dernier.// Acta Cryst.B. V.25 (1969) 1001-1003.
389. J. Weidelt.// Z.anorg.allgem.Chem. V.374 (1970) 26-33.
390. И.Тананаев, Б.Джуринский, В.Чистова.// Неорг.мат. Т.11 №1 (1975) 86-90.
391. K. Prabha, B.Feng, H.Chen et al. // Mater. Chem. and Phys. V.xxx (2011) xxx-xxx.
392. T. Lukasiewicz, J. Kisielewski, L. Lipinska et al. // J. of Alloys and Compounds. V.509 (2011) 3473-3475.
393. L. Yang, L. Zhou, X. Chen et al. // J. Alloys and Compounds. V.509 (2011) 3866-387.
394. H. Ogata, S. Takeshita, T. Isobe et al. // Optical Mater. V.33 (2011) 1820-1824.
395. J. Chen, H. Zhang, F. Li, H. Guo // Mater. Chem. and Phys. V.xxx (2011) xxx-xxx.
396. J. Yu, L. Liu, S. Jin et al. // J. of Sol. State Chem. V.184 (2011) 2790-2793.
397. Y. Wu, D. Ding, S. Pan et al. // J. of Alloys and Compounds. V.509 (2011) 7186-7191.
398. R. Velchuri, B. Vijaya Kumar, V. Rama Devi et al. // Materials Research Bulletin. V.46 (2011) 1219-1226.
399. S. Garcia-Revilla, I. Iparraguirre, C. Cascales et al. // Optical Mater. V.34 (2011) 461-464.
400. C. Guo X. Ding, H.J. Seo et al. // Optics&LaserTechnology V.43 №7 (2011)1351-1354.
401. M. Zhang, S. Pan, J. Han, Z. Zhou // J.of Sol. State Chem. V.184 (2011) 825-829.
402. S. Pitale, I. Nagpure, V. Kumar et al. // Mater. Res. Bull. V.46 (2011) 987-994.
403. G. Ju, Y. Hu, H. Wu et al. // Optical Mater. V.33 (2011) 1297-1301.
404. I. Pekgozlu, E. Erdogmus, B. Demirel et al. // J.of Luminescence V.131 (2011) 2290-2293.
405. L. Singh, V. Chopra, S.P.Locha // J. of Luminescence. V.131 (2011) 1177-1183.
406. Z. Xia, L.Liao, Z. Zhang, Y.Wang.// Matt.Res.Bull. V.47 № 2 (2012) 405-408. 471.
407. G.M. Cai, X.M.Tao, L.M. Su et al. // J.of Sol. State Chem. V.184 (2011) 115-122.
408. X. Zhang, H.J. Seo // J. of Alloys and Compounds. V.509 (2011) 2007-2010.
409. Q. Wang, D. Deng, S. Xu et al. // Optics Comm. V.284 (2011) 5315-5318.
410. Y. Zheng, D. Chen, W. Li // Physica B. V.406 (2011) 996-999.
411. G.M. Cai, Yu Suna, H.K. Li et al. // Mater. Chem. and Phys. V.129 №3 (2011) 761-768.
412. F.Meng, X.Zhang, W.Li et al.// J.of Phys. and Chem. of Solids V.73 (2012) 564-567.
413. J. He, H. Liang, D. Hou et al. // Mater. Chem. and Phys. V.132 №2-3 (2012) 756- 760.
414. W. Zhao W. Zhou, M. Song et al. // Optical Mater. V.33 (2011) 647-654.
415. C. Reuther, R. Mockel, M. Hengst et al. // J. of Cryst. Growth. V.320 (2011) 90-94.
416. Z. Jiao, S. Li, Q. Yan et al. // J. of Phys. and Chem. of Sol. V.72 (2011) 252-255.
417. K. Feng, W. Yin, J. Yao, Y. Wua // J. of Sol. State Chem. V.184 (2011) 3353-3356.
418. H. Li, S. Pan, H. Wu et al. // J. of Alloys and Compounds. V.509 (2011) 3310-331.
419. J. Lu, F. Guo, J. Chen // J. of Cryst. Growth. V.314 (2011) 157-162.
420. Y. Ji, Y. Wang, J. Cao et al. // J. of Alloys and Compounds V.509 (2011) 9753- 9757.
421. Y. Wu, D. Ding, S. Pan et al. // Optical Mater. V.33 (2011) 655-659.
422. Y. Wu, D. Ding, S. Pan et al. // J. of Luminescence. V.132 (2012) 251-255.
423. Y. Wu, D. Ding, S. Pan et al. // J. of Alloys and Compounds. V.509 (2011) 7139-7142.
424. Y. Fujimoto, T. Yanagida, H. Tanaka et al. // J. of Cryst. Growth. V.318 (2011) 784-787.
425. M. Chavoutier, V.Jubera, P.Veber et al. // J. Solid State Chem. V.184 (2011) 441-446.
426. Y. Huang, G. Wang, L. Zhang et al. // J. Cryst. Growth. V.324 (2011) 255-258.
427. K. Kokh, A. Kokh // J. Cryst. Growth. V.317 (2011) 1-3.
428. A.E. Kokh, T.B.Bekker, V.A.Vlezko, K.A.Kokh // J. Cryst. Growth. V.318 (2011) 602-605.
429. F. Li, S. Pan // J. Cryst. Growth. V.318 (2011) 629-631.
430. W. Zhao, S. Pan, J. Han et al. // J. of Sol. State Chem.. V.184 (2011) 2849-2853.

431. R. Arun Kumar, R. Dhanasekaran // *J. Cryst. Growth*. V.318 (2011) 636–641.
432. I. Nikolov D. Perlov, S. Livneh et al. // *J. Cryst. Growth*. V.331 (2011) 1–3.
433. Z. Hu, Y. Zhao, Y. Yue, X. Yu // *J. Cryst. Growth*. V.335 (2011) 133–137.
434. Y. Wu, J. Zhang, G. Zhang et al. // *J. Cryst Growth*. V.318 (2011) 632–635.
435. X. Wang, X. Yan, S. Luo, C. Chen et al. // *J. Cryst Growth*. V.318 (2011) 610–612.
436. X. Fan, M Zhang, S. Pan et al. // *Mater. Lett.* V.xxx (2011) xxx–xxx.
437. Y. Yue, Z. Wu, Z. Lin, Z. Hu // *Sol. State Sci.* V.13 (2011) 1172–1175.
438. C. Liu, L. Liu, X. Zhang et al. // *J. Cryst. Growth* V.318 (2011) 618–620.
439. Z. Wang, D. Rajesh, M. Yoshimura et al. // *J. Cryst. Growth*. V.318 (2011) 625–628.
440. J. Zhao, M. Xia, R.K.Li // *J. Cryst. Growth* V.318 (2011) 971–973.
441. Z. Hu, Y. Yue, X. Chen et al. // *Sol. State Sci.* V.13 (2011) 875–878.
442. J. Wang, Y. Yue, J. Yao, Z. Hu // *J. Cryst. Growth* V.318 (2011) 962–965.
443. I. Gudim, E. Eremin, V. Temerov // *J. Cryst. Growth* V.312 (2010) 2427–2430.
444. X. Xu, N. Ye // *J. Cryst. Growth*. V324 (2011) 304–308.
445. M. Zhang, S. Pan, J. Han et al. // *J. Alloys and Compounds* V.509 (2011) 6696–6699.
446. T. Svetlyakova, N. Kononova, A. Kokh et al. // *J. Cryst. Growth* V.318 (2011) 954–957.
447. A. Malakhovskii, I. Edelman, A. Sokolov et al. // *J. Alloys and Compounds* V.459 (2008) 87–94.
448. T. Kawano, H. Yamane // *J. Sol. State Chem.* V.184 (2011) 2466–2471.
449. A. Mills. // *Inorg. Chem.* V.1 (1962) 960–961.
450. Е. Белоконева, А. Азизов, Н. Леонюк // *Ж. структурной химии*. Т.22 № 3 (1981) 196–199.
451. Е. Белоконева, М. Симонов, А. Пашкова и др. // *ДАН СССР* Т.255 №4 (1980) 854–858.
452. Е. Белоконева, Н. Леонюк, А. Пашкова, Т. Тимченко // *Кристаллография* Т.33 (1988) 1287–1288.
453. Т. Тимченко, А. Азизов, А. Пашкова // *Изв. АН СССР. Неорг. материалы*. Т.20 №10 (1984) 1708.
454. Е. Л. Белоконева, Т. И. Тимченко // *Кристаллография* Т.28 № 6 (1983) 1118–1123.
455. N. Leonyuk, L. Leonyuk // *Progr. in Crystal Growth and Charact.* V.31 № 3/4 (1995) 179–278.
456. Н. И. Леонюк, Е. В. Копорулина, Е. П. Шванский // *Проблемы кристаллологии*. Т.4. М.: МГУ (1999) 84–101.
457. С. Ахметов, Г. Ахметова, В. Коваленко и др. // *Кристаллография* Т.23 (1978) 198–199.
458. Е. Королулина, N. Leonyuk, S. Barilo et al. // *J. Cryst. Growth* V.198/199 (1999) 460–465.
459. В. Куражковская, Е. Боровикова, Н. Леонюк и др. // *Ж. структур. хим.* Т.49 (2008) 1075–1081.
460. Н. Леонюк, Т. Тимченко, Л. Альшинская и др. // *Мат. XI съезда ММА, Новосибирск*. М.: Наука (1980) 310–316.
461. И. Герасимова, Т. Тимченко, О. Козлова // *Рост кристаллов* Т.9 (1972) 107–109.
462. H. Kageyama, K. Onizuka, Y. Ueda et al. // *Proc. of 4th Int. Symposium on Advanced Physical Fields*. (1998) 235–237.
463. R.W. Smith, D.A. Keszler. // *J. Sol. State Chem.* V.93 (1991) 430–435.
464. H. Kageyama, K. Onizuka, T. Yamauchi, Y. Ueda. // *J. Cryst. Growth* V.206 (1999) 65–67.
465. H. Kageyama, K. Yoshimira, R. Stern et al. // *Phys. Rev. Lett.* (1999) 168–170.
466. H. Vollenkle, A. Wittman, A. Novotny, H. Monatsch. // *Chem.* V.107 (1976) 123–125.
467. M. Saito, H. Fukuyama. // *Phys J.. Soc. Japan*, V66 (1997) 3259.
468. А. Васильев, А. Брем. // *Спин-пайерлс. Природа* № 12 (1997).
469. С. Альшутлер, Б. Козырев. «Электронный парамагнитный резонанс». Государственное издательство физико-математической литературы М.: (1961) 44 с.
470. Y. Ginetti // *Bull. Soc. Chem. Belg.* V.63 (1954) 209.
471. А. А. Чернов, Х. С. Багдасаров, В. А. Кузнецов и др. // *Современная кристаллография*. Т. 3. Образование кристаллов. М.: Наука (1980) 430 с.

472. L.Z. Pei, L.J. Yang, Y. Yang et al. // *Materials Chemistry and Physics* xxx (2011) xxx–xxx.
473. J.K. Feng, M.O. Lai, L. Lu // *Materials Research Bulletin*. V.47 (2012) 1693–1696.
474. I. Iwase, M. Isobe, Y. Ueda, H. Bazooka // *J. Phys. Soc. Jpn.* V.65 (1996) 2397.
475. K. Kodama, H. Harashina, S.I. Shamoto et al. // *J. Phys. Soc. Jpn.* V.65 (1996) 1941.
476. P.Y. Zavalij, M.S. Whillingham, // *Acta Cryst. B*. V.55 (1999) 627.
477. J.-C. Bouloux, J. Galy, // *J. Sol. State Chem.* V.16 (1976) 385.
478. Guo Liu, J.E. Greedan. // *J. Sol. State Chem.* V.103 (1993) 139.
479. S. Taniguchi, T. Nishikawa, Y. Yasui et al. // *J. Phys. Soc. Jpn.* V.64 (1995) 2758.
480. M. Isobe, C. Kagami, Y. Ueda. // *J. Cryst. Growth* V.181 (1997) 314.
481. R.Bolt, M. Mooren, H. Haas // *J. Cryst. Growth*. V.114 (1991) 141 – 152.
482. А.Шелег, Е.Зуб, Л.Стремоухова, С.Гурецкий. // *Кристаллография* Т.45 №2 (2000) 247 – 250.
483. M.Satyanarayan, A.Deepthy, H.Bhat. // *Critical Rev. in Sol. State and Mater. Sci.* V.24 №2 (1999) 103 – 191.
484. В. Воронкова, В.Яновский. // *Неорг. материалы* Т.24 №2 (1988).272 – 277.
485. J. Beirlien, T. Gier.// *U.S. Patent* 3.949.323 (1974).
486. S.Jia, H.Niu, J.Tan et al.// *J. Cryst. Growth* V.99 (1990) 900 – 904.
487. Е. Цветков // *Неорганические материалы* Т.33 №3 (1997) 364 – 368.
488. L.Cheng, J.Bierlien, A.Ballman.// *J. Cryst. Growth* V.110 (1991) 697 – 703.
489. T.Gier.// *U.S. Patent* No 4.231.838 (1980) 18.
490. P.Bordui, J.Jacco, G.Loiacono et al.// *J. Cryst. Growth* V.84 (1987) 403 – 408.
491. P.Thomas, A.Glazer, B.Watts. // *Acta. Cryst. B*. V.46 (1990) 333 – 343.
492. T.Sasaki, A.Miyamoto, A.Yokotani, S.Nakai // *J. Crystal Growth*, 1993, v.128, p.950 – 955
493. В.Воронкова, В.Яновский. // *Кристаллография* Т.31 №1 (1986) 207 – 208.
494. Н.Павлова, В.Гермаш, Г.Сильницкая и др. // *Кристаллография* Т.31 №1 (1986) 153 – 158.
495. Н. Новикова, И. Верин, Н. Сорокина и др.// *Кристаллография* Т.53 №6 (2008) 999-1008.
496. Н. Новикова, И. Верин, Н. Сорокина и др.// *Кристаллография* Т.54 №2 (2009) 247-254.
497. Е. Орлова, Е. Харитоновна, Н. Новикова и др. // *Кристаллография* Т.55 №3 (2010) 440-447.
498. Н. Новикова, И. Верин, Н. Сорокина и др.// *Кристаллография* Т.56 №3 (2011) 445-453.

Глава 3

1. Y.Tajima, M.Hikita, A.Katsui et al. // *J. Cryst. Growth* V.85 (1987) 665
2. L. Leonyuk, G.-J. Babonas, A. Vetkin. // *Supercond. Sci. Technol.* V.7 (1994) 573.
3. L. Leonyuk, G.-J. Babonas, A. Arakcheeva, A. Vetkin. //in:Properties of f-Electron Compounds, Ed. A. Szytula, Jagellonian University, Krakow (1994) 99.
4. G.-J. Babonas, R Dagys. // *Lithuanian J.Phys.* V.32 (1992) 3.
5. O.A. Usov, N.F. Kartenko, S.I. Goloszchapov, S.G. Konnikov. // *Pis'ma Zh.Eksperim.Teor.Fiz.* V.20 (1994) 21.
6. E.Altendorf, X.K.Chen, J.C.Irwin et al. // *Phys.Rev.B* V.47 (1993) 8140.
7. Y.K.Tao, H.C. Chen, L. Martini et al. // *J. Cryst. Growth* V.114 (1991) 279-282.
8. L.W. Lombardo, A. J. Kapitulnik. // *Cryst. Growth* V.118 (1992) 483-489.
9. Y.Wang, L.Schreurs, P.Van der Linden et al. // *J. Cryst. Growth* V.106 (1990) 487-489.
10. T.A.Vanderah, C.K. Lowe-Ma, D.E. Bliss, M.W. Decker. // *J. Cryst. Growth* V.118 (1992) 385-395.

11. Б. В. Слободин, А. А. Фотиев, А. С. Космынин и др. // *Сверхпроводимость: физика, химия, техника* Т.3 №3 (1990) 523-526.
12. W. Wong-Ng, Ch.K.Chiang, S.W.Freiman et al. // *Amer. Ceram. Soc. Bull.* V.71 №8 (1992), 1261-1267.
13. O.Cabeza, O.Varca, F.Migueluez. // *J. of Low Temp. Phys.* V.107 №5-6 (1997) 503-509
14. Н.В.Подберезская, Р.Ф.Клевцова, Л.А.Глинская и др. // *Изв. СО АН СССР, сер. Химических наук* №.1 (1990) 94-108.

Глава 4

1. Н. Kageyama, К. Yoshimira, R. Stern et al. // *Phys. Rev. Lett.* V.93 (1999) 168-170.
2. R.W.Smith, D.A. Keszler. // *J. Sol. State Chem.* V.93 (1991) 430.
3. А.А.Чернов, Е.И.Гиваргизов, Х.С.Багдасаров и др.// *Современная кристаллография. Т. 3. Образование кристаллов.* М.: Наука. (1980) 407 с.
4. Н.И.Леонюк, Л.И. Леонюк. *Кристаллохимия безводных боратов.* М.: МГУ (1983) 216 с.
5. Г. Реми. *Курс неорганической химии. Т.2 .* Перевод с немецкого. М.: Мир (1966) 836 с.
6. S. Taniguchi, T. Nishikawa. Y. Yasui et al. // *J. Phys. Soc. Jpn.* V.64 (1995) 2758.
7. О. В.Якубович, В.Масса, Л. Н. Демьянец, В.С. Урусов. // *ДАН СССР* Т.367 № 6 (1999) 753-759.
8. Г.И.Дорохова, Л.Н.Каплуник. // *Морфометрия кристаллов.* М.: МГУ (1986).
9. Н.И.Павлова, В.М.Гармаш, Г.Б. Сильницкая и др.// *Кристаллография* Т.31 №1 (1986) 153 – 158.
10. О. Г.Козлова. // *Рост и морфология кристаллов.* М.: МГУ (1972).

Глава 5

1. Н.И. Леонюк // *Кристаллография* Т.53 №2 (2008) 511.
2. Е.Л. Белоконова, Т.И. Тимченко.//*Кристаллография* Т.28 №5 (1983) 1118.
3. В.С. Куражковская, Е.Ю. Боровикова, Н.И. Леонюк и др.// *Журнал структурной химии* Т.49 №6 (2008) 1074.
4. P.A. Plachinda, E.L. Belokoneva.// *Cryst.Res.Technol.* V.49 №6 (2008) 157.
5. В.В. Филиппов, И.Т. Бондарь, Н.В. Кулешов и др.// *Опт. Журн.* Т.74 №10 (2007) 85-87.
6. R. Martinez, Vazquez, R.Ossellame et al. // *J.Phys. Condens. Matter.* V.16 (2004) 465-471.
7. И.Т. Бондарь.// *Оптика и спектроскопия.* Т.78 №1 (1995) 73-74.
8. И.Т. Бондарь, В.П. Яруничев.// *Оптика и спектроскопия* Т.80 №5 (1995) 785-788.
9. И.Т. Бондарь, В.М. Трухан, А.У. Шелег. // *Опт. Журн.* Т.73 №8 (2006) 38-42.
10. N.A.Tolstik, S.V.Kurilchik, V.E.Kisel et al. // *2nd EPS-QEOD Europhoton Conference Tech. Digest. Italy, Pisa.(2006) TuC13*
11. P. Burns, J.Dawes, P. Dekker et al. // *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* V.79 (2003) 4968.
12. N.A. Tolstik, A.E. Troshin, V.E. Kisel et al. // *Advanced Solid-State Photonics Conference, Technical Digest (2002) TuB22;*
13. S.Taccheo, G.Sorbello, P.Laporta et al. // *IEEE Phot. Tech. Lett.* V.19 (2001) 13.
14. V. Denker, V. Osiko, B. Galagan et al. // *Advanced Solid-State Photonics Conference, Technical Digest (2002) TuB5.*
15. Л.М. Дорожкин, И.И.Куратев, Н.И. Леонюк и др. // *Письма в ЖТФ.* Т.7 (1981) 1297.
16. Н.И.Леонюк, А.В.Пашкова, Л.З.Гохман // *Журн. неорганической химии* Т.22 №8 (1977) 2171.
17. N.I. Leonyuk, L.I. Leonuk // *Prog. Cryst. Growth and Charact.* V.31 (1995) 179.

Глава 6

1. R.K.Eby, F.C.Hawthorne. // *Acta Cryst.* B49 (1993) 28-56
2. J.Lima-de-Faria, E.Hellner, F.Liebau et al. // *Acta Cryst.* V.46 (1990) 1.
3. J.L.Garcia-Munoz, J.Rodriguez-Carvajal, F.Sapina et al. // *J. Phys.: Condens. Matter.* V.2. (1990) 2205.
4. R.Kipka, Hk.Müller-Buschbaum. // *Z.Naturforsch.* V.32h (1977) 121.
5. G.Dhalenne, O.Guiselin, B.Hennion, A.Revcolevschi. // *Phys. Rev. B.* V.47 №13 (1993) 8167.
6. M. Martinez-Ripoll, S.Martinez-Carrera, S. Garcia-Blanco. // *Acta Cryst.* V.B27 (1971) 677-681.
7. Б.Б.Звягин, Е.Г.Романов. // Фрагментарность кристаллических структур и ее проявление в случае ВТСП. Препринт. М.: ФИАН. (1990) 67 с.
8. J.G.Bednorz, K.A.Müller. // *Z. Phys. B.* V.64 (1986) 189.
9. S.J.Hibble, J.Köhler, A.Simon, S.Paider. // *J. Sol. State Chem.* V.88 (1990) 534.
10. K.Imai, M.Koike, H.Takei et.al. // *J.of Phys.Soc.of Japan.* V.61 № 5 (1992) 1819.
11. J. Karpinski, H. Schwer, G. I. Meijer et al. // *Physica C* V.274 (1997) 99-106
12. J. Karpinski, K. Conder, H. Schwer et al. // *J. Superconduct.* V.8 №4 (1995) 515-518
13. J.G.Thompson. // *Mat.Res. Bull.* V.24 (1989) 505
14. H.Müller-Buschbaum. // *Angew. Chem.* V. 89 (1977) 704.
15. Е.К.Лазаренко. // Курс минералогии. М.: Высшая школа (1971) 608 с.
16. Jr.Thompson // *Amer.Mineral.* V. 63 (1978) 239.
17. S.J.Hibble, J.Köhler, A.Simon, S.Paider. // *J. Sol. State Chem.* V. 88 (1990) 534.
18. V.Maltsev, L.Leonyuk, G.-J.Babonas, A.Reza // *Proc. 3rd Summer School on High Temp. Supercond.*(1997). Eger, Hungary. 1-4.
19. L.Leonyuk, A.Arakcheeva, G.-J.Babonas. // *Supercond.Sci.Technol.* V. 8. (1995) 540.
20. А.В.Аракчеева, Л.В.Шляпкина, Л.И.Леонюк, Г.У.Лубман. // *Кристаллография.* Т. 41. (1996) 43-50.
21. Л. И. Леонюк, Г.-Ю. Бабонас, Д. Ю. Пушаровский и В. В. Мальцев. // *Кристаллография* Т.43 №2 (1998) 291-305
22. Z.Hiroi. // *J. Sol. State Chem.* V. 123 (1996) 223.
23. J.Akimisu, M.Uehara, M.Ogawa et al. // *Physica C* 201 (1992) 320-324.
24. W.J.Zhu, J.J.Yue, Y.Z.Huang, Z.X.Zhao. *Physica C* 205 (1993) 118-122
25. H.Effenberger, G.Giester, W.Krause, H.-J.Bernardt. // *Amer. Mineral*, V.83 (1998) 607-617.
26. <http://www.handbookofmineralogy.org/pdfs/>
27. R.Collin. // *Acta Cryst.* V.4 (1951) 204-209.
28. I.Nakai, H.Okada, M. Masutomi et al. // *Amer.Mineral.* V.71 (1986) 1234-1239.
29. К. Паффенгольц. // *Геологический словарь* в 2-х томах. М.: Недра (1978).
30. <http://www.mindat.org/min-4163.html>
31. Э.Бонштедт-Куплетская. // *ЗВМО* № 1 (1968) 64-80.
32. M.Fleischer, L.Cabri, A.Pabst. // *Amer.Mineral.* V.62 (1977) 1259-1262.
33. <http://www.mindat.org/min-1680.html>
34. D.Ginderow, F. Cesbron. // *Acta Cryst. C.* V.41 (1985) 654-657
35. <http://www.mindat.org/min-2403.html>
36. <http://www.mindat.org/min-1270.html>
37. C.Sabelli, P. Zanazzi. // *Acta Cryst.* V.24 (1968) 1214-1221.
38. S. Menchetti, C. Sabelli. // *Amer.Mineral.* V.67 (1982) 385-393.
39. D.Pushcharovskiy, R. Rastsvetaeva, H. Sarp. // *Alloys and Compounds* V.239 (1996) 23-26.
40. Э.Бонштедт-Куплетская. // *ЗВМО* №4 (1973) 436-459.

41. <http://www.mindat.org/min-3721.html>
42. C. Frondel, R.-J. Gettens. // Amer.Mineral. V.40 (1955) 943.
43. G Giester, C Lengauer, G Redhammer. // Can. Miner. V.32 (1994) 873-884.
44. <http://www.mindat.org/min-3249.html>
45. <http://www.mindat.org/min-949.html>
46. Bariand, P. and Herpin, P. (1962): Nouvelles données sur la fornacite (chromo-arseniate de plomb et de cuivre). Bull. Soc. Franc. Minéral., 85, 309-311. (in French).
47. M.Fleischer. // Amer.Mineral. V.49 (1964) 447.
48. M.Fleischer, Y.Taguchi. // Amer.Mineral. V.47 (1962)1216-1223.
49. <http://www.mindat.org/min-2730.html>
50. <http://www.mindat.org/min-1119.html>
51. <http://www.mindat.org/min-2981.html>
52. <http://de.wikipedia.org/wiki/Papagoit>
53. <http://www.webmineral.com/data/Malachite.shtml>
54. <http://www.mindat.org/min-1467.html>
55. <http://www.mindat.org/min-1417.html>
56. <http://www.mindat.org/min-268.html>
57. <http://www.mindat.org/min-406.html>
58. <http://www.mindat.org/min-8082.html>
59. N.Sieber, E.Tillmanns, W.Hofmeister. // Acta Cryst.C. V.43 (1987) 1855-1857.
- 60 <http://www.mindat.org/min-447.html>
- 61 F.Hawthorne. // Amer.Mineral. V.71 (1986) 231.
- 62 H.Strunz. // Amer.Mineral. V.45 (1960) 1315.
- 63 W.Richmond, C.Wolfe. // Amer.Mineral. V.25 (1940) 606-610.
64. R.Carlin. // Magnetochemistry. Berlin Heidenberg, Springer-Verlag (1986).
65. Н.В.Белов. Очерки по структурной минералогии. Москва, Недра (1976) 344 с.
66. J.F.Vanfield, D.R.Veblen. American Miner. 77 (1992) 545-557.
67. Е.В. Соколова, Ю.К. Егоров-Тисменко, Т.П.Нишанбаев. Вестник МГУ, сер. Геология № 3 (1991) 82-86.
68. Г. Кребс. Основы кристаллохимии неорганических соединений. Москва, Мир (1971) 304 с.
69. N.R.Khasanova, F.Izumi, Z.Hiroi, M.Takano, O.Huang, A.Santoro. Acta Cryst. C52 (1996) 2381-2384.
70. Е.В. Соколова, Ю.К. Егоров-Тисменко. Кристаллография, 35 (1990) N 4, 995-997.
71. Белоконова Е.Л., Тимченко Т.И. // Кристаллография Т.28 №5 (1983) 1118.
72. Н.И.Леонюк, Л.И.Леонюк // Кристаллохимия безводных боратов М.:МГУ (1983) 216 с.
73. Д.Ю.Пущаровский, О.Г.Карпов, Н.И.Леонюк, Н.В.Белов // ДАН СССР Т.241 № 1 (1978) 91-94.
74. E.M.Levin, R.S.Roth, J.V.Martin // Amer. Mineral. V.46 (1961)1030-1055.
75. Н.И.Леонюк // Дисс. докт. хим. наук. М.: МГУ (1983) 447 с.
76. L.V.Nekrasova, N.I.Leonyuk // J. Cryst. Growth.. V.311 № 1 (2008) 7-9.
77. Е.В.Соколова, А.В.Азизов, М.А.Симонов и др. // ДАН СССР Т.243 №3 (1978) 655-658.
78. W.Zachariasen // Acta Cryst. V.16 (1963) 380-384.
79. W.Zachariasen // Acta Cryst. V.16 (1963) 385-389.
80. С.Peters, M.Milberg. // Acta Cryst. V.17 (1964) 229-234.
81. W.Zachariasen. // Acta Cryst. V.7 (1954) 305-310.
82. <http://wiki.web.ru>.
83. G.Brunton. // Acta Cryst.B. V.24 (1968) 1703-1704.
84. И. Байдина. // Ж.Стр.Хим. Т.19 №1 (1978) 126-129.
85. С. Brisi, W. Eitel. // Amer.Mineral. V.42 (1957) 288-293
86. А.А.Бровкин, Л.В.Никишова // Кристаллография.. Т.20 № 2 (1975) 415-418.
87. T.Takeuchi. // Acta Cryst. V.3 (1950) 208-210.

88. P.Moore, T.Araki // Amer. Mineral. V.59 (1974) 985-1004.
89. Y.Takeuchi, T.Watanabe, T. Ito. // Acta Cryst. V.3 (1950) 98-107.
90. А.Горбов. // Труды ВНИИГ №64 (1973) 54-62.
91. R.Sadanara, T.Nishimura, T.Watanabe. // Mineral. Journ. V.4 №5 (1965) 380-384.
92. О. Бондарева, М.Симонов, Н.Белов. // Кристаллография Т.28 №3 (1978) 491-493.
93. И. Костов. // Минералогия. М.: Мир (1971) 584 с.
94. C. Brisi, W. Eitel // Amer. Mineral. V.42 (1957) 288-293.
95. С. Александров, В. Барсуков, В.Щербина. // Геохимия эндогенного бора. М.: Наука (1968) 184 с.
96. А. Горбов. // Труды ВНИИГ № 64 (1973) 54-62.
97. Н.Перцев. // Парагенезисы борных минералов в магнезиальных скарнах. М.: Наука (1971) 192 с.
98. Н.Головастикова, Е. Белова, Н. Белов. // ЗВМО Т.84 (1955) 405-414.
99. Н. Белов. // ЗВМО №85 (1955) 405-414.
100. А. Горбов. // Труды ВНИИГ № 40 (1960) 392-443 461 с.
101. R.M. Honea, F.H.Beck. // Amer. Mineral. V.47 (1962) 665-671.
102. А.Горбов. // Геохимия бора. Л.: Недра (1976).
103. E.Dowty, J.R. Clark. // Z.Krist. V.138 (1973) 64-99.
104. P.Heide, Q. Walter, R.Urlau. // Naturwissensch. V.48 №4 (1961) 97-98.
105. T.Ito, H.Marimoto, R.Sadanaga. //Acta Cryst. V.4 (1951) 310-316.
106. А.Сонин, И.Желудев. // Кристаллография Т.6 №1 (1961) 283-285.
107. E.Dowty, J.R.Clark. // Sol.State Comm. V.10 (1972) 543-548.
108. M.Marezio, H.A.Plettinger, W.H.Zachariasen. // Acta Cryst. V.16 (1963) 390-392.
109. S.Sueno. // Amer.Mineral. V.58 (1973) 691-697.
110. Е.Петрова. // Труды ГИГХС №2 (1955) 218-223.
111. С. Малинко. // Автореф. дисс. докт. геол-мин. наук. М. (1979) 48 с.
112. P.B.Moore, T. Araki. // Nature Phys.Sci. V.240 № 99 (1972) 63-65.
113. W.H.Zachariasen, G.E.Ziegler. // Z.Krist. V.83 № 5/6 (1932) 354-361.
114. W.H.Zachariasen. // Acta Cryst. V.17 (1964) 749-751.
115. M.Marezio, J. P.Remeika, P.D.Dernier. // Acta Cryst.B. V.25 (1969) 965-970.
116. Д.Шашкин, М.Симонов, Н.Белов. // ДАН СССР Т.195 № 2 (1970) 345-347.
117. M.Marezio, J. P.Remeika, P.D.Dernier. // Acta Cryst.B. V.25 (1969) 955-964.
118. L.P.Aristarain, R.C.Erd. //Amer.Mineral. V.42 (1977) 327-329.
119. <http://brillianty.net>.
120. S.Block. // J.Res.Nat.Bur.Stand., Phys.and Chem. V.62 №3 (1959) 95-100.
121. T.Takeuchi. // Acta Cryst. V.5 (1952) 574-581.
122. T.Watanabe. // Amer. Mineral. V.40 (1955) 941.
123. О.Якубович. // ДАН СССР Т.228 №4 (1976) 842-845.
124. О.Якубович. // ДАН СССР Т.230 №4 (1976) 837-840.
125. G.Claringbull, M.hey. // Miner.Mag. V.29 №217 (1952) 841-849.
126. W.Schaller, A.Vlisidis. // Amer.Mineral. V.46 (1961) 335-339.
127. Л. Шабынин. // ДАН СССР Т.108 № 2 (1956) 325-328.
128. J.Joubert. // Mater.Res.Bull. V.3 (1968) 671-676.
129. Н. Перцев, С. Александров. // ЗВМО Т.93 №1 (1964) 13-20.
130. А.Бровкин, Э.Польшин, В.Бровкина, Ю.Новоселов. // Кристаллография, Т.23 №1 (1978) 107-112.
131. И.Некрасов, А.Григорьев, Т.Григорьева и др. // Изучение высокотемпературных боратов. М.: Наука (1970) 288 с.
132. J. R.Clark. // Amer.Mineral. V.50 (1965) 249-254.
133. B.Leonard, A.Vlisidis. // Amer. Miner. V.46 (1961) 786-796.
134. R. Randmets. // Arkiv Miner.Geol. V.2 № 42 (1960) 551-555.
135. P.Moore, T.Araki. // Nat.Phys.Sci. V.240 № 99 (1972) 63-65.

136. А.А. Бровкин // Кристаллография. Т.23 № 1 (1978) 107-112.
137. E.Bertaut. // Acta Cryst. V.3 (1950) 473.
138. J.Silva, J.Clark, C.Crist. // Bull.Geol.Soc.Amer. V.66 (1955) 1540-1541.
139. D.Stewart, G.Rindone. // Amer.Ceram Soc. V.46 №12 (1963) 593-596.
140. J.Konnert. // Amer.Mineral. V.61 (1976) 116.
141. Н.Ямнова, М.Симонов, Н.Белов. // ДАН СССР Т.238 №5 (1978) 1094-1097.
142. H.Ehrenberg, P.Ramdohr. // Neues Jb.Mineral., Mb., - "Reuee Jb.Min.Beirl.A. V.69 (1934) 1-5.
143. G.Bayer. // Z.Krist. V.133 (1971) 85-90.
144. D.Sthultse, K.-Th.Wilke, C.Waligora. // Z.anorg.allgem.Chem. V.380 (1971) 37-40.
145. J.Vicat, S.Aleonard. // Mat.Res.Bull. V.3 (1968) 611-622.
147. Della Ventura, G.Paridi, A.Mottana et al. // Eur. J. Mineral. V.5 (1993) 53.
148. A. Callegary, F.Caucia, F.Mazzi et. al.// Amer. Mineral. V.85 (2000) 586.
- 149 F.Capitelli, G.Chita, N.I.Leonyuk et al. // Zeitschrift fur Kristallographie.V.226 (2011) 219-225.
150. D.Stephenson, P.Moore. // Acta Cryst.B. V.24 (1968) 1518-1522.
151. В.Мельницкий. // Труды ГИГХС № 2 (1955) 224-228.
152. В.Мельницкий. // ЗВМО Т.95 № 1 (1966) 94-99.
153. G.Johansson. // Acta Cryst. V.12 (1959) 522-526.
154. M.Mellini, S.Merlino. // Amer.Mineral. V.62 (1977) 89-99.
155. О.Якубович, М.Симонов, Н.Белов. // Кристаллография Т.8 № 1 (1975) 152-155.
156. P. Zavalij, S. Whittingham // Acta Cryst.B. V.55 (1999) 627-663.
157. E. Cavalli, L.I. Leonuyk, N.I. Leonuyk. // J. Cryst. Growth V.224 (2001) 67-73.
158. Д.Ю. Пушаровский, Н.А. Ямнова, А.В.Богданова, Л.И.Леонюк. // Кристаллография Т.31 №5 (1986) 897-900.
159. Н.А. Ямнова, Д.Ю. Пушаровский, А.В. Богданова, Л.И. Леонюк. // Кристаллография Т.31 №5 (1986) 892.
160. M.M.Chretien, D. Bodirot. // Compt. Rend. V.263 № 2 (1966) 882.
161. И. Павлова, В Гармаш и др. // Кристаллография Т.31 №1 (1986) 153-158.

Приложение.

Таблица 1. Влияние условий на твердофазный синтез керамических образцов Bi-2212

Методика	Результат	Литература*
Состав расплава		
(1) Добавление свинца по сравнению со стехиометрией $2\text{Bi}_{1,5}\text{O}-\text{SrO}-\text{CaO}-2\text{CuO}$	-ускорение роста и возрастание объемной доли 2223 в керамике; -снижение температуры плавления смеси; -оптимальное количество свинца - 28-32% от содержания Bi; -дальнейшее возрастание концентрации Pb ведет к образованию Ca_2PbO_4 и подавлению сверхпроводимости за счет уменьшения количества сверхпроводящей фазы; - $T_c = 85-115 \text{ K}$; - присутствие свинца способствует росту отношения $\text{Cu}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$ и соответственно увеличению T_c	[1,2] [3] [4] [3,5] [3,6-8]
(2) Избыток меди	- улучшается сцепление между отдельными зернами керамики	[2]
(3) Изменение отношения Ca/Sr	- не влияет на образование 2212	[2]
(4) Добавление LiF	-приводит к снижению температуры плавления и уменьшению времени образования фазы 2212; - повышение T_c на 10-13 K	[9]
(5) Добавление Te, Se, Sb	- T_c достигает 130 K (Se); -улучшение сверхпроводимости в потоке N_2 (Te или Sb-Te)	[10]
(6) Добавление р.з.э	-возрастание температур плавления смесей до $1100-1200^\circ\text{C}$; - многофазность образцов	[11,12]
Режим кристаллизации		
(1) Синтез на воздухе	- образец обладает максимальным содержанием кислорода, $\text{O}_{8,30}$, и $T_c = 70 \text{ K}$	[13]
(2) Синтез в аргоне	концентрация кислорода составляет $\text{O}_{8,18}$ и $T_c = 93 \text{ K}$	[13]
(3) Синтез под давлением кислорода	- возникновение базоцентрированной A-решетки вместо примитивной; -сопутствующие фазы CaCuO_2 ; Ca_2CuO_3 ; -изменение давления кислорода при синтезе влияет на сверхпроводимость, но до 650°C никаких изменений на дифрактограммах не фиксируется; -фаза 2201 стабильна только при высоком давлении кислорода при 500°C ; - 2212 и 2223 трансформируются в перовскито-подобную непроводящую фазу $(\text{Sr,Ca})_{0,75}(\text{Bi,Cu})_{1,00}\text{O}_{3-\delta}$ ($\delta=0.58$) с	[14-16] [17] [17]

	параметрами $a=6.0082(7)$, $b=8.3762(14)$, $c=5.8631(8)$ Å. При последующем отжиге на воздухе (550°C) эта фаза вновь переходит в 2212	
(4) Изменение выдержки или способа приготовления прекурсоров	-существенно влияют на температуру сверхпроводящего перехода в равной степени безмедных и содержащих медь висмутовых фаз	[18-20]
(5) Влияние давления при прессовании керамик	- давление в основном влияет только на текстуру образца; - образец обычно представляет собой смесь фаз 2212 и 2223	[21] [22]
Обработка после синтеза		
(1) Отжиг в газообразном гелии	- при $100-200^{\circ}\text{C}$ релаксационные процессы сопровождаются повышением или изменением T_c , что создает проблему для применения таких материалов	[23]
(2) Отжиг в кислороде	-уменьшение давления кислорода делает более вероятным образование 2223, в которой сосуществуют Cu и O вакансии; -провоцирует формирование новых фаз; -повышается гомогенность образца, уменьшается T_c с 85 до 40 К (745°C , 3 mbar) -2212 ($c=30.8\text{Å}$, $T_c=80$ К) трансформируется в 2223 ($c=37\text{Å}$, 105 К); -у аморфного 2212 происходит метастабильное разделение на фазы; - кислород наиболее подвижен в Bi-O слоях	[24] [25-28] [28] [29] [30]

- * 1. P. Upadhyay, S. Rao, K. Nagpal, R. Sharma // Mat. Res. Bull. V.27 №5 (1992) 109-116.
2. W. Lo, B.A. Glowacki // Cryogenics. V.32 (1992) 544-547.
3. A. Oota, A. Kiriigashi, Y. Sasaki, K. Ohba // Jpn. J. Appl. Phys. V.27 №12 (1988) 2289-2292.
4. H. Sasakura, S. Minamigawa, K. Nakahigashi et al. // Jpn. J. Appl. Phys. V.28 №7 (1989) 1163-1166.
5. Y. Iwai, M. Takata, T. Yamashita et al. // Jpn. J. Appl. Phys. V.28 №9 (1989) 1518-1520.
6. W. Yugui, J. Xinping, W. Jinsong et al. // Inter. J. Mod. Phys. B. V.3 №4 (1989) 595-601.
7. G. Padam, R. Tripathi, M. Sharma et al. // Sol. State Comm. V.80 №4 (1991) 271-275.
8. M. Awan, M. Maqsood, A. Maqsood et al. // J. Mater. Sci. Lett. V.13 (1994) 1198-1200.
9. Г. Калева, Е. Политова, С. Прутченко и др. // Сверхпроводимость: Физика, химия, техника. Т.5 №2 (1992) 332-339.
10. H. Ohtsuka, T. Akeyoshi, K. Kawasaki, M. Sugahara. Proc. of ISEC-89. Tokyo, Japan (1989) 119-122.
11. P. Somasundaram, A. M. Umarji // Physica C. V.209 (1993) 393-399.
12. R. Layavel, A. Thamizhavel, P. Murugakoothan et al. // Physica C. V.215 (1993) 429-434.
13. A. Ehmman, S. Kemmler-Sack, R. Kiemel et al. // J. Less.Common Metals. V.147 (1989) L25-L29.
14. P. Liu, M. Knutson, Z. Liu et al. // Supercond. Sci. Technol. V.1 (1989) 254-259.
15. T. Wada, T. Kaneko, H. Yamauchi, S. Tanaka. Proc. 2nd ISS89, ISSTEC. Tsucuba, Japan (1989) 121-124.

16. N. Miura, H. Suzuta, Y. Deshimaru et al. // *Jpn. J. Appl. Phys.* V.28 №7 (1989) 1112-1114.
17. P. Sastry, A. Robertson, A. West // *Physica C.* V.250 (1995) 82-86.
18. С. М. Казаков. // Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата хим. наук. М. (1998).
19. F. Shi, S. Zhou, J. Du et al. // *Chin. Sci. Bull.* V.34 №22 (1989) 1857-1860.
20. P.V.P.S.S. Sastry, I.K. Gopalakrishnan, J.V. Yakhmi, R.M. Iyer // *Physica C.* V.157 (1989) 491-494.
21. N. Murayama, Y. Kodama, F. Wakai et al. // *Jpn. J. Appl. Phys.* V.28 №10 (1989) 1740-1741.
22. Н.Е.Новикова, И.А.Верин, Н.И.Сорокина и др.// *Кристаллография* Т.53 №6 (2008) 999-1008.
23. A. Romanenko, V. Valiakhmatov // *Physica C.* V.197 (1992) 201-208.
24. F. Chen, H.S. Koo, S.C. Wu, T.Y. Tseng. *Physica C.* V.197 (1992) 151-156.
25. R. Sato, T. Komatsu, K. Matushita, T. Yamashita. // *Jpn. J. Appl. Phys.* V.28 №11 (1989) L1922-1925.
26. P. Strobel, W. Korczak, J.-L. Hodeau, J.-L. Tholence // *Physica C.* V.161 (1989) 155-156.
27. K. Matsuzaki, A. Inoue, T. Masumoto // *Jpn. J. Appl. Phys.* V.28 №11 (1989) L1967-L1969.
28. H. Sekine, K. Itoh, K. Inoue et al. // *Appl. Phys. Lett.* V.55 №26 (1989) 2772-2774.
29. B.M. Moon, V.N. Korenivski, K.V. Rao, Y.J. Kim // *Mater. Lett.* V.14 (1992) 72-76.
30. I. Farnan, L.W. Lombardo, J.F. Stebbins, A. Kapitulnik // *Physica C.* V.232 (1994) 27-36.

Таблица 2. Методы выращивания монокристаллов Vi-2212

Метод	Плюсы	Минусы	Лит.*
Выращивание в тиглях			
Спонтанная кристаллизация из нестехиометрических расплавов и выращивание на затравках.	При температурах плавления, не превышающих 1000°C , используются алундовые тигли и чашки, реже - платиновые или золотые тигли.	Испарение Vi_2O_3 при нагревании связано с необходимостью использовать крышки из материалов, не взаимодействующих с расплавом, либо обеспечить образование корки на его поверхности.	[1-11] [12,13]
Кристаллизация из щелочных расплавов	Невысокие температуры кристаллизации ($860-820^{\circ}\text{C}$).	В случае K_2CO_3 выращивание ведется только в платиновых тиглях, низкие скорости роста	[14,15]
Метод Чохральского	Высокие скорости роста	Сложное оборудование, многофазные образцы	[16]
Метод Бриджмена	Высокие скорости роста	Сложное оборудование, многофазные образцы	[17]
Бестигельные методы			
Плавление в дуге	Короткое время эксперимента, простое оборудование	Малый размер полученных образцов	[18-20]
Метод плавающей зоны. Модификация метода - выращивание по методу Бриджмена на аппаратуре для плавающей зоны - в трехзонной вертикальной печи	Высокие скорости роста	Негомогенность образца, необходимость отжига в кислороде, сложное оборудование	[21-25] [26]
Метод индукционного гарнисажного плавления	Высокие скорости роста	Негомогенность образцов, необходимость отжига в кислороде, сложное оборудование	[27-30]
Метод пьедестала	Высокие скорости роста	Негомогенность образцов, сложное оборудование	[12]







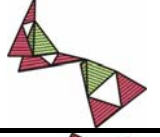




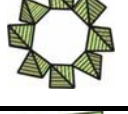

- *1. Н. Подберезская, Р. Клевцова, Л. Глинская и др. // Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук (1990) 94-108.
2. J. Liu, G. Crabtree, L. Rehn et al. // Phys. Lett A. V.127 (1988) 444.
3. L. Schneemeyer, R. van Dover, S. Glarum et al. // Nature. V.332 (1988) 422.
4. А. Буш, В. Сиротинкин, С. Гордеев и др. // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. Т.2 №5 (1989) 71-74.
5. S. Kishida, H. Tokutaka, S. Nakanishi et al. // J. Cryst. Growth. V.99 (1990) 937-941.
6. L. Pierre, J. Schneck, J.C. Tolédano, C. Daguet // Phys. Rev. B. V.41 №1 (1990) 766-768.
7. А. Левин, Ю. Смолин, Ю. Шенелев и др. // Физика твердого тела. Т.35 №8 (1993) 2170-2178.
8. A. Chowdhury, N. Charnley, F. Wondre et al. // J. Cryst. Growth. V.169 (1996) 405-408.
9. H. Faqir, O. Monnereau, T. Bادهche et al. // J. Phys. Chem. Sol. V.58 №5 (1997) 821-827.
10. A. Chowdhury, B. Wanklyn, F. Wondre et al. // Physica C. V.225 (1994) 388-396.
11. J. Ramirez-Castellanos, Y. Matsui, T. Kawashima et al. // Jpn. J. Appl. Phys. V.34 №12A (1995) 1591-1593.
12. K. Oka, T.-S. Han, D.-H. Ha et al. // Physica C. V.215 (1993) 407-410.
13. K. Shigematsu, H. Takei, I. Higashi et al. // J. Cryst. Growth. V.100 (1990) 661.
14. R. Jayavel, P. Murugakoothan, C. Venkateswara Rao et al. // Supercond. Sci. Technol. V.6 (1993) 349-352.
15. В. Осипов, Ю. Носов, В.Гурин и др. // Физика твердого тела. Т.36 №8 (1994) 2451-2455.
16. A. Kurosaka, M. Aoyagi, H. Tominaga et al. // Appl. Phys. Lett. V.55 (1989) 390.
17. M. Ionescu, C. Sorrell, S. Dou, R. Ramer // J. Superconduct. V.7 №1 (1994) 81-85.
18. H. Koo, R.Liu, R. Wang et al. // Jap. J. Appl. Phys. V.28 (1989) 1151.
19. M. Kamino, K. Takahashi, T. Yokoo et al. // Jap. J. Appl. Phys. V.29 (1990) 580.
20. T. Soumura, K. Tsutsui. // Jpn. J. Appl. Phys. V.32 №4B (1993) L580-L582.
21. C. Rao. // Phil. Trans. R. Soc.A. V.336 (1991) 595.
22. R. Cava, R. Vandover, B. Batlogg, E. Rietman. // Phys. Rev. Lett V.58 (1987) 408.
23. G. Gu, K. Takamuku, N. Koshizuka, S. Tanaka. // J. Cryst. Growth. V.137 (1994) 472-478.
24. А. Буш, И. Дубенко, В. Сиротинкин и др. // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. Т.3 №1 (1990) 143-147.
25. J. Emmen, S. Lenczowski, J. Dalderop, V. Brabers. // J. Cryst. Growth. V.118 (1992) 477-482.
26. R. Pandey, M. Hannan, K.K. Raina // J. Cryst. Growth. V.137 (1994) 268-272.
27. А.Штейнберг, В. Радучев, В.Денисевич и др. // Сверхпроводимость: Физика, химия, техника. Т.5 №3 (1992) 522-526.
28. K. Shigematsu, T. Sato, K. Ise et al. // Supercond. Sci. Technol. V.6 (1993) 130-134.
29. D. Prabhakaran, A. Thamizhavel, R. Jayavel, C. Subramanian // J. Cryst. Growth. V.183 (1998) 573-580.
30. G. Gu, Y. Zhao, G.Russell et al. // Phys. Rev. B. V.49 №21 (1994) 15424-15427.

Таблица 3. Типы анионов в структурах безводных боратов

Комбинированные строительные единицы (КСЕ)	Полные радикалы полианионов (ПРП)*
2Δ	(2Δ+1□)+(3Δ)
3Δ	(2Δ+1□)+(3Δ+2□)
1Δ+2□	(2Δ+1□)+(2Δ+1□)+(1□)
2Δ+1□	(2Δ+1□)+(4Δ+1□)
2Δ+2□ (2 типа)	(2Δ+1□)+(4Δ+1□)+(1□)
2Δ+3□	(2Δ+1□)+(4Δ+1□)+(1Δ)+(½□)
2Δ+4□	(2Δ+2□)+(4Δ+1□) (2 типа)
3Δ+2□	(2Δ+2□)+(1Δ)+(1□)
4Δ+1□	(2Δ+2□)+(1Δ+2)+(1Δ)
4Δ+4□	(2Δ+3)+(1□)
6Δ+4□	(3Δ+3□)+(1Δ)
3 □ (2 типа)	(3Δ+2□)+(1Δ+2□)
4 □ (2 типа)	(1Δ)+(6□)
6 □ (4 типа)	
8□	

* Среди ПРП указаны лишь те из них, которые отличаются от ФСЕ и КСЕ

Таблица 4. Структурные единицы в анионах щелочных и щелочно-земельных боратов [252].

Борокислородный радикал	Борат
	(1Δ) изолированные Mg ₅ (BO ₃) ₃ ; Sr ₅ (BO ₃) ₃ Cl; Ln ₂ Sr ₃ (BO ₃) ₄ ; RM ₃ (BO ₃) ₄ ; (K,Rb,Cs)Be ₂ (BO ₃)F ₂ ; (Sr,Ba)Cu ₂ (BO ₃) ₂
	(2Δ) островные Mg ₂ B ₂ O ₅ ; Gd ₂ B ₂ O ₅ ; CaMgB ₂ O ₅
	(3Δ) островные β-BaB ₂ O ₄
	(2Δ+2□) каркасные Li ₂ O · 2B ₂ O ₃
	(2Δ+1□) каркасные Li ₂ O · 3B ₂ O ₃ ; Cs ₂ O · 3B ₂ O ₃ ; CsLiB ₆ O ₁₀
	(2Δ+1□)+(3Δ) каркасные α-Cs ₂ O · 9B ₂ O ₃
	(1Δ+2□)+(4Δ+1□) каркасные BaO · 4B ₂ O ₃
	(4Δ+3□) каркасные γ-Li ₄ B ₇ O ₁₂ Cl
	(1Δ+6□) каркасные α-Mg ₃ B ₇ O ₁₃ Cl
	(7□) каркасные β-Mg ₃ B ₇ O ₁₃ Cl
	(6□) каркасные Zn ₄ (B ₆ O ₁₂)O
	(8□) каркасные CuB ₂ O ₄
	(n□) каркасные γ-LiBO ₂

Δ - , т.е. BO₃³⁻ -треугольник; □ - , или BO₄⁵⁻ -тетраэдр

Таблица 5. Характеристики основных типов исследованных кристаллов со структурой 2212.

Обр. №	Сер.	Химический состав	Параметры решетки (Å)			Ячейка	T_c (К)	Примечания
			a	b	c			
555	А	$\text{Bi}_{2.07}\text{Sr}_{1.87}\text{Ca}_{0.82}\text{Cu}_{1.93}\text{O}_x$	5.421(3)	27.07(2)	30.87(3)	<i>P</i>	85	Оптически изотропен, модуляция вдоль оси <i>b</i>
998	Г	$(\text{Bi}_{1.49}\text{Pb}_{0.52})\text{Sr}_{1.79}\text{Ca}_{0.61}\text{Er}_{0.59}\text{Cu}_{1.94}\text{Al}_{0.01}\text{O}_x$	5.396(11)	5.421(11)	30.50(9)	<i>P</i>	NSC	
1317	Б	$(\text{Bi}_{1.9}\text{Pb}_{0.1})(\text{Sr}_{1.7}\text{Ca}_{0.3})(\text{Ca}_{0.8}\text{Y}_{0.2})\text{Cu}_{2.0}\text{O}_x$	5.401(6)	5.400(2)	30.69(6)	<i>F</i>	82	Оптически изотропен, модуляции нет
1313	Б	$(\text{Bi}_{1.9}\text{Pb}_{0.1})(\text{Sr}_{1.7}\text{Ca}_{0.3})(\text{Ca}_{0.7}\text{Y}_{0.3})\text{Cu}_{2.0}\text{O}_x$	5.403	27.034	30.56	<i>Pnnn</i>	80	
1334	Б	$(\text{Bi}_{2.0}\text{Pb}_{0.1})\text{Sr}_{1.7}\text{Ca}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{Cu}_{1.9}\text{O}_x$	10.8	30.6	29.0	<i>C2/c</i> $\beta=112^\circ$	75	Объемный кристалл
1107	Б	$(\text{Bi}_{2.1}\text{Pb}_{0.1})\text{Sr}_{1.7}\text{Ca}_{1.1}\text{Cu}_{2.0}\text{O}_x$			30.73		82	Модуляция вдоль оси <i>b</i>
1059	А	$\text{Bi}_{2.00}\text{Sr}_{1.56}\text{CaY}_{0.27}\text{Cu}_{2.00}\text{O}_8$	5.403	27.034	30.56	<i>Pnnn</i>	80	
1080	Б	$(\text{Bi}_{1.9}\text{Pb}_{0.1})(\text{Sr}_{1.6}\text{Ca}_{0.4})(\text{Ca}_{0.7}\text{Y}_{0.3})\text{Cu}_{2.0}\text{O}_x$			30.6	<i>P</i>	266,	
		$(\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.1})(\text{Sr}_{1.6}\text{Ca}_{0.4})(\text{Ca}_{0.6}\text{Y}_{0.4})\text{Cu}_{2.0}\text{O}_x$			30.4		249, 204, 136	
1080	Б	-'-	3.826(3)	3.823(4)	15.29(1)	<i>F</i>	43	После дополнительного цикла нагрев-охлаждение
740	В	$(\text{Bi}_{2.0}\text{Pb}_{0.1})\text{Sr}_{1.7}\text{Ca}_{1.0}\text{Cu}_{1.9}\text{O}_x$			$c1=30.8$ $c2=30.6$	<i>P</i>	141, 85	

Таблица 6. Условия экспериментов по выращиванию монокристаллов несоизмерных фаз (IP) и основные характеристики сопутствующих фаз по данным РФА и МРСА.

№	Состав исходного расплава (Bi-Sr-Ca-Cu)	T_{max} , °C	t , ч	v , °C/ч	T_{fin} , °C	Интерпретация дифракционной картины
1187*	1-1-0.9-3(+0.1 Y)	983	-	0.6	794	$(Bi_{1.4}Pb_{0.7})Sr_{2.0}Ca_{0.5}Y_{0.5}Cu_{2.0}O_x + Pb_{20}Sr_{11}(Ca, Y)_{3.5}Cu_9O_x$
1314	2-3-2.85-4 (+0.15Y)	970	-	1.0	832	$CuO + Ca_{0.85}Sr_{0.15}CuO_2 + Bi_2O_3 + SrBi_2O_4$
1317	3.6-3-2.9-4 (+0.4 Pb; 0.1 Y)	980	20	4.0	850	IP 5/7+ $(Sr_{0.45}Ca_{0.55})_2(Bi_{0.18}Cu_{0.82})O_{2.976}$
1366	3.6-4-2.96-6 (+0.4 Pb; 0.04 Y)	1048	-	2.0	887	$CaSrCu_3O_x + Bi_2(Sr_{1.6}Ca_{0.4})CuO_6 + Ca_4Bi_6O_{13}$
1369	3.6-4-2.96-6 (+0.4 Pb; 0.04 In)	1047	-	2.0	883	IP 7/10+ $Bi_2(Sr_{1.6}Ca_{0.4})CuO_6$
1372	(559)	1042	-	1.0	883	IP 7/10 $Bi_2(Sr_{1.6}Ca_{0.4})CuO_6 + CuO$
1377	4-2-4-4	1040	-	4.0	885	$Ca_{1.9}Sr_{0.1}CuO_3 + Bi_2(Sr_{1.6}Ca_{0.4})CuO_6$
1381	3.36-3-3-4 (+0.64 Pb)	1040	-	2.0	880	IP 7/10+ $Bi_2(Sr_{1.6}Ca_{0.4})CuO_6 + (Sr_{0.45}Ca_{0.55})_2(Bi_{0.18}Cu_{0.82})O_{2.976}$
1382	3.36-3-3-4 (+0.64 Pb)	1100		4.0	400	IP 5/7+ $Bi_2(Sr_{1.6}Ca_{0.4})CuO_6 + Cu_2O$
1386	2.01.5-1.5-3	1037		20.0	25	$Bi_2(Bi_{0.15}Sr_{0.85})_2CuO_6 + Ca_4SrBi_6O_{14} + Bi_2O_3 + Sr_3Cu_2Bi_2O_8$
1396	3.2-3-3-6 (+0.8 Cd)	906	10	0.8	856	IP 7/10+ $CuO + Bi_{2.30}Sr_{1.70}CuO_x + Bi_2Sr_7CuO_x$
1403	3-3-3-6 (+1.0 Cd)	907	10	0.8	864	$CuO + Bi_2(Sr_{1.6}Ca_{0.4})CuO_6 + CaSrCu_3O_x$
1405	3-3-3-6 (+1.0 Cd)	921	10	1.5	878	$CuO + Bi_2(Sr_{1.6}Ca_{0.4})CuO_6$
1409	3-3-3-6 (+1.0 Cd)	923	10	0.2	898	$CuO + Bi_2(Sr_{1.6}Ca_{0.4})CuO_6$
1412	3-3-3-6 (+1.0 Cd)	898	-	0.5-1.2		IP 7/10+ $CuO + Bi_{10}Sr_{10}Cu_5O_{29}$
1416	4-3-2.9-6 (+0.1 Y)	922	12	1.0	880	IP 5/7+ $Sr_{9+x}Cu_5Bi_{11-x}O_z + i_2CuO_4$
1417	3-2-1.9-6 (+0.1 Y)	922	-	0.6	881	$CuO + Bi_{2.15}Sr_{1.92}Ca_{0.75}Cu_2O_8 + Bi_2(Sr_{1.6}Ca_{0.4})CuO_6$
1424	3.2-3-3-6 (+0.8 Cd)	861	-	4.0	795	IP 5/7+ $Bi_2(Sr_{1.6}Ca_{0.4})CuO_6 + Bi_{1.95}Sr_{1.84}Ca_{1.23}Cu_{1.88}O_8$
1031*	4-3.2-2.8-4	930	-	4.0	812	IP+Bi-2201
1427*	4-3.2-2.8-4	930	-	4.0	812	IP+(Ca,Sr) ₂ CuO ₃
1435*	4-3-3-4	930	-	4.0	812	IP+Bi-2212
1436	4-3.2-2.8-4	932	-	1.0	804	$Bi_{1.95}Sr_{1.84}Ca_{1.23}Cu_{1.88}O_8 + Bi_2(Sr_{1.6}Ca_{0.4})CuO_6 + Sr_6Bi_2O_9$

*- состав по данным МРСА, - выдержка при фиксированной температуре не производилась.

Таблица 7. Составы монокристаллов $[M_2Cu_2O_3]_m[CuO_2]_n$, выращенных в присутствии растворителя $Bi_2CuO_4 - CuO$.

Обр. №	Ср. радиус М (Å)	Форм. валент. Cu	Химический состав	$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	T_c (K)
<i>$m/n=1/1, Fmmm$</i>							
1031	1.28	2.94	$(Sr_{0.49}Ca_{0.48}Bi_{0.03})_2Cu_{3.38}O_{5.98}$	11.360(4)	12.906(6)	3.9067(8)	87 K
1369	1.28	1.64	$(Ca_{0.96}Sr_{0.99}Bi_{0.05})(Cu_{4.53}Al_{0.17})O_6$	11.393(5)	13.042(5)	3.9137(9)	NSC
<i>$m/n=5/7, F222$</i>							
1317	1.26	2.48	$(Sr_{3.5}Y_{0.1}Ca_{5.9}Al_{0.1}Bi_{0.3}Pb_{0.1})(Cu_{15.1})O_{29}$	11.319(2)	12.763(2)	19.49(1)	80 K
800	1.27	2.31	$(Ca_{4.86}Sr_{4.42}Bi_{0.05})Cu_{17}O_{29}$	11.349(7)	12.896(5)	19.49(3)	84 K
1098	1.28	2.39	$(Ca_{5.84}Sr_{4.02}Bi_{0.14})Cu_{15.84}O_{29}$	11.346(1)	12.809(3)	19.52(1)	82 K
1380	1.26	2.30	$(Ca_{5.03}Sr_{3.48}Bi_{0.31})Cu_{16}O_{29} (5/7)$	-	-	-	80K
1298	1.29	2.29	$(Sr_{6.1}Y_{0.4}Ca_{3.3}Bi_{0.1}Pb_{0.1})Cu_{16.4}O_{29}$	11.346(3)	12.996(3)	19.586(9)	NSC
1366	1.28	2.24	$(Sr_{5.35}Ca_{3.7}Bi_{0.3}Y_{0.21}Al_{0.1})Cu_{17}O_{29} (5/7)$	-	-	-	NSC
1382	1.24	2.39	$(Ca_{5.4}Sr_{2.43}Bi_{0.46})(Cu_{16.57}Al_{0.43})O_{29} (5/7)$	-	-	-	NSC

- нет данных

Таблица 8. Температурно–концентрационные условия экспериментов по твердофазному синтезу и кристаллизации $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$.

№ эксп	Состав шихты (мольные доли)	Температурный режим (Т°С)			Примечание
		Т _{нач.} , скорость нагрева	Т _{макс.} , выдержка	Т _{кон.} , скор. охл.	
1512	$\text{SrCO}_3:\text{CuO}:\text{B}_2\text{O}_3$ =1:2:1	300°С 15°С/ч	950°С 5ч	300°С 3.5°С/ч	Без плавления. Поликристаллическая масса темно-синего цвета. $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ + CuO .
1515	Растворитель $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, наплавлен при 500°С, перемешан 7:1 (мас.доли) с шихтой из 1512	300°С 10°С/ч	880°С 5ч	300°С 3.5°С/ч	Мелкокристаллический агрегат, трудноразделимые фазы $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ + $\text{Sr}_2\text{Cu}(\text{BO}_3)_2$ + CuO .
1527	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2:\text{CuO}:\text{B}_2\text{O}_3$ = 1:2:1	300°С 10°С/ч	860°С 20 суток, без промеж. перетир.	Закалка	Твердофазная реакция, объем шихты уменьшился, цвет материала фиолетовый. $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ + CuO .
1537	Растворитель B_2O_3 , перемешан в соотношении 1:1 (мас.доли) с веществом из 1527.	300°С 10°С/ч	880°С 5ч	300°С 10°С/ч	Слиток темно-синего цвета из трех фаз: CuO , B_2O_3 и в меньшей мере $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$.
1538	Растворитель $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, в соотношении 1:1 (мас.доли) с веществом из 1527.	300°С 10°С/ч	820°С 5ч	300°С 10°С/ч	Слиток темного - серебристого цвета, по центру синий. Выход $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ больше, чем в 1537.
1539	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2:\text{CuO}:\text{B}_2\text{O}_3$ = 1:2:1	300°С 10°С/ч	855°С 10 суток 4 перетир.	Закалка	Порошкообразный $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2, \text{CuO}$ практически отсутствует.
1540	Растворитель $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, перемешан в соотношении 1:1 (мас.доли) с веществом из 1539	300°С 10°С/ч	850°С 5 ч	300°С 0.5°С/ч	Несколько кристаллов $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ размером до 0.2 мм.
1544	Растворитель $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, перемешан в соотношении 1:1.5 (мас.доли) с $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$	300°С 10°С/ч	850°С 20 ч	600°С 0.5°С/ч, далее 10°С/ч	Крупные кристаллы CuO и раскристаллизованный растворитель. На дифрактограмме присутствуют пики $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$.

1550	Растворитель $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, перемешан в соотношении 1:1.2 (мас.доли) с $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$	300°C 10°C/ч	850°C 20 ч	600°C 0.5°C/ч далее 10°C/ч	Массивный слиток, присутствуют мелкие темно-синие иглы и пластинки $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$.
1551	Растворитель $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, перемешан в соотношении 1:1 (мас. доли) с $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$	300°C 10°C/ч	850°C 20 ч	600°C 0.5°C/ч далее 10°C/ч	Кристаллы $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ размером 0.5 - 0.6мм.
1561	Растворитель $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, перемешан в соотношении 1:1.2 (мас.доли) с $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$	300°C 10°C/ч	900°C 20 ч	750°C 0.2°C/ч далее 10°C/ч	Кристаллы $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ размером до 7 мм.
1602	Растворитель $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, перемешан в соотношении 1:1.2 (мас.доли) с $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$	300°C 10°C/ч	910°C 20 ч	750°C 0.4°C/ч далее 10°C/ч	Совершенные кристаллы $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ размером до 5 мм.
1615	Растворитель $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, перемешан в соотношении 1:1.2 (мас.доли) с $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$	300°C 10°C/ч	940°C 20 ч	700°C 0.4°C/ч далее - 10°C/ч	$\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ не зафиксирован. Поверхность расплава покрыта коркой CuO .
1625	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2:\text{CuO}:\text{B}_2\text{O}_3$ = 1:2:1.2	850°C	850°C 20 суток, 2 перетир.	850°C	Керамика $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$.
1627	Растворитель $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, перемешан в соотношении 1:1.2 (мас.доли) с $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$	300°C 10°C/ч	910°C 20 ч	700°C 0.4°C/ч далее 10°C/ч	$\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ не зафиксирован. Поверхность расплава покрыта коркой CuO .

Таблица 9. Результаты рентгенофазового анализа кристаллов SrCu₂(BO₃)₂.

Расчетный спектр			Экспериментальные спектры образцов													
			1625		1567		1561		1559		1551		1540		1538	
hkl	d (Å)	I (%)	d (Å)	I (%)	d (Å)	I (%)	d (Å)	I (%)	d (Å)	I (%)	d (Å)	I (%)	d (Å)	I (%)	d (Å)	I (%)
101	5.346	11	5.339	7	5.356	9	5.345	9	5.286	12	5.367	11	5.286	12	5.356	9
									5.119	2			5.119	2		
			5.057	8					5.064	4			5.065	4		
200	4.497	27	4.492	10	4.497	12	4.498	14	4.451	19	4.518	9	4.452	19	4.497	12
211	3.441	45	3.438	21	3.443	13	3.441	18	3.414	27	3.452	14	3.414	27	3.443	13
002	3.324	33	3.322	53	3.326	81	3.324	44	3.299	60	3.335	69	3.299	60	3.326	81
220	3.180	33	3.172	34	3.179	7	3.179	10	3.154	11	3.185	5	3.154	11	3.180	7
112	2.946	100	2.945	100	2.947	100	2.946	100	2.928	100	2.952	100	2.928	100	2.947	100
310	2.844	17	2.829	61	2.843	13	2.843	20	2.827	20	2.851	13	2.827	20	2.843	13
202	2.673	49	2.674	32	2.673	27	2.674	30	2.657	27	2.678	28	2.657	27	2.674	27
321	2.335	18	2.322	73	2.336	3	2.334	7	2.323	4	2.331	20	2.323	4	2.336	3
					2.298	3	2.297	3	2.287	3			2.287	3	2.298	3
400	2.248	7	2.247	3	2.249	2	2.248	3	2.239	3			2.239	3	2.249	2
312	2.161	13	2.158	26	2.156	11	2.155	13	2.145	16	2.156	13	2.145	16	2.156	11
							2.120	2					2.124	1		
330	2.120	7	2.114	9			2.102	1	2.123	1			2.113	4		
213	1.941	7	1.939	9	1.940	6	1.941	5	1.934	4	1.941	5	1.934	4	1.941	6
402	1.862	61	1.862	61	1.863	24	1.863	23	1.856	24	1.863	23	1.856	24	1.863	24
332	1.787	5	1.784	5			1.786	2					1.759	9		
510	1.764	32	1.763	13	1.764	6	1.764	6	1.759	9	1.763	7	1.715	3	1.764	6

Таблица 10. Температурно-концентрационные условия синтеза кристаллов CuGeO₃.

№ опыта	Состав шихты (мольные доли)	Температурный режим			Результат
		T _{нач.} , скорость нагрева	T _{макс.} , выдержка	T _{конеч.} , скорость охлаждения	
1650 (Fe 0.5%)	GeO ₂ :CuO:FeO _{1.5} = 35: 64.825:0.175	300°C 10°/ч	1104°C 24 ч	300°/ч 1°/ч	Игольчатые и пластинчатые кристаллы сине-зеленого цвета. Размер до 5 мм. Редкие включения непрореагировавшего CuO.
1656 (Fe 1%)	GeO ₂ :CuO:FeO _{1.5} = 35:64.650:0.350	300°C 10°/ч	1100°C 24ч	300°C 1°/ч	Размер кристаллов до 6 мм. Цвет сине-зеленый, равное количество игл и пластинок. Иногда присутствуют включения оксида меди.
1663 (Fe1.5%)	GeO ₂ :CuO:FeO _{1.5} = 35:64.475:0.525	300°C 10°/ч	1102°C 24ч	300°C 1°/ч	Размер кристаллов до 5 мм. Цвет меняется от темно-синего до зеленого. Много темных включений (CuO). Большой частью иглы, иногда пластинки.
1672 (Fe2%)	GeO ₂ :CuO:FeO _{1.5} = 35:64.300:0.700	300°C 10°/ч	1105°C 24ч	1010°C 1°/ч	Размер кристаллов до 2 мм. Цвет зеленоватый. Габитус преимущественно игольчатый.

Таблица 11. Сравнение рентгеновских спектров полученных монокристаллов CuGeO_3 .

Экспериментальные спектры							
Обр. 1650		Обр. 1656		Обр. 1663		Обр. 1672	
d (Å)	I (%)	d (Å)	I (%)	d (Å)	I (%)	d (Å)	I (%)
4.1750	11	4.1750	12	4.1658	7	4.1784	11
3.1778	28	3.1757	40	3.1647	100	3.1647	38
2.5091	16	2.5091	28	2.5036	19	2.5091	21
2.4009	100	2.4011	100	2.4019	20	2.4009	100
1.7025	8	1.7023	12	1.7016	5	1.7029	6
1.6015	5	1.6003	8	1.6011	1	1.6007	16
1.4065	8			1.4051	6	1.4072	10

Таблица 12. Условия кристаллизации КТР.

№ эксп.	Состав шихты, мас. %.	Т°С макс., выдержка	Темп. интервал кристал., Т°С	Скорость охлад., °С/ч.	Длительность эксперимента	Результат, размер кристаллов
1613	1КTiOPO ₄ :2K ₆ P ₄ O ₁₃	1000°С, 30 ч	970 – 940 940 – 900 900 – 870	1 0.5 1	15 суток	Масса голубого цвета, кристаллы розовые прозрачные, 0.2×0.2×0.2 – 4×4×1.5 мм.
1623	1КTiOPO ₄ :2(4K ₆ P ₄ O ₁₃ :K ₂ SO ₄ мол. доли)	1000°С, 30 ч	970 – 940 940 – 900 900 – 870	1 0.5 1	15 суток	Масса синего-голубого цвета, кристаллы белые, есть мутные, есть прозрачные, 0.2×0.2×0.2 – 4×4×1.5 мм.
1624	1КTiOPO ₄ :2(4K ₆ P ₄ O ₁₃ :Li ₂ SO ₄ мол. доли)	1028°С, 40 ч	1028 – 930 930 – 920 920 – 850 850 – 790	3 1 0.5 1	15 суток	Масса голубого цвета, кристаллы белые, есть мутные, есть прозрачные, 2×1×2 – 8×4×8 мм.
1642	1КTiOPO ₄ :2(4K ₆ P ₄ O ₁₃ :Na ₂ SO ₄ мол. доли)	950°С, 50 ч	920 – 895 895 – 890 890 – 830	2.5 1 0.3	20 суток	Масса зелено-голубого цвета, кристаллы бесцветные прозрачные, 2×2×5 – 2×4×5 мм.
1643	1КTiOPO ₄ :2(4K ₆ P ₄ O ₁₃ :K ₂ SO ₄ мол. доли)	950°С, 50 ч	920 – 895 895 – 890 890 – 830	2.5 1 0.3	20 суток	Масса голубоватого цвета, кристаллы бесцветные прозрачные, 2×2×5 – 2×4×4 мм.
1644	1КTiOPO ₄ :2(4K ₆ P ₄ O ₁₃ :Li ₂ SO ₄ мол. доли)	950°С, 50 ч	920 – 895 895 – 890 890 – 830	2,5 1 0.3	20 суток	Масса зелено-голубого цвета, кристаллы желтоватые прозрачные, 2×2×2 – 2×4×7 мм.
1651	1КTiOPO ₄ :2(4K ₆ P ₄ O ₁₃ :Na ₂ SO ₄	950°С, 50 ч	920 – 895 895 – 890 890 – 830	2.5 1 0.3	20 суток	Масса зелено-голубого цвета, кристаллы

	мол. доли)					бесцветные прозрачные, 2×2×5 –2×4×5 мм.
1652	1KTiOPO ₄ :2(4K ₆ P ₄ O ₁₃ :K ₂ SO ₄ мол. доли)	950°С, 50 ч	920 – 895 895 – 890 890 – 830	2.5 1 0.3	20 суток	Масса голубоватого цвета, кристаллы бесцветные прозрачные, 2×2×5 –2×4×4 мм.
1653	1KTiOPO ₄ :2(4K ₆ P ₄ O ₁₃ :Li ₂ SO ₄ мол. доли)	950°С, 50 ч	920 – 895 895 – 890 890 – 830	2.5 1 0.3	20 суток	Масса зелено-голубого цвета, кристаллы желтоватые прозрачные, 2×2×2 –2×4×7 мм, 1 кристалл 4×8×10 мм.
1681	1KTiOPO ₄ :2(8K ₆ P ₄ O ₁₃ :Na ₂ SO ₄ мол. доли)	950°С, 50 ч	920 – 895 895 – 890 890 – 830	2.5 1 0.3	20 суток	Масса голубого цвета, кристаллы желтоватые прозрачные, 2×4×6 мм, 1 кристалл 3×8×14 мм.
1682	1KTiOPO ₄ :2(8K ₆ P ₄ O ₁₃ :K ₂ SO ₄ мол. доли)	950°С, 50 ч	920 – 895 895 – 890 890 – 830	2.5 1 0.3	20 суток	Масса зелено-голубого цвета, кристаллы розово-желтые прозрачные, 1×1×2 –1×2×3 мм.
1683	1KTiOPO ₄ :2(8K ₆ P ₄ O ₁₃ :Li ₂ SO ₄ мол. доли)	950°С, 50 ч	920 – 895 895 – 890 890 – 830	2.5 1 0.3	20 суток	Масса голубого цвета, кристалл бесцветный прозрачный, 4×10×15 мм.
1700	1KTiOPO ₄ :2(6K ₆ P ₄ O ₁₃ :Na ₂ SO ₄ мол. доли)	950°С, 50 ч	920 – 895 895 – 890 890 – 830	2.5 1 0.3	20 суток	Масса голубого цвета, кристаллы розовые прозрачные, 1×2×2 –2×3×6 мм.
1701	1KTiOPO ₄ :2(6K ₆ P ₄ O ₁₃ :K ₂ SO ₄ мол. доли)	950°С, 50 ч	920 – 895 895 – 890 890 – 830	2.5 1 0.3	20 суток	Масса зелено-голубого цвета, кристаллы бесцветные прозрачные, 2×2×3 –3×5×8 мм.

1702	1K ₆ TiOPO ₄ :2(6K ₆ P ₄ O ₁₃ :Li ₂ SO ₄ мол. доли)	950°C, 50 ч	920 – 895 895 – 890 890 – 830	2.5 1 0.3	20 суток	Масса голубого цвета, кристаллы желто- розовые прозрачные, 1×2×2 –2×4×7 мм.
1740 (на затравку)	1K ₆ TiOPO ₄ :2(8K ₆ P ₄ O ₁₃ :Li ₂ SO ₄ мол. доли)	960°C, 45 ч	880-875 875-865 865-820	0.05 0.08 0.08	30 суток	Монокристалл размером 20x10x7 мм, немного удлинен, мутный в центре.
1743 (на затравку)	1K ₆ TiOPO ₄ :2(8K ₆ P ₄ O ₁₃ :Li ₂ SO ₄ мол. доли)	1010°C, 20 ч	880-875 875-865 865-820	0.05 0.08 0.08	30 суток	Несколько монокристаллов размером до 7 мм, находятся один над другим (результат образования «паразитов» на кристаллодержателе).
1753	1K ₆ TiOPO ₄ :2(4K ₆ P ₄ O ₁₃ :Li ₂ SO ₄ мол. доли)	950°C, 50 ч	920 – 895 895 – 890 890 – 830	2.5 1 0.3	20 суток	Масса зелено-голубого цвета, кристаллы желтоватые, прозрачные 2×3×5 –3×6×10 мм.
1754	1K ₆ TiOPO ₄ :2(6K ₆ P ₄ O ₁₃ :Li ₂ SO ₄ мол. доли)	950°C, 50 ч	920 – 895 895 – 890 890 – 830	2.5 1 0.3	20 суток	Масса голубого цвета, кристаллы желтоватые, прозрачные 1×2×2 –3×4×7 мм.
1755	1K ₆ TiOPO ₄ :2(8K ₆ P ₄ O ₁₃ :Li ₂ SO ₄ мол. доли)	950°C, 50 ч	920 – 895 895 – 890 890 – 830	2.5 1 0.3	20 суток	Масса голубого цвета, кристаллы розоватые, прозрачные 1×1×2 мм.
1756	1K ₆ TiOPO ₄ :2(4K ₆ P ₄ O ₁₃ :K ₂ SO ₄ мол. доли)	950°C, 50 ч	920 – 895 895 – 890 890 – 830	2.5 1 0.3	20 суток	Масса голубоватого цвета, кристаллы розоватые, прозрачные, 2×5×9 мм.
1757	1K ₆ TiOPO ₄ :2(6K ₆	950°C,	920 – 895	2.5	20 суток	Масса зелено-

	$P_4O_{13}:K_2SO_4$ мол. доли)*	50 ч	895 – 890 890 – 830	1 0.3		голубого цвета, кристаллы розоватые, мутные, 2×2×4 – 2×3×6 мм.
1758	1KTiOPO ₄ :2(8K ₆ P ₄ O ₁₃ :K ₂ SO ₄ мол. доли)	950°C, 50 ч	920 – 895 895 – 890 890 – 830	2.5 1 0.3	20 суток	Масса зелено-голубого цвета, кристаллы розоватые, прозрачные, 2×2×4 мм.
1759	1KTiOPO ₄ :2(4K ₆ P ₄ O ₁₃ :Na ₂ SO ₄ мол. доли)	950°C, 50 ч	920 – 895 895 – 890 890 – 830	2.5 1 0.3	20 суток	Масса зелено-голубого цвета, 1 кристалл белый, мутный, 5×9×9 мм.
1760	1KTiOPO ₄ :2(6K ₆ P ₄ O ₁₃ :Na ₂ SO ₄ мол. доли)	950°C, 50 ч	920 – 895 895 – 890 890 – 830	2.5 1 0.3	20 суток	Масса голубого цвета, кристаллы розоватые, прозрачные, 2×2×4 – 2×3×6 мм.
1761	1KTiOPO ₄ :2(8K ₆ P ₄ O ₁₃ :Na ₂ SO ₄ мол. доли)	950°C, 50 ч	920 – 895 895 – 890 890 – 830	2.5 1 0.3	20 суток	Масса голубого цвета, кристаллы розоватые, мутные, 1×1×3 – 2×5×6 мм.
1800	1KTiOPO ₄ :2(5K ₆ P ₄ O ₁₃ :Na ₂ SO ₄ мол. доли)	950°C, 50 ч	920 – 895 895 – 890 890 – 830	2.5 1 0.3	20 суток	Масса зелено-голубого цвета, кристаллы белые, мутные, 1×2×2 – 2×3×5 мм.
1801	1KTiOPO ₄ :2(5K ₆ P ₄ O ₁₃ :K ₂ SO ₄ мол. доли)	950°C, 50 ч	920 – 895 895 – 890 890 – 830	2.5 1 0.3	20 суток	Масса зелено-голубого цвета, кристаллы белые, мутные, 1×2×2 – 2×2×5 мм.
1802	1KTiOPO ₄ :2(5K ₆ P ₄ O ₁₃ :Li ₂ SO ₄ мол. доли)	950°C, 50 ч	920 – 895 895 – 890 890 – 830	2.5 1 0.3	20 суток	Масса зелено-голубого цвета, кристаллы белые, мутные, 1×2×3 – 3×3×7 мм.
1806	1KTiOPO ₄ :2(5K ₆ P ₄ O ₁₃ :Na ₂ SO ₄ мол. доли)	950°C, 50 ч	920 – 895 895 – 890 890 – 830	2.5 1 0.3	20 суток	Масса зелено-голубого цвета, кристаллы белые, мутные, 1×2×2 – 2×3×5 мм.

1807	1K ₆ TiOPO ₄ :2(5K ₆ P ₄ O ₁₃ :K ₂ SO ₄ мол. доли)	950°C, 50 ч	920 – 895 895 – 890 890 – 830	2.5 1 0.3	20 суток	Масса зелено-голубого цвета, кристаллы белые, мутные, 1×2×2 – 2×2×5 мм.
1808	1K ₆ TiOPO ₄ :2(5K ₆ P ₄ O ₁₃ :Li ₂ SO ₄ мол. доли)	950°C, 50 ч	920 – 895 895 – 890 890 – 830	2.5 1 0.3	20 суток	Масса зелено-голубого цвета, кристаллы белые, мутные, 1×2×3 – 3×3×7 мм.
1809	1K ₆ TiOPO ₄ :2(7K ₆ P ₄ O ₁₃ :Na ₂ SO ₄ мол. доли)	950°C, 50 ч	920 – 895 895 – 890 890 – 830	2.5 1 0.3	20 суток	Масса зеленоватого цвета, кристаллы коричневатые, мутные 1×1×2 – 1×5×5 мм.
1810	1K ₆ TiOPO ₄ :2(7K ₆ P ₄ O ₁₃ :K ₂ SO ₄ мол. доли)	950°C, 50 ч	920 – 895 895 – 890 890 – 830	2.5 1 0.3	20 суток	Масса зеленоватого цвета, кристаллы розовые, прозрачные, 1×1×1 – 2×2×3 мм.
1811	1K ₆ TiOPO ₄ :2(7K ₆ P ₄ O ₁₃ :Li ₂ SO ₄ мол. доли)	950°C, 50 ч	920 – 895 895 – 890 890 – 830	2.5 1 0.3	20 суток	Масса зеленоватого цвета, кристаллы коричневатые, мутные 1×1×2 – 3×7×8 мм.

Примечание: соотношение K₆TiOPO₄:2(xK₆P₄O₁₃:M₂SO₄ мол. доли), указано в мас.%, а соотношение xK₆P₄O₁₃:1M₂SO₄, где x = 4, 5, 6, 7, 8, M = Li, Na, K в мольных долях.

Таблица 13. Сравнение теоретического и экспериментального спектров РФА для КТР.

ICDD 80 – 8093			Образец 1651		Образец 1682		Образец 1700		Образец 1702	
h k l	d _{теор.} (Å)	I _{теор.}	d _{эксп.} (Å)	I _{эксп.}	d _{эксп.} (Å)	I _{эксп.}	d _{эксп.} (Å)	I _{эксп.}	d _{эксп.} (Å)	I _{эксп.}
2 0 0	6.4095	14	6.40	29	6.40	32	6.42	32	6.40	35
1 1 0	5.7253	22	5.72	21	5.72	17	5.73	22	5.72	21
2 0 1	5.4759	100	5.47	100	5.47	91	5.48	100	5.47	100
0 1 1	5.4759	100								
0 0 2	5.2920	1	-	-	-	-	-	-	-	-
1 1 1	5.0357	1	-	-	-	-	-	-	-	-
2 0 0	4.5284	1	-	-	-	-	-	-	-	-
2 1 1	4.1634	6	4.15	6	4.16	7	4.17	7	4.15	7
2 0 2	4.0808	1	-	-	-	-	-	-	-	-
1 1 2	3.8861	1	-	-	-	-	-	-	-	-
3 1 0	3.5535	8	3.55	14	3.55	11	3.55	10	3.55	10
2 1 2	3.4406	29	3.44	37	3.44	30	3.44	29	3.44	31
3 1 1	3.3687	16	3.36	23	3.36	17	3.37	17	3.37	17
4 0 0	3.2047	1	-	-	-	-	-	-	-	-
0 2 0	3.2047	1								
2 0 3	3.0907	69	3.09	72	3.09	83	3.09	79	3.09	76
0 1 3	3.0907	69								
4 0 1	3.0672	8	3.06	11	3.06	11	3.07	12	3.06	11
1 1 3	3.0035	1	-	-	-	-	-	-	-	-
1 2 1	2.9787	6	2.97	11	2.98	8	2.98	8	2.98	7
3 1 2	2.9501	2	-	-	-	-	-	-	-	-
4 1 0	2.8626	3	2.86	6	2.86	8	2.86	6	-	-
2 2 0	2.8626	3								
4 1 1	2.7659	68	2.76	95	2.76	100	2.76	96	2.76	92
2 2 1	2.7659	68								
4 0 2	2.7379	49	2.74	59	2.73	82	2.74	69	2.74	64
0 2 2	2.7379	49								
1 2 2	2.6775	3	-	-	-	-	-	-	-	-
0 0 4	2.6460	13	2.65	16	2.64	14	2.65	14	2.64	15
3 2 0	2.5611	1	-	-	-	-	-	-	-	-
ICDD 80 – 8093			Образец 1651		Образец 1682		Образец 1700		Образец 1702	
h k l	d _{теор.} (Å)	I _{теор.}	d _{эксп.}	I _{эксп.}	d _{эксп.}	I _{эксп.}	d _{эксп.}	I _{эксп.}	d _{эксп.}	I _{эксп.}

			(Å)		(Å)		(Å)		(Å)	
4 1 2	2.5178	8	2.516	7	2.517	8	2.52	6	2.51	6
2 2 2	2.5178	8								
3 1 3	2.5036	2	-	-	-	-	-	-	-	-
3 2 1	2.4892	1	-	-	-	-	-	-	-	-
2 0 4	2.4457	1	2.431	1	-	-	-	-	-	-
1 1 4	2.4018	3	-	-	2.404	5	-	-	-	-
5 1 0	2.3798	3	2.379	7	2.377	7	2.380	5	2.377	5
4 0 3	2.3721	2	-	-	-	-	-	-	-	-
1 2 3	2.3305	1	2.332	1	-	-	-	-	-	-
5 1 1	2.3219	1	-	-	-	-	-	-	-	-
3 2 2	2.3053	1	-	-	-	-	-	-	-	-
2 1 4	2.2846	1	-	-	-	-	-	-	-	-
4 2 0	2.2642	4	2.264	7	2.264	5	2.265	7	2.264	7
4 1 3	2.2242	5	2.223	7	-	-	2.226	7	2.224	4
2 2 3	2.2242	5							2.220	3
5 1 2	2.1705	7	2.168	14	2.169	9	2.170	7	2.176	8
6 0 0	2.1365	2	-	-	2.136	8	-	-	2.135	6
3 2 4	2.1222	1	-	-	-	-	-	-	-	-
1 3 0	2.1040	7	2.105	9	2.104	10	2.106	8	2.104	8
3 2 3	2.0725	2	-	-	-	-	-	-	-	-
4 0 4	2.0404	19	2.039	15	2.040	14	2.041	21	2.041	11
0 2 4	2.0404	19							2.036	9
2 0 5	2.0096	5	2.011	2	2.009	6	2.010	6	2.011	5
0 1 5	2.0096	5								
6 1 1	1.9903	2	-	-	-	-	-	-	-	-
2 3 1	1.9903	2								
1 1 5	1.9854	2	-	-	-	-	-	-	-	-
6 0 2	1.9811	1	-	-	-	-	-	-	-	-
5 1 3	1.9729	1	-	-	-	-	-	-	-	-
5 2 1	1.9658	2	-	-	-	-	-	-	-	-
1 3 2	1.9552	3	-	-	-	-	-	-	-	-
4 1 4	1.9430	1	-	-	-	-	-	-	-	-
2 2 4	1.9430	1	-	-	-	-	-	-	-	-
ICDD 80 – 8093			Образец 1651		Образец 1682		Образец 1700		Образец 1702	
h k l	d _{теор.} (Å)	I _{теор.}	d _{эксп.} (Å)	I _{эксп.}	d _{эксп.} (Å)	I _{эксп.}	d _{эксп.} (Å)	I _{эксп.}	d _{эксп.} (Å)	I _{эксп.}
2 1 5	1.9176	1	-	-	-	-	-	-	-	-

3 3 0	1.9084	2	1.908	5	-	-	-	-	-	-	
4 2 3	1.9055	2	-	-	-	-	-	-	-	-	
6 1 2	1.8925	3	-	-	-	-	1.892	6	-	-	
2 3 2	1.8903	3	1.890	5	-	-	-	-	-	-	
3 3 1	1.8781	2	-	-	-	-	-	-	-	-	
5 2 2	1.8714	1	-	-	-	-	-	-	-	-	
3 2 4	1.8402	1	-	-	-	-	-	-	-	-	
6 0 3	1.8275	6	-	-	1.827	7	1.827	13	1.827	10	
0 3 3	1.8253	6	1.826	9	-	-	-	-	-	-	
1 3 3	1.8071	1	-	-	-	-	-	-	-	-	
3 3 2	1.7952	1	-	-	-	-	-	-	-	-	
6 2 0	1.7767	3	1.777	6	-	-	1.777	4	1.776	4	
4 3 0	1.7767	3									
5 1 4	1.7694	4	-	-	-	-	-	-	1.769	4	
4 0 5	1.7662	2	-	-	-	-	-	-	-	-	
0 0 6	1.7662	2									
7 1 0	1.7606	2	-	-	-	-	-	-	-	-	
6 1 3	1.7572	4	-	-	1.756	3	-	-	1.756	4	
2 3 3	1.7572	4									
6 2 1	1.7522	4	-	-	-	-	-	-	1.752	12	
4 3 1	1.7522	4									
5 2 3	1.7403	2	-	-	-	-	-	-	-	-	
7 1 1	1.7367	2	-	-	-	-	-	-	-	-	
4 2 4	1.7203	13	1.720	10	1.721	7	1.721	11	-	-	
4 1 5	1.7026	9	1.703	6	1.703	8	1.703	7	1.703	8	
2 2 5	1.7026	9									
1 1 6	1.6858	1	1.699	4	-	-	-	-	-	-	
6 2 2	1.6858	1									
3 3 3	1.6785	3	-	-	-	-	-	-	-	-	
6 0 4	1.6622	1	-	-	-	-	-	-	-	-	
1 3 4	1.6468	1	-	-	-	-	-	-	-	-	
2 1 6	1.6437	1	1.641	5	-	-	-	-	-	-	
ICDD 80 – 8093			Образец 1651			Образец 1682		Образец 1700		Образец 1702	
h k l	$d_{\text{теор.}}(\text{Å})$	$I_{\text{теор.}}$	$d_{\text{эксп.}}(\text{Å})$	$I_{\text{эксп.}}$	$d_{\text{эксп.}}(\text{Å})$	$I_{\text{эксп.}}$	$d_{\text{эксп.}}(\text{Å})$	$I_{\text{эксп.}}$	$d_{\text{эксп.}}(\text{Å})$	$I_{\text{эксп.}}$	
5 3 0	1.6397	5	-	-	1.640	6	1.640	6	-	-	
5 3 1	1.6203	1	-	-	-	-	-	-	-	-	

8 0 0	1.6023	6	1.602	15	1.602	16	1.603	26	1.602	14
0 4 0	1.5997	6	-	-	1.599	9	-	-	-	-
5 2 4	1.5958	3	-	-	-	-	-	-	-	-
6 2 3	1.5860	2	-	-	-	-	-	-	-	-
4 3 3	1.5860	2	-	-	-	-	-	-	-	-
5 1 5	1.5816	2	-	-	-	-	-	-	-	-
7 1 3	1.5753	2	-	-	-	-	-	-	-	-
7 2 1	1.5717	2	-	-	-	-	-	-	-	-
5 3 2	1.5662	1	-	-	-	-	-	-	-	-
2 4 0	1.5521	2	-	-	-	-	-	-	-	-
3 3 4	1.5478	3	1.546	8	1.546	8	-	-	1.547	9
4 0 6	1.5447	7	-	-	-	-	-	-	-	-
0 2 6	1.5447	7	-	-	-	-	-	-	-	-
8 1 1	1.5378	1	-	-	-	-	-	-	-	-
2 4 1	1.5357	2	-	-	-	-	-	-	-	-
1 2 6	1.5336	1	-	-	-	-	-	-	-	-
8 0 2	1.5336	1	-	-	-	-	-	-	-	-
0 4 2	1.5313	1	-	-	-	-	-	-	-	-
1 4 2	1.5205	1	-	-	-	-	-	-	-	-
6 3 0	1.5094	1	-	-	-	-	-	-	-	-
0 3 5	1.5025	1	-	-	-	-	-	-	-	-
2 2 6	1.5025	1	-	-	-	-	-	-	-	-
3 4 0	1.4981	1	-	-	-	-	-	-	-	-
6 3 1	1.4943	1	-	-	-	-	-	-	-	-
1 3 5	1.4922	1	-	-	-	-	-	-	-	-
8 1 2	1.4922	1	-	-	-	-	-	-	-	-
5 3 3	1.4869	1	-	-	-	-	-	-	-	-
3 4 1	1.4834	1	-	-	-	-	-	-	-	-
6 2 4	1.4750	3	1.472	6	-	-	-	-	-	-
4 3 4	1.4750	3	-	-	-	-	-	-	-	-
2 0 7	1.4714	9	1.469	2	1.472	8	1.472	5	1.472	5
ICDD 80 – 8093			Образец 1651		Образец 1682		Образец 1700		Образец 1702	
h k l	$d_{\text{теор.}}(\text{Å})$	$I_{\text{теор.}}$	$d_{\text{эксп.}}(\text{Å})$	$I_{\text{эксп.}}$	$d_{\text{эксп.}}(\text{Å})$	$I_{\text{эксп.}}$	$d_{\text{эксп.}}(\text{Å})$	$I_{\text{эксп.}}$	$d_{\text{эксп.}}(\text{Å})$	$I_{\text{эксп.}}$
0 1 7	1.4714	9								
2 3 5	1.4628	2	-	-	-	-	-	-	-	-
1 1 7	1.4628	2								

8 0 3	1.4589	1	-	-	-	-	-	-	-	-
3 2 6	1.4516	1	-	-	-	-	-	-	-	-
6 3 2	1.4516	1								
7 2 3	1.4491	1	-	-	-	-	-	-	-	-
1 4 3	1.4491	1								
3 4 2	1.4415	1	-	-	-	-	-	-	-	-
8 2 0	1.4327	1	-	-	-	-	-	-	-	-
8 1 3	1.4224	2	-	-	1.423	3	1.423	3	-	-
2 4 3	1.4207	3	-	-	-	-	-	-	-	-
8 2 1	1.4207	3								
3 3 5	1.4171	3	-	-	-	-	1.419	2	-	-
5 1 6	1.4171	3								

Таблица 14. Состав шихты и режим роста кристаллов беспримесных YAB и с добавлением Ga.

№ опыта	Состав бората в исходной шихте	Навеска кристаллизующего вещества, г	Температурный интервал кристаллиз., Т°С	Скорость охлаждения, °С/ч	Длительность эксперимента, сут.	Размер кристаллов, мм
1594	$YAl_3[BO_3]_4$	Y ₂ O ₃ - 0.158 B ₂ O ₃ - 0.493 Al ₂ O ₃ - 0.539	1072 - 1002 1002 - 985 985 - 884 884 - 300	2 0.3 1.2 10	20	2x1x1 – 0.5x0.1x0.1
1570	$Y(Al_{0.95}Ga_{0.05})_3[BO_3]_4$	Y ₂ O ₃ - 0.158 B ₂ O ₃ - 0.493 Al ₂ O ₃ - 0.493 Ga ₂ O ₃ - 0.046	1072 - 1002 1002 - 985 985 - 884 884 - 300	2 0.3 1.2 10	20	8x3x3 – 1x0.5x0.5
1571	$Y(Al_{0.9}Ga_{0.1})_3[BO_3]_4$	Y ₂ O ₃ - 0.158 B ₂ O ₃ - 0.493 Al ₂ O ₃ - 0.448 Ga ₂ O ₃ - 0.091	1072 - 1002 1002 - 985 985 - 884 884 - 300	2 0.3 1.2 10	20	2x1x1 – 1x0.5x0.5
1572	$Y(Al_{0.85}Ga_{0.15})_3[BO_3]_4$	Y ₂ O ₃ - 0.158 B ₂ O ₃ - 0.493 Al ₂ O ₃ - 0.404 Ga ₂ O ₃ - 0.135	1072 - 1002 1002 - 985 985 - 884 884 - 300	2 0.3 1.2 10	20	4x2x2 – 1x0.2x0.2
1588	$Y(Al_{0.8}Ga_{0.2})_3[BO_3]_4$	Y ₂ O ₃ - 0.158 B ₂ O ₃ - 0.493 Al ₂ O ₃ - 0.359 Ga ₂ O ₃ - 0.180	1072 - 1002 1002 - 985 985 - 884 884 - 300	2 0.3 1.2 10	20	2x1x1 – 1x0.5x0.5

1597	$Y(Al_{0.6}Ga_{0.4})_3[BO_3]_4$	Y_2O_3 - 0.158 B_2O_3 - 0.493 Al_2O_3 - 0.269 Ga_2O_3 - 0.192	1072 - 1002 1002 - 985 985 - 884 884 - 300	2 0.3 1.2 10	20	4x2x2 – 1x0.2x0.2
1618	$Y(Al_{0.70}Ga_{0.30})_3[BO_3]_4$	Y_2O_3 - 0.289 B_2O_3 - 0.435 Al_2O_3 - 0.314 Ga_2O_3 - 0.135	1061 - 756 756 - 420	1 5	17	10x3x3
1619	$Y(Al_{0.60}Ga_{0.40})_3[BO_3]_4$	Y_2O_3 - 0.289 B_2O_3 - 0.435 Al_2O_3 - 0.269 Ga_2O_3 - 0.18	1061 - 756 756 - 420	1 5	17	4x2x2 – 1x0.2x0.2
1620	$Y(Al_{0.50}Ga_{0.50})_3[BO_3]_4$	Y_2O_3 - 0.289 B_2O_3 - 0.435 Al_2O_3 - 0.225 Ga_2O_3 - 0.225	1061 - 756 756 - 420	1 5	17	кристаллов нет
1621	$Y(Al_{0.40}Ga_{0.60})_3[BO_3]_4$	Y_2O_3 - 0.289 B_2O_3 - 0.435 Al_2O_3 - 0.180 Ga_2O_3 - 0.269	1061 - 756 756 - 420	1 5	17	кристаллов нет
1622	$Y(Al_{0.30}Ga_{0.70})_3[BO_3]_4$	Y_2O_3 - 0.289 B_2O_3 - 0.435 Al_2O_3 - 0.135 Ga_2O_3 - 0.314	1061 - 756 756 - 420	1 5	17	кристаллов нет

Таблица 15. Состав бората в исходной шихте и условия кристаллизации $Y_{1-y}Nd_y(Al_{1-x}Ga_x)_3(BO_3)_4$

№ эксп.	Состав бората в шихте	Навеска кристаллизуемого вещества, г	Температурный интервал кристаллизации, Т°С	Скорость охлаждения, °С/ч	Длительность эксперимента, сут.	Размер кристаллов, мм
1657	$Y_{0.99}Nd_{0.01}(Al_{0.95}Ga_{0.05})_3[BO_3]_4$	Y ₂ O ₃ – 0.3229 B ₂ O ₃ – 0.4021 Al ₂ O ₃ – 0.4196 Ga ₂ O ₃ – 0.0406 Nd ₂ O ₃ – 0.0049	1015 - 984 984 - 807 807 - 484	1.5 0.9 40	12	1x1x6
1658	$Y_{0.99}Nd_{0.01}(Al_{0.85}Ga_{0.15})_3[BO_3]_4$	Y ₂ O ₃ – 0.3131 B ₂ O ₃ – 0.3899 Al ₂ O ₃ – 0.3641 Ga ₂ O ₃ – 0.1181 Nd ₂ O ₃ – 0.0047	1015 - 984 984 - 807 807 - 484	1.5 0.9 40	12	2x2x2
1659	$Y_{0.95}Nd_{0.05}(Al_{0.95}Ga_{0.05})_3[BO_3]_4$	Y ₂ O ₃ – 0.3082 B ₂ O ₃ – 0.3999 Al ₂ O ₃ – 0.4174 Ga ₂ O ₃ – 0.0404 Nd ₂ O ₃ – 0.0242	1015 - 984 984 - 807 807 - 484	1.5 0.9 40	12	3x3x6
1660	$Y_{0.95}Nd_{0.05}(Al_{0.85}Ga_{0.15})_3[BO_3]_4$	Y ₂ O ₃ – 0.3082 B ₂ O ₃ – 0.3999 Al ₂ O ₃ – 0.3641 Ga ₂ O ₃ – 0.1181 Nd ₂ O ₃ – 0.0242	1015 - 984 984 - 807 807 - 484	1.5 0.9 40	12	3x3x6

Таблица 16. Состав бората в шихте и условия спонтанной кристаллизации иттрий-алюминиевого и гадолиний-алюминиевого боратов с примесью Се и Pr.

№ опыта	Состав бората в шихте	Навеска кристаллизуемого вещества, г	Температурный режим, T°С			Размер кристалла (мм)
			Скорость нагрева	T. макс, °С, выдержка	T _{кон.} , °С, скор. нагр./охл.	
2001	(Y _{0.99} Pr _{0.01})Al ₃ [BO ₃] ₄	Y ₂ O ₃ (0.271), PrO ₂ (0.004) Al ₂ O ₃ (0.539), B ₂ O ₃ (0.941), K ₂ MoO ₄ (2.417), MoO ₃ (2.828)	10 °/ч	T=1120 °С 16 ч	1 °/ч до T=900 °, далее 10 °/ч до T=300 °	3-4
2042	GdAl ₃ [BO ₃] ₄	Gd ₂ O ₃ (0.624), Al ₂ O ₃ (0.773), B ₂ O ₃ (1.346), K ₂ MoO ₄ (3.388), MoO ₃ (4.099)	10 °/ч	T=1135 °С 16 ч	1 °/ч до T=900 °, далее 10 °/ч до T=300 °	4-5
2086	GdAl ₃ [BO ₃] ₄	Gd ₂ O ₃ (0.624), Al ₂ O ₃ (0.773), B ₂ O ₃ (1.346), K ₂ MoO ₄ (3.388), MoO ₃ (4.099)	10 °/ч	T=1037 °С 24 ч	1 °/ч до T=835 °, далее 10 °/ч до T=300 °	до 5
2087	GdAl ₃ [BO ₃] ₄	Gd ₂ O ₃ (1.439), Al ₂ O ₃ (0.549) B ₂ O ₃ (1.113), K ₂ MoO ₄ (3.122) MoO ₃ (3.774)	10 °/ч	T=1037 °С 24 ч	1 °/ч до T=835 °, далее 10 °/ч до T=300 °	до 5
2088	GdAl ₃ [BO ₃] ₄	Gd ₂ O ₃ (1.411), Al ₂ O ₃ (0.517), B ₂ O ₃ (1.092), K ₂ MoO ₄ (3.160), MoO ₃ (3.820)	10 °/ч	T=1037 °С 24 ч	1 °/ч до T=835 °, далее 10 °/ч до T=300 °С	до 5
2105	(Gd _{0.99} Yb _{0.01})Al ₃ [BO ₃] ₄	Gd ₂ O ₃ (1.425), Yb ₂ O ₃ (0.015), Al ₂ O ₃ (0.549), B ₂ O ₃ (1.113) K ₂ MoO ₄ (3.122), MoO ₃ (3.774)	10 °/ч	T=1051 °С 12 ч	1 °/ч до T=888 °, далее 10 °/ч до T=300 °С	3-4
2106	(Gd _{0.872} Yb _{0.12} Er _{0.08})Al ₃ [BO ₃] ₄	Gd ₂ O ₃ (1.255), Yb ₂ O ₃ (0.188), Er ₂ O ₃ (0.0056), Al ₂ O ₃ (0.549) B ₂ O ₃ (1.113), K ₂ MoO ₄ (3.122) MoO ₃ (3.774)	10 °/ч	T=1051 °С 12 ч	1 °/ч до T=888 °, далее 10 °/ч до T=300 °С	3-4
2107	(Gd _{0.785} Yb _{0.2} Er _{0.015})Al ₃ [BO ₃] ₄	Gd ₂ O ₃ (1.129), Yb ₂ O ₃ (0.313) Er ₂ O ₃ (0.021), Al ₂ O ₃ (0.549) B ₂ O ₃ (1.113), K ₂ MoO ₄ (3.122), MoO ₃ (3.774)	10 °/ч	T=1051 °С 12 ч	1 °/ч до T=888 °, далее 10 °/ч до T=300 °С	3-4

Таблица 17. Результаты микрозондового анализа кристаллов (Er,Yb):YAB

N эксперимента	Состав бората в шихте	Состав кристалла	K	
			Er	Yb
1928	$Er_{0.015}Yb_{0.2}Y_{0.785}$			
Кристалл 5				
		$Er_{0.013}Yb_{0.138}Y_{0.849}$	0.87	0.69
		$Er_{0.018}Yb_{0.138}Y_{0.844}$	1.2	0.69
		$Er_{0.016}Yb_{0.149}Y_{0.835}$	1.07	0.75
Кристалл 6				
		$Er_{0.011}Yb_{0.115}Y_{0.874}$	0.73	0.58
		$Er_{0.014}Yb_{0.096}Y_{0.890}$	0.93	0.48
		$Er_{0.014}Yb_{0.104}Y_{0.880}$	0.93	0.52
		$Er_{0.012}Yb_{0.114}Y_{0.874}$	0.8	0.57
Кристалл 7				
		$Er_{0.016}Yb_{0.159}Y_{0.825}$	1.07	0.79
		$Er_{0.020}Yb_{0.139}Y_{0.841}$	1.33	0.69
		$Er_{0.016}Yb_{0.160}Y_{0.823}$	1.07	0.8
1929	$Er_{0.01}Yb_{0.02}Y_{0.97}$			
Кристалл 1				
		$Er_{0.006}Yb_{0.017}Y_{0.977}$	0.6	0.85
		$Er_{0.009}Yb_{0.018}Y_{0.973}$	0.9	0.9
		$Er_{0.005}Yb_{0.015}Y_{0.980}$	0.5	0.75
Кристалл 2				
		$Er_{0.007}Yb_{0.016}Y_{0.977}$	0.7	0.8
		$Er_{0.011}Yb_{0.019}Y_{0.97}$	1.1	0.95
		$Er_{0.009}Yb_{0.019}Y_{0.972}$	0.9	0.95
Кристалл 3				
		$Er_{0.007}Yb_{0.016}Y_{0.977}$	0.7	0.8
		$Er_{0.007}Yb_{0.014}Y_{0.979}$	0.7	0.7
		$Er_{0.006}Yb_{0.014}Y_{0.979}$	0.6	0.7

Таблица 18. Состав кристаллов $(Tm, Y)Al_3(BO_3)_4$

Состав $(Tm, Y)Al_3(BO_3)_4$ в растворе-расплаве	Состав кристалла $(Tm, Y)Al_3(BO_3)_4$	<i>K</i>
$(Tm_{0.05}Y_{0.95})Al_3(BO_3)_4$	$(Tm_{0.048}Y_{0.952})Al_3(BO_3)_4$	0.96
	$(Tm_{0.053}Y_{0.947})Al_3(BO_3)_4$	1.06
	$(Tm_{0.051}Y_{0.949})Al_3(BO_3)_4$	1.02
	$(Tm_{0.049}Y_{0.951})Al_3(BO_3)_4$	0.98
	$(Tm_{0.048}Y_{0.952})Al_3(BO_3)_4$	0.96
	$(Tm_{0.047}Y_{0.953})Al_3(BO_3)_4$	0.94
	$(Tm_{0.055}Y_{0.945})Al_3(BO_3)_4$	1.1
	$(Tm_{0.049}Y_{0.951})Al_3(BO_3)_4$	0.98
	$(Tm_{0.05}Y_{0.95})Al_3(BO_3)_4$	1.0
	$(Tm_{0.05}Y_{0.95})Al_3(BO_3)_4$	1.0
	$(Tm_{0.051}Y_{0.949})Al_3(BO_3)_4$	1.02
	$(Tm_{0.048}Y_{0.952})Al_3(BO_3)_4$	0.98
$(Tm_{0.025}Y_{0.975})Al_3(BO_3)_4$	$(Tm_{0.026}Y_{0.974})Al_3(BO_3)_4$	1.04
	$(Tm_{0.025}Y_{0.975})Al_3(BO_3)_4$	1.0
	$(Tm_{0.026}Y_{0.974})Al_3(BO_3)_4$	1.04
	$(Tm_{0.02}Y_{0.98})Al_3(BO_3)_4$	0.8
	$(Tm_{0.024}Y_{0.976})Al_3(BO_3)_4$	0.96
	$(Tm_{0.024}Y_{0.976})Al_3(BO_3)_4$	0.96
	$(Tm_{0.026}Y_{0.974})Al_3(BO_3)_4$	1.04
	$(Tm_{0.024}Y_{0.976})Al_3(BO_3)_4$	0.96
	$(Tm_{0.02}Y_{0.98})Al_3(BO_3)_4$	0.8
$(Tm_{0.005}Y_{0.995})Al_3(BO_3)_4$	$(Tm_{0.005}Y_{0.995})Al_3(BO_3)_4$	1.0
	$(Tm_{0.006}Y_{0.994})Al_3(BO_3)_4$	1.2
	$(Tm_{0.005}Y_{0.995})Al_3(BO_3)_4$	1.0
	$(Tm_{0.005}Y_{0.995})Al_3(BO_3)_4$	1.0
	$(Tm_{0.004}Y_{0.996})Al_3(BO_3)_4$	0.8
	$(Tm_{0.005}Y_{0.995})Al_3(BO_3)_4$	1.0

Таблица 19. Состав кристаллов $(Pr, Y)Al_3(BO_3)_4$.

Состав $(Pr, Y)Al_3(BO_3)_4$ в растворе-расплаве	Состав кристалла $(Pr, Y)Al_3(BO_3)_4$	K
$(Pr_{0.05}Y_{0.95})Al_3(BO_3)_4$	$(Pr_{0.033}Y_{0.967})Al_3(BO_3)_4$	0.66
	$(Pr_{0.025}Y_{0.975})Al_3(BO_3)_4$	0.5
	$(Pr_{0.044}Y_{0.956})Al_3(BO_3)_4$	0.88
	$(Pr_{0.022}Y_{0.978})Al_3(BO_3)_4$	0.44
	$(Pr_{0.024}Y_{0.976})Al_3(BO_3)_4$	0.48
	$(Pr_{0.026}Y_{0.974})Al_3(BO_3)_4$	0.52
	$(Pr_{0.02}Y_{0.98})Al_3(BO_3)_4$	0.4
$(Pr_{0.025}Y_{0.975})Al_3(BO_3)_4$	$(Pr_{0.02}Y_{0.98})Al_3(BO_3)_4$	0.8
	$(Pr_{0.012}Y_{0.988})Al_3(BO_3)_4$	0.48
	$(Pr_{0.015}Y_{0.985})Al_3(BO_3)_4$	0.6
	$(Pr_{0.013}Y_{0.987})Al_3(BO_3)_4$	0.52
	$(Pr_{0.01}Y_{0.99})Al_3(BO_3)_4$	0.4
	$(Pr_{0.016}Y_{0.984})Al_3(BO_3)_4$	0.64
	$(Pr_{0.01}Y_{0.99})Al_3(BO_3)_4$	0.4
$(Pr_{0.005}Y_{0.995})Al_3(BO_3)_4$	$(Pr_{0.004}Y_{0.996})Al_3(BO_3)_4$	0.8
	$(Pr_{0.003}Y_{0.997})Al_3(BO_3)_4$	0.6
	$(Pr_{0.002}Y_{0.998})Al_3(BO_3)_4$	0.4
	$(Pr_{0.003}Y_{0.997})Al_3(BO_3)_4$	0.6

Таблица 20. Результаты микрозондового анализа кристаллов $(Nd,Y)(Ga,Al)_3(BO_3)_4$.

Состав в $(Nd,Y)(Ga,Al)_3(BO_3)_4$ растворе-расплаве	Состав кристалла	K_{Nd}	K_{Ga}
$(Nd_{0.01}Y_{0.99})(Ga_{0.05}Al_{0.95})_3(BO_3)_4$ опыт 1657	$(Nd_{0.01}Y_{0.99})(Ga_{0.13}Al_{2.87})(BO_3)_4$	1.0	0.86
	$(Nd_{0.004}Y_{0.996})(Ga_{0.15}Al_{2.85})(BO_3)_4$	0.4	1.0
	$(Nd_{0.008}Y_{0.992})(Ga_{0.17}Al_{2.83})(BO_3)_4$	0.8	1.13
	$(Nd_{0.007}Y_{0.993})(Ga_{0.15}Al_{2.85})(BO_3)_4$	0.7	1.0
		$K_{cp}=0.72$	$K_{cp}=0.99$
$(Nd_{0.01}Y_{0.99})(Ga_{0.15}Al_{0.85})_3(BO_3)_4$ опыт 1658	$(Nd_{0.009}Y_{0.991})(Ga_{0.33}Al_{2.77})(BO_3)_4$	0.9	0.73
	$(Nd_{0.005}Y_{0.995})(Ga_{0.30}Al_{2.70})(BO_3)_4$	0.5	0.66
	$(Nd_{0.009}Y_{0.991})(Ga_{0.38}Al_{2.62})(BO_3)_4$	0.9	0.84
	$(Nd_{0.008}Y_{0.992})(Ga_{0.39}Al_{2.61})(BO_3)_4$	0.8	0.86
		$K_{cp}=0.77$	$K_{cp}=0.77$
$(Nd_{0.05}Y_{0.95})(Ga_{0.05}Al_{0.95})_3(BO_3)_4$ опыт 1659	$(Nd_{0.02}Y_{0.98})(Ga_{0.15}Al_{2.85})(BO_3)_4$	0.4	1.0
	$(Nd_{0.05}Y_{0.95})(Ga_{0.13}Al_{2.87})(BO_3)_4$	1.0	0.86
	$(Nd_{0.02}Y_{0.98})(Ga_{0.19}Al_{2.81})(BO_3)_4$	0.4	1.26
	$(Nd_{0.02}Y_{0.98})(Ga_{0.15}Al_{2.85})(BO_3)_4$	0.4	1.0
		$K_{cp}=0.55$	$K_{cp}=1.0$
$(Nd_{0.05}Y_{0.95})(Ga_{0.15}Al_{0.85})_3(BO_3)_4$ опыт 1660	$(Nd_{0.03}Y_{0.97})(Ga_{0.39}Al_{2.61})(BO_3)_4$	0.6	0.86
	$(Nd_{0.05}Y_{0.95})(Ga_{0.33}Al_{2.77})(BO_3)_4$	1.0	0.73
	$(Nd_{0.04}Y_{0.96})(Ga_{0.34}Al_{2.66})(BO_3)_4$	0.8	0.75
	$(Nd_{0.05}Y_{0.95})(Ga_{0.33}Al_{2.77})(BO_3)_4$	1.0	0.73
		$K_{cp}=0.85$	$K_{cp}=0.76$

Таблица 21. Состав шихты при кристаллизации р.з.-хромовых боратов.

№ exper., соотношение бората и растворителя в шихте (в мас. долях)	Состав бората и растворителя	Результат
1853; 1:1	$\text{LaCr}_3(\text{BO}_3)_4$ $\text{K}_2\text{SO}_4 - 3\text{MoO}_3$	$\text{CrVO}_3, \text{LaMoVO}_6$
1854; 1,5:1	$\text{LaCr}_3(\text{BO}_3)_4$ $\text{K}_2\text{SO}_4 - 3\text{MoO}_3$	$\text{LaCr}_3(\text{BO}_3)_4, \text{CrVO}_3$ и LaMoVO_6 .
1855; 2,3:1	$\text{LaCr}_3(\text{BO}_3)_4$ $\text{K}_2\text{SO}_4 - 3\text{MoO}_3$	$\text{LaCr}_3(\text{BO}_3)_4$ и CrVO_3
1952; 1:1	$\text{CeCr}_3(\text{BO}_3)_4$ $\text{K}_2\text{SO}_4 - 3\text{MoO}_3$	CrVO_3 , наросты Cr_2O_3
1965; 1,5:1	$\text{CeCr}_3(\text{BO}_3)_4$ $\text{K}_2\text{SO}_4 - 3\text{MoO}_3$	CrVO_3 , наросты Cr_2O_3
1884; 1:1	$\text{PrCr}_3(\text{BO}_3)_4$ $\text{K}_2\text{SO}_4 - 3\text{MoO}_3$	$\text{PrCr}_3(\text{BO}_3)_4$ с наростами Cr_2O_3 и CrVO_3
1878; 1,5:1	$\text{PrCr}_3(\text{BO}_3)_4$ $\text{K}_2\text{SO}_4 - 3\text{MoO}_3$	$\text{PrCr}_3(\text{BO}_3)_4$ с небольшими наростами Cr_2O_3
1872; 2,3:1	$\text{PrCr}_3(\text{BO}_3)_4$ $\text{K}_2\text{SO}_4 - 3\text{MoO}_3$	$\text{PrCr}_3(\text{BO}_3)_4$ с небольшими наростами Cr_2O_3
1837; 1:1	$\text{NdCr}_3(\text{BO}_3)_4$ $\text{K}_2\text{SO}_4 - 3\text{MoO}_3$	Мелкие кристаллы $\text{NdCr}_3(\text{BO}_3)_4$
1880; 1:1	$\text{SmCr}_3(\text{BO}_3)_4$ $\text{K}_2\text{SO}_4 - 3\text{MoO}_3$	$\text{SmCr}_3(\text{BO}_3)_4$ с небольшими наростами Cr_2O_3
1874; 1,5:1	$\text{SmCr}_3(\text{BO}_3)_4$ $\text{K}_2\text{SO}_4 - 3\text{MoO}_3$	$\text{SmCr}_3(\text{BO}_3)_4$ с небольшими наростами Cr_2O_3
1868; 2,3:1	$\text{SmCr}_3(\text{BO}_3)_4$ $\text{K}_2\text{SO}_4 - 3\text{MoO}_3$	$\text{SmCr}_3(\text{BO}_3)_4$ с мелкими наростами Cr_2O_3
1953; 1:1	$\text{EuCr}_3(\text{BO}_3)_4$ $\text{K}_2\text{SO}_4 - 3\text{MoO}_3$	$\text{EuCr}_3(\text{BO}_3)_4$
1978; 2,3:1	$\text{EuCr}_3(\text{BO}_3)_4$ $\text{K}_2\text{SO}_4 - 3\text{MoO}_3$	$\text{EuCr}_3(\text{BO}_3)_4$ с небольшими наростами Cr_2O_3 .
1881; 1:1	$\text{GdCr}_3(\text{BO}_3)_4$ $\text{K}_2\text{SO}_4 - 3\text{MoO}_3$	$\text{GdCr}_3(\text{BO}_3)_4$ с небольшими наростами Cr_2O_3
1875; 1,5:1	$\text{GdCr}_3(\text{BO}_3)_4$ $\text{K}_2\text{SO}_4 - 3\text{MoO}_3$	$\text{GdCr}_3(\text{BO}_3)_4$ с мелкими наростами Cr_2O_3
1869; 2,3:1	$\text{GdCr}_3(\text{BO}_3)_4$ $\text{K}_2\text{SO}_4 - 3\text{MoO}_3$	Сростки $\text{GdCr}_3(\text{BO}_3)_4$ с наростами Cr_2O_3
1883; 1:1	$\text{TbCr}_3(\text{BO}_3)_4$ $\text{K}_2\text{SO}_4 - 3\text{MoO}_3$	$\text{TbCr}_3(\text{BO}_3)_4$ с наростами Cr_2O_3
1877; 1,5:1	$\text{TbCr}_3(\text{BO}_3)_4$ $\text{K}_2\text{SO}_4 - 3\text{MoO}_3$	$\text{TbCr}_3(\text{BO}_3)_4$ с небольшими наростами Cr_2O_3
1871; 2,3:1	$\text{TbCr}_3(\text{BO}_3)_4$ $\text{K}_2\text{SO}_4 - 3\text{MoO}_3$	$\text{TbCr}_3(\text{BO}_3)_4$ с небольшими наростами Cr_2O_3
1954; 1:1	$\text{DyCr}_3(\text{BO}_3)_4$ $\text{K}_2\text{SO}_4 - 3\text{MoO}_3$	$\text{DyCr}_3(\text{BO}_3)_4$ с наростами Cr_2O_3
1966; 1,5:1	$\text{DyCr}_3(\text{BO}_3)_4$ $\text{K}_2\text{SO}_4 - 3\text{MoO}_3$	$\text{DyCr}_3(\text{BO}_3)_4$ с наростами Cr_2O_3
1975; 2,3:1	$\text{DyCr}_3(\text{BO}_3)_4$ $\text{K}_2\text{SO}_4 - 3\text{MoO}_3$	$\text{DyCr}_3(\text{BO}_3)_4$ с наростами Cr_2O_3 . Неполное плавление.

1955; 1:1	HoCr ₃ (BO ₃) ₄ K ₂ SO ₄ – 3MoO ₃	Кристаллов нет.
1967; 1,5:1	HoCr ₃ (BO ₃) ₄ K ₂ SO ₄ – 3MoO ₃	HoCr ₃ (BO ₃) ₄ , CrBO ₃
1976; 2,3:1	HoCr ₃ (BO ₃) ₄ K ₂ SO ₄ – 3MoO ₃	HoCr ₃ (BO ₃) ₄ , CrBO ₃ . Неполное плавление.
1882; 1:1	ErCr ₃ (BO ₃) ₄ K ₂ SO ₄ – 3MoO ₃	ErCr ₃ (BO ₃) ₄ , CrBO ₃ .
1876; 1,5:1	ErCr ₃ (BO ₃) ₄ K ₂ SO ₄ – 3MoO ₃	ErCr(BO ₃) ₂ с наростами Cr ₂ O ₃
1870; 2,3:1	ErCr ₃ (BO ₃) ₄ K ₂ SO ₄ – 3MoO ₃	ErCr(BO ₃) ₂ с наростами Cr ₂ O ₃
1968; 1:1	YCr ₃ (BO ₃) ₄ K ₂ SO ₄ – 3MoO ₃	Кристаллов нет.
1820; 1:1	LuCr ₃ (BO ₃) ₄ K ₂ SO ₄ – 3MoO ₃	Cr ₂ O ₃ и Lu ₂ O ₃

Таблица 22. Состав шихты для твердых растворов $Nd_xGd_{1-x}Cr_3(BO_3)_4$

№ эксперим.; соотношение бората и растворителя в шихте (в масс. долях)	Состав бората и растворителя в шихте	Результат
1881; 1:1	$GdCr_3(BO_3)_4$ $K_2SO_4 - 3MoO_3$	$GdCr_3(BO_3)_4$ с небольшими наростами Cr_2O_3
1869; 2,3:1	$GdCr_3(BO_3)_4$ $K_2SO_4 - 3MoO_3$	$GdCr_3(BO_3)_4$ с наростами Cr_2O_3
2007	$Nd_{0,1}Gd_{0,9}Cr_3(BO_3)_4$ $K_2SO_4 - 3MoO_3$	Сростки $(Nd,Gd)Cr_3(BO_3)_4$ с наростами $CrBO_3$
1992	$Nd_{0,2}Gd_{0,8}Cr_3(BO_3)_4$ $K_2SO_4 - 3MoO_3$	Cr_2O_3 , $(Nd,Gd)Cr_3(BO_3)_4$
2008	$Nd_{0,3}Gd_{0,7}Cr_3(BO_3)_4$ $K_2SO_4 - 3MoO_3$	Сростки $(Nd,Gd)Cr_3(BO_3)_4$ с наростами $CrBO_3$, несколько отдельных сростков молибдатов
1993	$Nd_{0,4}Gd_{0,6}Cr_3(BO_3)_4$ $K_2SO_4 - 3MoO_3$	$(Nd,Gd)Cr_3(BO_3)_4$, CrO_3 и $CrBO_3$,
2009	$Nd_{0,5}Gd_{0,5}Cr_3(BO_3)_4$ $K_2SO_4 - 3MoO_3$	$(Nd,Gd)Cr_3(BO_3)_4$ с наростами $CrBO_3$
1994	$Nd_{0,6}Gd_{0,4}Cr_3(BO_3)_4$ $K_2SO_4 - 3MoO_3$	$(Nd,Gd)Cr_3(BO_3)_4$ с мелкими наростами Cr_2O_3 и молибдатов
2010	$Nd_{0,7}Gd_{0,3}Cr_3(BO_3)_4$ $K_2SO_4 - 3MoO_3$	$(Nd,Gd)Cr_3(BO_3)_4$ с наростами $CrBO_3$
2021	$Nd_{0,75}Gd_{0,25}Cr_3(BO_3)_4$ $K_2SO_4 - 3MoO_3$	CrO_3 , $CrBO_3$, мало $(Nd,Gd)Cr_3(BO_3)_4$
1995	$Nd_{0,8}Gd_{0,2}Cr_3(BO_3)_4$ $K_2SO_4 - 3MoO_3$	$CrBO_3$, $(Nd,Gd)Cr_3(BO_3)_4$ с. Неполное плавление.
2011	$Nd_{0,9}Gd_{0,1}Cr_3(BO_3)_4$ $K_2SO_4 - 3MoO_3$	$CrBO_3$, $(Nd,Gd)Cr_3(BO_3)_4$ с наростами CrO_3
2022	$Nd_{0,95}Gd_{0,05}Cr_3(BO_3)_4$ $K_2SO_4 - 3MoO_3$	$CrBO_3$, CrO_3
1837	$NdCr_3(BO_3)_4$ $K_2SO_4 - 3MoO_3$	$NdCr_3(BO_3)_4$
2043 (повтор 1837)	$NdCr_3(BO_3)_4$ $K_2SO_4 - 3MoO_3$	Cr_2O_3 и $NdCr_3(BO_3)_4$

Таблица 23. Частоты полос поглощения колебаний BO_3^{3-} (ν , cm^{-1}) в ИК спектрах $\text{Sr}_3(\text{BO}_3)_4$, где $R = \text{Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er}$ (отношение бората в шихте к растворителю в мас. долях 1:1)

Тип колебаний BO_3^{3-}	R					
	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Er
ν_3	1356	1360	1358	1372	1360	1374
	1323	1327	1321	1318	1337	1328
	1200	1206	1202	1206	1215	1214
	1105	1105	1107	1098	1098	1101
ν_1		945			1032(м) 1011(м) 912(м)	1045(м) 959
ν_2	783	781	781	781	781	782
	766 758	764	766	764 754	764	763
ν_4	741	742	741	739	741	742
	720	721	720	718	718	719
	687	691	689	691	694	693
	654	652	652	658	656	657
	619 сл(м)	625 сл(м)		620 сл(м)		
	602 сл	602 сл		600 сл		
T_{Cr}	511	505	498	496	503	493
	473	464	464	469	473	463
	449	453	449	449	449	449

Таблица 24. Частоты полос поглощения колебаний ионов BO_3^{3-} (ν , cm^{-1}) в ИК спектрах $R\text{Cr}_3(\text{BO}_3)_4$, где $R = \text{Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er}$ (отношение бората в шихте к растворителю 2.3:1, в мас. долях).

Тип колебаний BO_3^{3-}	R					
	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho
ν_3	1358	1348		1379	1381	1375
	1325 1283		1325	1319 1281	1325	1321 1279
	1242			1240	1254	1247
	1219 1200	1219	1200	1211 1117	1215	1217
	1101	1107	1111	1101	1111	1101
ν_1		957		1036 1013 939 916	889	
ν_2	779	781	781	781	781	779
	768	766	766		765	772
	758	754		758	756	757
ν_4	743	745	741	745	745	745
	721	720	720	723	718	720
	687	693	691	693	693	693
	654	654	654	654	656	655 сл
	623	625	619 сл	623	627	627
	602			604	602	602
	585	586	585 сл		590	
T_{Cr}	503	505	500	502	505	506
	467	469 449	469 448	475	471	466

Таблица 25. Условия выращивания монокристаллов редкоземельно–алюминиевых боратов на затравку.

№ опыта	Состав бората в исходной шихте	Температура насыщения расплава, °С	Температура окончания выращивания, °С	Длительность эксп., сут.	Примечания
1580	$YAl_3[BO_3]_4$	1027	875	60	
1604	$(Y_{0.9}Yb_{0.1})Al_3[BO_3]_4$	1056	989	40	
1626	$(Y_{0.9}Yb_{0.1})Al_3[BO_3]_4$	1126	1063	40	Шихта после 1583 (чистый ИАБ), в нее добавлено 10% Yb после 1608
1629	$(Y_{0.9}Yb_{0.1})Al_3[BO_3]_4$	995	926	30	После 1604, 1614 (неудачный, кристалл сорвался)
1639	$(Y_{0.9}Yb_{0.1})Al_3[BO_3]_4$	1128	1051	39	
1640	$(Y_{0.85}Yb_{0.15})Al_3[BO_3]_4$	1018	936	62	
1725	$Y(Al_{0.85}Ga_{0.15})_3[BO_3]_4$	1007	944	37	
1736	$(Y_{0.9}Yb_{0.09}Er_{0.01})Al_3[BO_3]_4$	1019	950	33	
1834	$(Y_{0.875}Yb_{0.11}Er_{0.015})Al_3[BO_3]_4$	989	915	51	
1835	$(Y_{0.875}Yb_{0.11}Er_{0.015})Al_3[BO_3]_4$	976	892	59	Шихта после 1830, 1833
1867	$(Y_{0.87}Yb_{0.11}Er_{0.02})Al_3[BO_3]_4$	1003	934	51	
1886	$(Y_{0.87}Yb_{0.11}Er_{0.02})Al_3[BO_3]_4$	1047	975	49	Шихта после 1867
1887	$(Y_{0.87}Yb_{0.11}Er_{0.02})Al_3[BO_3]_4$	1036	953	54	Шихта после 1867, 1886
1907	$YAl_3[BO_3]_4$	1073	1038	41	
1969	$(Y_{0.875}Yb_{0.11}Er_{0.015})Al_3[BO_3]_4$	1045	959	56	
1980	$(Y_{0.875}Yb_{0.11}Er_{0.015})Al_3[BO_3]_4$	1036	959	53	Шихта после 1969
1982	$(Y_{0.86}Yb_{0.12}Er_{0.02})Al_3[BO_3]_4$	1067	985	50	
1990	$(Y_{0.875}Yb_{0.11}Er_{0.015})Al_3[BO_3]_4$	992	915	49	Шихта после 1969, 1980
1994	$(Y_{0.86}Yb_{0.12}Er_{0.02})Al_3[BO_3]_4$	1014	937	41	Шихта после 1982

2004	$(Y_{0.97}Ce_{0.03})Al_3[BO_3]_4$	1057	981	48	
2005	$(Y_{0.99}Ce_{0.01})Al_3[BO_3]_4$	1024	951	50	
2024	$(Y_{0.85}Yb_{0.12}Er_{0.03})Al_3[BO_3]_4$	983	896	52	
2027	$(Y_{0.97}Ce_{0.03})Al_3[BO_3]_4$	1047	965	50	В шихту добавлено 10% Sc после 2004
2028	$(Y_{0.99}Ce_{0.01})Al_3[BO_3]_4$	1016	934	51	В шихту добавлено 10% Ga после 2005
2040	$(Y_{0.99}Ce_{0.01})Al_3[BO_3]_4$	1010	940	52	В шихту добавлено + 10% Ga после 2005, 2028
2041	$(Gd_{0.99}Ce_{0.01})Al_3[BO_3]_4$	1037	948	56	
2048	$(Y_{0.85}Yb_{0.12}Er_{0.03})Al_3[BO_3]_4$	945	845	62	Шихта после 2024, 2039
2054	$(Y_{0.84}Yb_{0.12}Er_{0.04})Al_3[BO_3]_4$	1013	942	48	
2055	$(Gd_{0.99}Ce_{0.01})Al_3[BO_3]_4$	1030	959	48	В шихту добавлено +10% Ga после 2041
2062	$(Y_{0.84}Yb_{0.12}Er_{0.04})Al_3[BO_3]_4$	970	895	52	Шихта после 2054
2074	$(Gd_{0.875}Yb_{0.11}Er_{0.015})Al_3[BO_3]_4$	1010	933	56	
2075	$NdAl_3[BO_3]_4$	1057	1003	52	
2084	$NdAl_3[BO_3]_4$	1050	980	55	Шихта после 2075
2104	$(Gd_{0.875}Yb_{0.11}Er_{0.015})Al_3[BO_3]_4$	964	899	50	(Авария, кристалл остался в расплаве)

Таблица 26. Состав и условия получения стеклокристаллических композитов на основе $YAl_3(BO_3)_4$ и $GdAl_3(BO_3)_4$.

№ эксп.	Состав	Предварительный синтез	Основной синтез	Рез-т
2006	$Y_{1.97}Ce_{0.03}Al_3(BO_3)_4 + 100\%$ -ный избыток H_3BO_3	Реактивы перемешаны и наплавлены в тигель при $1100^\circ C$, скорость $10^\circ/ч$.	$1250^\circ C$ – нагрев в течение 2 ч, выдержка 2ч, часть шихты нагрета до $1300^\circ C$ 4ч	Глазурь
2013	$Y_{1.97}Ce_{0.03}Al_3(BO_3)_4$	Твердофазный синтез, таблетки под прессом до 3 т, $1100^\circ C$ 4 часа, перетерты, снова таблетки, еще раз $1100^\circ C$ 4 часа. Далее добавлено 100 % H_3BO_3 , перетерто, наплавлено в тигель при $1100^\circ C$ скорость $10^\circ/ч$	$1250^\circ C$ – нагрев в течение 2 ч, выдержка 3ч	Глазурь
2014	$Y_{1.97}Ce_{0.03}Al_{2.4}Sc_{0.6}(BO_3)_4$	Твердофазный синтез, таблетки под прессом до 3 т, $1100^\circ C$ 4 часа, перетерты, снова таблетки, еще раз $1100^\circ C$ 4 часа. Далее добавлен 100%-й избыток H_3BO_3 , перетерто, наплавлено в тигель при $1100^\circ C$, скорость $10^\circ/ч$.	$1250^\circ C$ – нагрев в течение 2 ч, выдержка 3.5ч	Стекло
2015	$Y_{1.99}Ce_{0.01}Al_{2.4}Sc_{0.6}(BO_3)_4 + 100\%$ -ный избыток H_3BO_3	Реактивы перемешаны и наплавлены в тигель при $1100^\circ C$, скорость $10^\circ/ч$.	$1250^\circ C$ – нагрев в течение 2 ч, выдержка 4ч	Стекло
2017	$Y_{0.91}Ce_{0.09}Al_{2.4}Sc_{0.6}(BO_3)_4 + 100\%$ -ный избыток H_3BO_3	Реактивы перемешаны и наплавлены в тигель при $1100^\circ C$, скорость $10^\circ/ч$.	$1250^\circ C$ – нагрев в течение 2 ч, выдержка 4ч	Стекло
2018	$Y_{0.97}Pr_{0.03}Al_{2.4}Sc_{0.6}(BO_3)_4 + 100\%$ -ный избыток H_3BO_3	Реактивы перемешаны и наплавлены в тигель при $1100^\circ C$, скорость $10^\circ/ч$.	$1250^\circ C$ – нагрев в течение 2 ч, выдержка 4ч	Стекло
2019	$Y_{0.97}Pr_{0.03}Al_{2.4}Sc_{0.6}(BO_3)_4$	Твердофазный синтез, таблетки под прессом до 3 т, $1100^\circ C$ 4 часа, перетерты, снова таблетки, еще раз $1100^\circ C$	$1250^\circ C$ – нагрев в течение 2 ч, выдержка 4ч	Стекло

		4 часа. Далее добавлено 100 % H_3BO_3 , перетерто, наплавлено в тигель при 1100°C , скорость $10^\circ/\text{ч}$.		
2023	$\text{Y}_{0.91}\text{Pr}_{0.09}\text{Al}_{2.4}\text{Sc}_{0.6}(\text{BO}_3)_4$	Твердофазный синтез, таблетки под прессом до 3 т, 1100°C 4 часа, перетерты, снова таблетки, еще раз 1100°C 4 часа. Далее добавлено 100 % H_3BO_3 , перетерто, наплавлено в тигель при 1100°C , скорость $10^\circ/\text{ч}$.	1250°C – нагрев в течение 2 ч, выдержка 4ч	Стекло
2026	$\text{Y}_{0.91}\text{Pr}_{0.09}\text{Al}_{2.4}\text{Sc}_{0.6}(\text{BO}_3)_4$	Реактивы перемешаны и наплавлены в тигель при 1100°C , скорость $10^\circ/\text{ч}$.	1250°C – нагрев в течение 2 ч, выдержка 4ч	Стекло
2030	$\text{Y}_{1.97}\text{Ce}_{0.03}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4 + 100\%$ -ный избыток H_3BO_3	Реактивы перемешаны и наплавлены в тигель при 1100°C , скорость $10^\circ/\text{ч}$.	1) 1250°C – 1 час 2) 1250°C – 4 часа 3) 1300°C – 4 часа 4) 1350°C – 4 часа	1)Глазурь 2)Глазурь 3)Глазурь 4)Глазурь+стекло
2085	$\text{GdAl}_3(\text{BO}_3)_4$	Реактивы перемешаны и наплавлены в тигель при 1100°C , скорость $10^\circ/\text{ч}$.	1350°C – нагрев в течение 3 ч, выдержка 2ч.	Стекло
2102	$\text{GdAl}_3(\text{BO}_3)_4$	Реактивы перемешаны и наплавлены в тигель при 1100°C , скорость $10^\circ/\text{ч}$.	1) 1250°C - 2) 1300°C 1250°C – выдержка 2ч, вылить не удалось. 1300°C – выдержка 2ч.	1)Глазурь 2)Глазурь

Таблица 27. Структурные особенности и генезис некоторых Cu–содержащих минералов.

Минерал, состав	Структурные особенности	Происхождение
<i>Нульмерные структуры с изолированными CuO₄-квадратами</i>		
Купрориваит Ca[Cu ₂ (Si ₄ O ₁₀)]	CuO ₄ -квадраты соединены с группами из SiO ₄ -тетраэдров	Встречается в ксенолитах (Везувий, Италия)
Бандилит [Cu{B(OH) ₄ }Cl]	Содержит CuO ₄ -квадраты и BO ₄ -тетраэдры	Найден в трещинах выветрелых гидротермально-измененных вулканических породах
Хенмилит Ca ₂ [Cu{B(OH) ₄ } ₂ (OH) ₄]	CuO ₄ -квадрат соединен с двумя BO ₄ -тетраэдрами.	Встречается в скарнированных мраморах.
Копиапит [CuFe ₄ (SO ₄) ₆ (OH) ₂ (H ₂ O) ₂₀]	Изолированные CuO ₄ -квадраты с молекулой H ₂ O на позиции кислорода	В зонах окисления колчеданных месторождений; представлен Mg-, Cu-, Ca-, Fe-, Al-разновидностями.
Вагулинит Pb ₂ [Cu(CrO ₄)(PO ₄)(OH)]	Атомы Cu окружены по квадрату двумя CrO ₄ и двумя PO ₄ -тетраэдрами	Встречается в зонах окисления колчеданных месторождений
Азурит [Cu ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂]	Атом Cu играет одновременно роль кислотного и солеобразующего катиона	Образуется в приповерхностных зонах окисления медносульфидных месторождений
Стрингхамит Ca[Cu(SiO ₄)](H ₂ O)	Медь играет одновременно роль кислотного и солеобразующего катиона	Продукт контактового метаморфизма кварцевомонцитонитовых плутонических пород с вмещающими известняками.
<i>Одномерные ленты из соединенных сторонами Cu-O квадратов</i>		
Эриохальцит [CuCl ₂ (H ₂ O)]	Ленты не декорированы кислотными радикалами	Формируется вокруг фумарол (Везувий, Италия)
Хлороксифит Pb ₃ [CuCl ₂ (OH) ₂ O ₂]	Ленты не декорированы кислотными радикалами	Кристаллизуется по трещинам в доломитовых конгломератах и известняках, связанных с Mn-Fe месторождениями
Боталлакит [Cu ₂ (OH) ₃ Cl]	Ленты не декорированы кислотными радикалами	Образуется в медьсодержащих месторождениях в областях с высокой концентрацией хлора.
Позднякит [Cu ₄ (SO ₄)(OH) ₆ (H ₂ O)]	Декорирование с одной стороны (Cu-O)-ленты тетраэдрами SO ₄ .	Встречается в рудных кварцевых жилах вольфрамовых месторождений
Вроеволфит (крохнит) [Cu ₄ (SO ₄)(OH) ₆ (H ₂ O)]	Декорирование с одной стороны (Cu-O)-ленты тетраэдрами SO ₄	Образуется в зонах окисления медных и свинцовых месторождений
Каледонит [Pb ₅ [Cu ₂ (CO ₃)(SO ₄) ₃ (OH) ₆],	Упрощенная лента декорирована SO ₄ -тетраэдрами	Образуется в зонах окисления медных и свинцовых месторождений
Ктенасит Zn[(Cu,Zn) ₄ (SO ₄) ₂ (OH) ₆](H ₂ O)	Декорированная лента	Найден в свинцовых шлаках измененных под воздействием морской воды

Роубаултит [Cu ₂ (UO ₂) ₃ (CO ₃) ₂ O ₂ (OH) ₂ (H ₂ O) ₄]	Треугольники CO ₃ декорируют ленту	Встречается в зоне окисления медьсодержащих месторождений. урана
Линарит Pb[Cu(SO ₄)(OH) ₂]	Декорированная лента	Образуется в результате окисления сульфидов меди и свинца в слабощелочной среде
Девилин Ca[Cu ₄ (SO ₄) ₂ (OH) ₆](H ₂ O) ₃	Декорированная лента	Встречается в зонах окисления в ассоциации с гипсом, азуритом и малахитом
Серпьерит Ca[Cu ₄ (SO ₄) ₂ (OH) ₆](H ₂ O) ₃	Декорированная лента	Обнаружен в сульфосодержащих жилах в известняках и базальтах
Кампильяит Mn[Cu ₄ (SO ₄) ₂ (OH) ₆](H ₂ O) ₄	Декорированная лента	Встречается в измененных скарных месторождениях
Делорит Cu ₄ (UO ₂)[Mo ₂ O ₈](OH) ₆	Декорированная лента	Развит в зонах окисления урановых и медно-кобальтовых месторождений
Дерриксит Cu ₄ (UO ₂)(SeO ₃) ₂ (OH) ₆	Декорированная лента	Развит в зонах окисления урановых и медно-кобальтовых месторождений
Спанголит [CuAl(SO ₄)(OH) ₁₂ Cl](H ₂ O) ₃	Смешанные (Cu-O)- мотивы с включенным в ленту полиэдром катиона октаэдра Al	Встречается с другими вторичными минералами меди в зонах окисления рудных тел
Халькантит [Cu(SO ₄)(H ₂ O) ₄](H ₂ O)	Смешанные (Cu-O)- мотивы с включенным в ленту кислотного радикала SO ₄ -тетраэдра	Образуется в зонах окисления медно-сульфидных месторождений
Кронхит Na ₂ [Cu(SO ₄) ₂ (H ₂ O)]	Смешанные (Cu-O)- мотивы с включенным в ленту кислотного радикала SO ₄ -тетраэдра	Образуется в зонах окисления медно-сульфидных месторождений
<i>Одномерные цепочки из соединенных сторонами CuO₄ квадратов</i>		
Хальконатронит Na ₂ [Cu(CO ₃) ₂ (H ₂ O) ₃]	Декорированные цепочки	Вторичный минерал в зонах окисления
Пойнтвентит [(Cu,Fe,Zn)(SO ₄)(H ₂ O)]	Декорированные цепочки	Образуется в зонах окисления медно-сульфидных месторождений
Халькоменит [Cu(SeO ₃)(H ₂ O) ₂]	Декорированные цепочки	Продукт окисления первичных селенидов меди
Форнасит Pb ₂ [Cu(CrO ₄)(AsO ₄)(OH)]	Декорированные цепочки	Характерен для зон окисления некоторых гидротермальных рудных месторождений
Хлоросианит K ₂ [Cu(SO ₄)Cl ₂]	Леддерные цепочки, декорированные тетраэдрами SO ₄	Связан с деятельностью фумарол
Осаризаваит Pb[CuAl ₂ (SO ₄)(OH) ₆]	Леддерные цепочки, декорированные тетраэдрами SO ₄	Обнаружен в зонах окисления Cu-содержащих пород
<i>Двумерные смешанные сетки (включают Cu-O-мономеры, димеры, тримеры)</i>		
Миксит Bi[Cu ₆ (AsO ₄) ₃ (OH) ₆ (H ₂ O) ₃]	Мономеры	Образуется в зоне окисления руд висмута
Конихальсит	Мономеры	Вторичный минерал в

$\text{Ca}[\text{Cu}(\text{AsO}_4)(\text{OH})]$		месторождениях меди
Оливенит $[\text{Cu}_2(\text{AsO}_4)(\text{OH})]$	Мономеры	Образуется в зонах окисления мышьяковистых сульфидных месторождениях меди
Папаголит $[\text{CaCuAl}(\text{Si}_2\text{O}_6)(\text{OH})_3]$	Мономеры	Вторичный минерал во включениях гранодиорит – порфировов
Малахит $[\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2]$	Димеры	Характерен для приповерхностных зон окисления меднорудных и полиметаллических гидротермальных месторождений; образуется при гипергенных процессах.
Ниссонит $\text{Cu}_2\text{Mg}_2(\text{PO}_4)(\text{OH})_2 \cdot x(\text{H}_2\text{O})$	Димеры	Встречается в метаморфических породах с малахитом, азуритом, либетенитом и др.
Странскиит $[\text{Zn}_2\text{Cu}(\text{AsO}_4)_2]$	Димеры из двух квадратов с CuO_6 октаэдрами	Развит в зонах окисления рудных месторождений
Долерофанит $[\text{Cu}_2\text{O}(\text{SO}_4)]$	Димеры из цепочек CuO_6 - октаэдров и тетраэдров SO_4	Продукт возгонки при извержении Везувия, образующийся при действии фумарол
Эвчорит $[\text{Cu}_2(\text{AsO}_4)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3]$	Тримеры	Характерен для слюдяных сланцев
Антлерит $[\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4]$	Тримеры	Обнаружен в зонах окисления меднорудных жил
<i>Трехмерные мотивы</i>		
Атакамит $[\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3]$	Псевдокаркас из перекрещивающихся лент	Атакамит-медная руда, состоящая из хлористой меди; крупные кристаллы обнаружены в Австрии (Бурра-Бурра); известны друзы мелких кристаллов из Боливии
Бирюза $[\text{CuAl}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_4]$	Псевдо- каркас из перекрещивающихся лент	Образование связано с гипергенными или низкотемпературными гидротермальными процессами
Хенгелит $[\text{CuFe}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2]$	Медь-кислородные тримеры из сложных лент	Вторичный минерал из некоторых медных месторождений
Чертнерит $\text{Ca}_4(\text{K}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_3\text{Cu}_3(\text{OH})_8[\text{Si}_{12}\text{Al}_{12}\text{O}_{48}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Изолированные трехмерные кластеры	Встречается в богатых кальцием ксенолитах.

Таблица 28. Структурные особенности и происхождение некоторых В–содержащих минералов.

Минерал, состав	Структурные особенности	Происхождение
Ортобораты		
Сассолин H_3BO_3	BO_3 -треугольники соединены в слои из молекул $B(OH)_3$	Продукт деятельности фумарол
Фторгамбергит $Be_2[BO_3]F$	Изолированные В-треугольники.	Встречается в пегматитовых и гидротермальных жилах
Фторфлюоборит (ноцерит) $Mg_3[BO_3]F$	Изолированные BO_3 -треугольники	В жеодах вулканических туфов сильно метаморфизованных известняков
Визерит $Mn_3[BO_3]Cl_3$	Изолированные BO_3 -треугольники	В жилообразных выделениях среди родохрозит-гаусманитовых руд
Котоит $Mg_3[BO_3]_2$	Изолированные BO_3 -треугольники	В магнезиальных скарнах.
Джимбоит $Mn_3[BO_3]_4$	Изолированные BO_3 -треугольники	В магнезиальные скарнахз
Бехиерит $(Ta,Nb)[BO_4]$	Изолированные BO_3 -тетраэдры	В редкометальных пегматитах
Еремеевит $Al_6B_5O_{15}(OH)_3$	Разноориентированные изолированные BO_3 -треугольники	В измененных гранитных породах.
Полибораты		
α - и β -борацит и его изоморфные разновидности	Трехмерная борокислородная сетка из BO_4 - и BO_3 -групп	Развиты в осадочных месторождениях сульфатов и галогенидов
Метабораты		
Кальциборит CaB_2O_4	В зависимости от модификации бор находится в треугольной или тетраэдрической координации, образуя метацепочки.	В скарнированных мраморах
Иохачидолит $CaAlB_3O_7$	Все атомы В находятся в тетраэдрах, которые разделяют между собой большую часть вершин и образуют гофрированные слои состава $[B_3O_7]$	В боросодержащих породах в ассоциации с данбуритом
Пиробораты		
Суанит $Mg_2B_2O_5$	Связанные вершинами изолированные пары BO_3 -треугольников	В магнезиальных скарнах
Мангансуанит $Mn_2B_2O_5$	Связанные вершинами изолированные пары В –треугольников	Встречается в виде жилообразных выделений в родохрозит-гаусманитовых рудах и образует прорастания с баритом
Курчатовит $CaMg[B_2O_5]$	Треугольники объединены общими вершинами в	В везувиан-гранатовых скарнах с интенсивной свабитовой минера-

	изолированные пирогруппы	лизацией
Ортобораты		
Сингалит $MgAlBO_4$	Изоструктурен с оливином - изолированные тетраэдры	Образуется в доломитах подвергшихся контактово- метасоматическим преобразованиям
Людвижит-вонсенит $Mg_2Fe^{3+}O_2[BO_3]_3$ - $Fe_2^{2+}Fe^{3+}O_2[BO_3]_3$	Атомы В находятся в изолированных треугольниках, а у M^{2+} и M^{3+} -катионов - октаэдрическая координация	Встречается в скарновых месторождениях бора
Пинакиолит ортопинакиолит $(Mg,Mn)_2Mn^{3+}[BO_3]O_2$	Каждый элемент гофрированного слоя представляет собой ленту из В-треугольников	В виде прожилков в зернистом доломите вместе с гаусманитом и манганофиллитом
Гулсит $(Sn_{0.225}^{4+}Fe_{0.525}^{3+}Fe_{1.465}^{2+}$ $+Mg_{0.735})[BO_3]O_2$	Бор находится в изолированных треу- гольниках	В магнезиальных скарнах
Варвикит $(Mg,Fe)_3Ti[BO_3]_2O_2$	Основу структуры составляют вытянутые вдоль оси «с» ленты из октаэдров	В доломитовых мраморах
Норденшильдин $CaSn[BO_3]_2O_2$	Изоструктурен доломиту $CaMg(CO_3)_2$	В пегматитовых и гидротермальных жилах
Диметабораты		
Пепроссиит $RAl_2(B_4O_{10})O_{0.5}$	BO_4 -тетраэдры формируют слоистые пакеты	Является вторичным минералом поздних стадий кристаллизации из гидротермальных флюидов
Боросиликаты		
Грандидьерит $(Mg,Fe)Al_3O_2[B_2SiO_7]$	Атомы В и Si соответственно занимают центры изолированных треугольников и тетраэдров	Образуется при сравнительно высоких температурах в пегматитах, кварцевых жилах, иногда в грейзенах, гранитах
Данбурит $Ca[B_2Si_2O_8]$	Трехмерный каркас из SO_4 - и BO_4 -тетраэдров.	В осадочных породах совместно с борацитами и кальцитом
Двойные ортобораты – борокарбонаты		
Годфруаит $Ca_4Mn_3^{3+}O_3(BO_3)_3(CO_3)$	Атомы бора находятся в изолированных треугольниках	В Mn- содержащих рудах

Таблица 29. Структурные особенности купратоборатов.

Структурная категория комплекса (Cu-O)+(B-O)	Стр. ед.	Конфигурация структурной единицы	Формула соединения
Островные	[CuVO ₅] [BO ₃]	Сложный радикал составлен двумя комплексами из CuO ₄ -квадратов и BO ₃ -треугольников	Sr ₂ Cu(BO ₃) ₂
Двумерные	[Cu ₂ B ₂ O ₁₀] [CuVO ₅]	Димеры из CuO ₄ -квадратов и присоединенных к ним вершинами треугольников BO ₃ объединены в плоскость комплексом из CuO ₄ -квадрата и присоединенного к нему стороной BO ₃ -треугольника	Cu ₂ CoO(B ₂ O ₅) Cu ₂ Cd(B ₂ O ₅)O Cu(Cu _{1.63} Zn _{0.37})(B ₂ O ₅)O
	[Cu ₂ B ₂ O ₁₀]	Димеры из 2-х CuO ₄ -квадратов с присоединенными к ним BO ₃ -треугольниками образуют плоскость	SrCu ₂ (BO ₃) ₂
	[Cu ₂ B ₂ O ₁₀] [CuVO ₅] [Cu ₄ O ₁₀] [CuO ₄]	Димеры из 2-х CuO ₄ -квадратов с присоединенными к ним BO ₃ -треугольниками; мономеры из квадрата и треугольника, соединенных стороной, образуют плоскость с дополнительными Cu-единицами в виде четырехмеров и мономеров	Cu ₁₅ (B ₂ O ₅) ₂ (BO ₃) ₆
	[CuO ₂] [BO ₃] +Cu	Плоскости ординарного типа из CuO ₄ -квадратов, соединенных вершинами, чередуются со слоями вертикально расположенных BO ₃ -треугольников, чередующихся с Cu ⁺ в гантелях	YSr ₂ Cu _{2.5} B _{0.5} O ₇

	[CuO ₂] [BO ₃] [CO ₃]	Плоскости ординарного типа из CuO ₄ -квадратов, соединенных вершинами, чередуются со слоями вертикально расположенных BO ₃ - и CO ₃ -треугольников	SrCuO ₂ [(CO ₃) _{0.85} (BO ₃) _{0.15}]
	[CuO ₂] [BO ₃]	Плоскости ординарного типа из CuO ₄ -квадратов, соединенных вершинами, чередуются со слоями вертикально расположенных BO ₃ -треугольников	LaBaCuO ₂ (BO ₃) Nd ₂ Sr ₃ Cu ₃ O ₆ (BO ₃) ₂
Трехмерные	[Cu ₂ B ₂ O ₁₀] [Cu ₃ B ₂ O ₁₂] [CuO ₄]	Плоскости из (Cu,O)-димеров и тримеров с присоединенными к ним BO ₃ -треугольниками соединены в каркас квадратами CuO ₄	Cu ₉ Ti ₂ (B ₂ O ₅) ₂ (BO ₃) ₂ O ₆ Аналогично построен каркас в оливините Cu ₂ (AsO ₄)(OH)
	[CuO ₄] [BO ₄]	Каркас из CuO ₄ -квадратов и BO ₄ -тетраэдров	CuB ₂ O ₄ = (CuO)(B ₂ O ₃)
	[CuO ₄] [BO ₄]	Слои из колец, пересекающиеся в трех плоскостях с образованием каркаса	Борцит Cu ₃ B ₇ O ₁₃ I