На правах рукописи

den

Мальцев Виктор Викторович

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

25.00.05 – минералогия, кристаллография

Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора химических наук

Москва - 2014

Работа выполнена в Федеральном государственном образовательном учреждении профессионального образования Московском государственном высшего университете имени М.В. Ломоносова (геологический факультет, кафедра кристаллографии и кристаллохимии).

Научный консультант:

Леонюк Николай Иванович

доктор химических наук, профессор.

Официальные оппоненты:

Асхабов Асхаб Магомедович

академик РАН, доктор геолого-минералогических наук, профессор, директор Института геологии Коми НЦ УрО РАН (г. Сыктывкар).

Бубнова Римма Сергеевна

доктор химических наук, профессор, заведующая лабораторией структурной химии оксидов Института химии силикатов (г. Санкт-Петербург).

Кузьмичева Галина Михайловна

доктор химических наук, профессор, кафедры физики и химии твердого тела ФБГОУ ВПО Московского государственного университета тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, профессор.

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт экспериментальной минералогии Российской академии наук (ИЭМ РАН).

Защита состоится 10 октября 2014 года в 14 часов 30 минут на заседании диссертационного совета Д 501.002.06 при Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова (119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинские горы, ГЗ МГУ, геологический факультет, аудитория 415).

С диссертацией можно ознакомится в читальном зале отдела диссертаций Фундаментальной библиотеки Московского государственного университета имени M.B. Ломоносова (Москва, Ломоносовский д.27) сайте пр., И на http://geo.web.ru/db/msg.html?mid=1187571

Автореферат разослан июля 2014 года.

Ученый секретарь диссертационного совета Д.Г.-М.Н.

Киселева И.А

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 относительно 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 природных системах, сопоставлении индивидов В основанного на 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.

<u>Основная цель работы</u> – 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.

<u>Объекты исследования</u>: Четырех-, пяти- и шестикомпонентные растворырасплавы на основе купратов, боратов, фосфатов, ванадатов. В семействе купратов и родственных им по кристаллохимическим признакам инконгруэнтно плавящихся соединений основное внимание акцентировалось на медьсодержащих 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 минерала 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.

<u>Защищаемые положения:</u>

- Управляемая кристаллизация (выращивание монокристаллов) из многокомпонентных расплавов купратов с ожидаемым составом и свойствами обеспечивается специально разработанными методическими приемами.
- Прецизионные исследования условий роста ортоборатов структурных прототипов минерала хантита реализовались в получении монокристаллов (Er³⁺,Yb³⁺):*R*Al₃(BO₃)₄ (*R*-Y,Gd), применяемых в высокоэффективных компактных твердотельных лазерах ИК диапазона для медицины и телекоммуникаций.
- 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 (Er³⁺,Yb³⁺):*R*Al₃(BO₃) (*R*-Y,Gd) оптического качества с заданными концентрациями активаторов – Er и Yb.
- Систематически исследованы закономерности кристаллизации, состав, кристаллохимические особенности, морфология и свойства ВТСП типа 123 -YBa₂Cu₃O_{7-y}, 2212 - Bi₂Sr₂CaCu₂O₈, несоразмерных фаз [M₂Cu₂O₃]_m[CuO₂]_n (M - Sr, Ca, m/n=7/10), метагерманата меди CuGeO₃, купратобората SrCu₂(BO₃)₂ и слоистых ванадатов CaV₃O₇ и CaV₄O₉. 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)Al₃(BO₃)₄, (Tm,Y)Al₃(BO₃)₄, (Yb,Y)Al₃(BO₃)₄, (Er,Yb,Y)Al₃(BO₃)₄ (YAB), (Er,Yb,Gd)Al₃(BO₃)₄ (GAB), NdAl₃(BO₃)₄ (NAB), Y(Ga,Al)₃(BO₃)₄, и (Nd,Y)(Ga,Al)₃(BO₃)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.

<u>Практическое значение:</u>

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 в несколько раз выше по сравнению с другими 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 – $(Bi,Pb)_2(Sr,Ca)_2(Ca,Y,Ln)(Cu,Al)_2O_{8+y}$, несоразмерных фаз $[M_2Cu_2O_3]_m[CuO_2]_n$, CuGeO₃, SrCu₂(BO₃)₂ и CaV₃O₇ и CaV₄O₉ 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 позволили модернизировать экспериментальную базу лаборатории кристаллографии и роста кристаллов кафедры кристаллографии и кристаллохимии МГУ.

Материалы диссертации используются в многосеместровых учебных курсах «Рост и морфология кристаллов», «Рост кристаллов: основы теории и методы» и «Рост кристаллов: малоразмерные монокристалличекие материалы» для студентов кафедры кристаллографии и кристаллохимии геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, а также 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 кристаллизации продолжительностью каждого высокотемпературной по 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 раствороврасплавов монокристаллов р.з.-алюминиевых боратов оптического качества для лазерных экспериментов. Использовались современные приемы характеризации кристаллических фаз, такие как оптическая и электронная микроскопия. рентгенофазовый, микрозондовый анализ и др. Предлагаемые методы и подходы по техническому обеспечению соответствуют современному мировому уровню экспериментальных исследований вещества.

<u>Апробация работы.</u> 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: HKPK-2002 (Москва), HKPK-2006(Москва), HKPK-2010(Москва); 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, USA, 2003); ACCGE-14, (Seattle, Washington, USA, 2002); ACCGE-13 (Vermont, USA, 2001); ACCGE-12 (Vail, Colorado, USA, 2000); ACCGE-11 (Tucson, Arizona, USA, 1999); Mеждународные 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).

<u>Публикации.</u> Результаты исследований, представленных в диссертации, отражены в 98 полноформатных статьях, опубликованных в рецерзируемых 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.

<u>Структура и объем диссертации.</u> 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.

<u>Исследования выполнены</u> 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» (№ госрегистрации - 01.960.0 09513);

2001-2005 гг. - «Исследование процессов кристаллообразования и разработка новых методик синтеза и выращивания монокристаллов из растворов и расплавов» (№ госрегистрации - 01.200.1 13413);

2006-2010 гг. - «Кристаллогенезис в многокомпонентных системах» (№ госрегистрации - 0120.0600033);

2011-н/вр. - «Кристаллогенезис в высокотемпературных растворах и расплавах» (№ госрегистрации – 0120115836).

<u>Личный вклад соискателя.</u> 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. Франция. Ряд данных по характеризации кристаллов получено Нант. 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 Шаньдуньского университета, Цзинань, KHP, Институтом физики полупроводников, Вильнюс, Литва, Институтом физики Польской национальной академии наук, Варшава, Польша.

Благодарности. Автор выражает благодарность доктору химических наук, профессору Николаю Ивановичу Леонюку за многочисленные научные консультации и практические советы при выполнении и написании работы, инженеру Жиляевой 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 и Г. 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.

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» - № ΓΗΤΠ ΡΦ 211/3.1-2001; «Университеты России» - № 5451 (1997-02); «Сверхпроводимость», № 94/034 (1994-97); NTAS - №№ 97-0515 и 97-1371; CRDF -№RUC2-2627-MO-04; ISF - №NCA000/NCA300; «Соросовский студент» (1995,1996); аспирант» (1996, 1997, 1998). Работы «Соросовский по выращиванию монокристаллов ВТСП отмечены премиями Европейской академии для молодых (1998) и Международного Союза Кристаллографов ученых для молодых исследователей «За значительные достижения в области роста кристаллов» (1998). Исследования по кристаллам (Er³⁺, Yb³⁺):YAl₃(BO₃)₄ удостоены Международной организацией роста кристаллов (IOCG) Премии Шибера «За выдающиеся публикации молодых ученых в области роста кристаллов» (2010).

СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обосновывается актуальность темы, формулируются цели и выносимые на защиту положения диссертационной работы, отражена научная новизна, практическая значимость, достоверность результатов и личный вклад соискателя.

Глава 1. КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ БОРАТЫ, КУПРАТЫ И ДРУГИЕ МАТЕРИАЛЫ С ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ

В первой главе проанализированы литературные данные о современном состоянии исследований по выращиванию и изучению кристаллов купратов, боратов и родственных им соединений.

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

Расплавы боратов содержат структурные фрагменты, типичные для кристаллизующихся из них твердых фаз. У безводных представителей широко распространены изоструктурные ряды и изоморфизм катионом и анионов. Для них

характерно в большинстве случаев инконгруэнтное плавление, что предопределяет их раствор-расплавную кристаллизацию.

Кристаллические вещества – SrCu₂(BO₃)₂, CaV₄O₉ и CuGeO₃, соединения с уникальными магнитными свойствами, а также титанил-фосфат калия KTiOPO₄ (KTP), обладающий высокой нелинейно-оптической эффективностью, могут также могут быть получены из растворов в расплавах. При этом тип расплава-растворителя будет влиять на совершенство получаемых кристаллов.

Глава 2. ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И ИНСТРУМЕНТАЛЬНАЯ БАЗА

Выращивание монокристаллов ВТСП осуществлялась с использованием алундовых тиглей в электропечах с отрицательным температурным перепадом - до 50°С между дном тигля и поверхностью расплава.

Монокристаллы типа **123** с частичным замещением позиций иттрия на Са и Ln и позиций меди на Al, Fe, Zn выращивались из расплава базового состава, содержащего Y₂O₃, BaCO₃ и CuO в соотношении 3:25:72 моль.%. Исходная шихта помещалась в алундовый или циркониевый тигель, нагревалась до 1050-1100°C и охлаждалась до комнатной температуры со скоростью 4°/ч.

В случае висмутсодержащих фаз 2212, при охлаждении тигля на поверхности расплава формировалась корка из (Ca,Sr)-алюмината, предотвращающая испарение расплава, на дне осаждались кристаллы несверхпроводящей 2212-фазы. обогащенной иттрием. Сверхпроводящие же кристаллы 2212 росли в верхней, обедненной иттрием, части расплава. На рисунках 1а - 1г 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°С через отверстие в корке остаточный расплав сливался, освобождая в верхней части тигля монокристаллы, не срастающиеся с побочными фазами, в том числе и с изоструктурной ему несверхпроводящей фазой 2212. Эта процедура позволила получить сверхпроводящие пластинчатые кристаллы размером 4х6 мм², пригодные для дальнейших исследований.

Кристаллы **несоразмерной фазы** $[M_2Cu_2O_3]_m[CuO_2]_n$ (*M* - Sr, Ca, *RE*) выращивались из раствора в расплаве Bi₂CuO₄-CuO. Варьирование температурного режима в процессе охлаждения позволяло контролировать формирование α - и β -модификаций, избегая возможного структурного перехода при 960°C [2]. При этом предотвращалась и возможная сокристаллизация фаз Bi-2212 и Bi-2201, что существенно затрудняло бы отбор кристаллов несоразмерной фазы после окончания эксперимента.

Лля воспроизводимого получения монокристаллов α-модификации несоразмерной предложен способ выращивания «частично» фазы ИХ ИЗ расплавленной шихты, названный «методом расплавленного пояса», который по своей сути близок к известному способу «холодного тигля», или «гарнисажа» (рис.2а). Отрицательный температурный градиент в печи поддерживался таким образом, что плавление шихты происходило только в средней части у стенок тигля, а в остальном его объеме из исходной шихты выплавлялся лишь растворитель, который поступал в горячую зону вблизи дна (рис.26). В результате, монокристаллы несоразмерной фазы растут в относительно «холодных» условиях. Основная задача - не допустить подплавления срединного столбика шихты и обрушения верхней

корки (рис.2в). Иначе, стержень разрушается, и кристаллы попадают в расплав (рис.2г). В этом случае после закалки на них наблюдается пленка состава 2212.







Рис.2. 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 растворрасплав.

Во всех экспериментах по кристаллизации редкоземельных ортоборатов *RM*(BO₃)₄ (*R* - р.з.э., *M* - Al, Cr, Ga) основой растворителя служил тримолибдат калия K₂Mo₃O₁₀, который обычно синтезировался по схеме:

$$K_2MoO_4 + 2MoO_3 = K_2Mo_3O_{10}$$
.

 K_2MoO_4 в свою очередь получали обезвоживанием $K_2MoO_4x10H_2O$ при 500°C в течение 24 часов, а MoO_3 - прокаливанием H_2MoO_4 при той же температуре.

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

Методика приготовления шихты при выращивании монокристаллов на затравках была аналогичной. В печи устанавливалась температура, на 2-3°С

превышающая уточненную точку насыщения раствора-расплава (рис.3), которая для большинства составов шихты обычно находилась в пределах 1080-1050°С. Потом в верхнюю, перегретую на 3-4°С по отношению к зеркалу раствора-расплава, зону печи (около 1 см над ним), через кварцевую трубку вводилась затравка 0.03—0.04 г, т.е. размером до 2 мм.



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

Процесс выращивания продолжался 30-40 суток. В течение этого времени скорость охлаждения увеличивалась с 0.08°С/ч до 0.12°С/ч в интервале 50-60°С, с учетом экспериментальных данных по растворимости и кинетике кристаллизации. Размер полученных кристаллов достигал 20х15х15мм.

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°С, перетирались, снова прессовались И вновь подвергались высокотемпературному прокаливанию (промежуточное измельчение гарантировало наиболее полное прохожление твердофазной реакции). Затем синтезированной шихте добавлялся К стеклообразующий компонент (оксид бора), в присутствии которого она наплавлялась в платиновую чашку специальной формы емкостью 10 мл. Рt-чашка устанавливалась в высокотемпературную печь, где нагревалась и выдерживалась в течение нескольких часов до полной гомогенизации расплава (рис.4а).





Рис.4. Процедура получения стеклокристаллических композитов. а – платиновая чашка внутри печи на керамической платформе; б – застекловывание расплава.

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.46).

Раствор-расплавная кристаллизация инконгруэнтно плавящегося стронциевого купратобората SrCu₂(BO₃)₂ проводилась с предварительным твердофазным синтезом кристаллообразующего компонента при 850°С в течение десяти - двадцати суток с промежуточной гомогенизацией. При выращивании кристаллов к полученному в результате твердофазных реакций SrCu₂(BO₃)₂ добавлялся соответствующий флюс-растворитель и шихта нагревалась до 900-950°С по 10°С/час от 5 до 24 часов, после чего раствор-расплав охлаждался до 500-600°С.

Кристаллы метагерманата меди CuGeO3 выращивались в печи с омическим нагревом и вертикально расположенным нагревателем Необходимые для опыта компоненты помещались в средний контейнер конструкции, представленной на В центре дна этого контейнера - платиновой чашки - предусмотрено рис.5. отверстие диаметром около 1 мм, через которое при плавлении шихты расплав просачивался в нижнюю Pt-чашку, где происходила его кристаллизация за счет температурного градиента. Верхняя чашка предохраняла шихту от возможных загрязнений при заполнении кристаллизационной камеры шамотом. Температурный режим опыта выбирался в соответствии с составом исходной шихты и целью эксперимента. Кристаллизуемое соединение могло содержать медь в разных валентных состояниях, что неизбежно приводило бы к изменению его структуры и свойств. Поэтому наиболее оправданной оказалась кристаллизация метагерманата меди из нестехиометрического расплава с избытком меди. В нашем случае исходная шихта нагревалась до температуры, не превышающей 1100°С, выдерживалась при определенное время и далее охлаждалась с небольшой скоростью. ней Монокристаллы отделялись от остаточного расплава механическим способом.



Рис.5. Конструкция из 3-х платиновых чашек для экспериментов по кристаллизации CuGeO3 (1-исходная шихта, 2 – растущие кристаллы метагерманата меди).

Кристаллизация кальциевых ванадатов системе $CaO-V_2O_3-VO_2-V_2O_5$ осуществлялась в специально сконструированной для этих целей установке, обеспечивающей поток газа необходимого состава. 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 $\pm 0.5^{\circ}$ C, а также программировать температурные режимы.

Газовая система, принципиальная схема которой показана на рис.6, собрана из медных труб с соответствующим оборудованием, обеспечивающими управление подачей газа в кристаллизационную камеру.



Для предварительной откачки воздуха из рабочей камеры использовался вакуумный пластинчато-роторный насос НВР-4.5Д. Необходимые газы подавались в печь через дозаторы. В ходе экспериментов использовались промышленной очистки азот, кислород, аргон (высокочистый) и калиброванная смесь аргон-водород в соотношении 95/5 (в объемных %). При синтезе керамических образцов и кристаллов в качестве основного реагента был выбран оксид ванадия (5+) V₂O₅ (99.6%). V₂O₃ приготавливался из V2O5 обычным путем, т.е. 24-часовым прокаливанием в атмосфере водорода при 900°С. В отличие от традиционного синтеза в запаянной ампуле, VO₂ получался из порошка V₂O₃ при 900°C и парциальном давлении кислорода 2x10⁻⁵ атм. в течение нескольких часов. Оптимальный температурный диапазон синтеза монокристаллических образцов составлял 750-820°С. Размер кристаллов напрямую зависел от времени эксперимента и находился в интервале от 1 до 8 мм при продолжительности опыта от 3 до 20 суток. По окончании цикла выращивания полученные кристаллы отделялись механически от застывшей массы, остатки которой сначала растворялись в кипящей дистиллированной воде, а затем кристаллы помещались в ацетон и подвергались очистке ультразвуком.

Выращивание кристаллов титанил-фосфата калия (КТР) КТіОРО₄ на затравках проводилось в платиновых тиглях. Тигель закрывался кварцевой крышкой с трубкой в центре. Тем самым предотвращалось попадание загрязнений в расплав и одновременно обеспечивался доступ к расплаву через эту трубку. Температура начала кристаллизации определялась методом пробных затравок, т.е. путем погружения в расплав на фиксированное время небольших кристаллов. Затравочные кристаллы КТР, полученные в предшествующих экспериментах по спонтанной проволокой кристаллизации, крепились платиновой керамическому К устанавливался устройство кристаллодержателю, который на вращениявытягивания МВВК-6. Затравка погружалась в расплав на глубину 10 - 15 мм и кристаллодержатель с затравкой в течение всего цикла выращивания вращался со скоростью 2 об/мин. Элементы примеси - V, Cr, Ni, Co, Cu, Mo, Ba, Ce, Er, W вводились в виде оксидов (до 2 мас.% от состава растворителя).

Глава З. *КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ КУПРАТОВ ИЗ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ*

Выращивание монокристаллов 123

Один из примеров выращенных монокристаллов типа **123**, размер которых в отдельных случаях превышал 10 мм, представлен на рис.7.

В отличие от керамических образцов 123, монокристаллы с этим структурным типом редко являются стехиометричными. В них, как правило, полностью заселена лишь позиция Ва, в остальных же - так или иначе, присутствуют вакансии. Мы обеспечивали дефицит катионной подрешетки за счет Си-позиций d_{Cu} как $d_{Cu} = 1 - C(Cu)/[C(Y(Ln))+C(Ba)]$, где C(i) соответствует позиции того или иного катиона.

Величина d_{Cu} варьирует в диапазоне от 0% до 5.5% и зависит от состава кристалла. На рис.8 выделено 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 стехиометрическому, 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 [3].



Рис. 7. Пластинчатые кристаллы Y-123, образовавшиеся на поверхности расплава.

Выращивание монокристаллов 2212



Рис.8. Корреляция между температурой сверхпроводящего перехода и дефицитом Си-позиций *d*_{Cu} в кристаллах Y-123.

При охлаждении от 1000°С расплава $BiO_{1.5}$ -SrO-CaO-CuO, содержащего более 70 мол.% CuO, основными стабильными фазами являются куприт Cu₂O и тенорит CuO₂. 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})O₃ (рис.9а). 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)O₃.

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°/ч. При этом в ростовых камерах должны соблюдаться радиальный и обратный вертикальный градиенты около 10°С/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)₂CuO₃. 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 температурноконцентрационные условия позволили выращивать монокристаллы 2212 с характерным размером 5x5x0.05 мм и максимальным 10x10x0.05 мм.

Одной из особенностей кристаллизации фазы 2212, прежде всего из расплавов с примесью оксида р.з.э., является образование клинообразных сростков (рис.9б). Послойное отделение пластинок от "клина" (рис.9в) 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.1) 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.9. Монокристаллы в системеВіО_{1.5}-SrO-CaO-CuO. (a)- (Ca_{0.5}Sr_{0.5})(Cu_{0.75}Bi_{0.25})O₃; (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 1.

1000000000000000000000000000000000000

-			
	Pby	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.10). Расплав слабо смачивает поверхность кристаллов, поэтому отделение их от тигля, к которому они прикреплены только торцами, не вызывало затруднений. Декантация расплава при 820-800°С позволяла получить кристаллы 2212 с размером поверхности 4х6 мм для исследования физических свойств. На рисунке 10 хорошо просматривается полость с кристаллами 2212, образовавшаяся при 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 раскристаллизованого расплава состава 4334 с 10%Pb и 30%Y. Согласно

РФА, он состоял из двух несверхпроводящих фаз с большим содержанием иттрия: 1) $(Bi_{1.9}Pb_{0.1})(Sr_{1.9}Y_{0.1})(Y_{0.6}Ca_{0.4})Cu_{2.0}O_x$ (*c*=30.2 Å) и 2) $Bi_{1.9}Pb_{0.1})Sr_{2.0}(Y_{0.5}Ca_{0.5})Cu_{2.0}O_x$ (*c*=30.4 Å), которые плавятся, соответственно, при 850 и 950°C (рис.11). Следовательно, если бы расплав был декантирован при T_{dec} =900°C, то из его остатка при 850°C раскристаллизовалась бы фаза с параметром *c*=30.2 Å. Из данных ДТА и РФА следует, что фазы Bi-2212 плавятся инконгруэнтно, при охлаждении расплава они кристаллизуются при 900 и 720°C.





Рис.10. Кристаллы 2212 в полости после декантации расплава.

Рис.11. Данные ДТА образца Ві-2212 из двух изоструктурных фаз.

При охлаждении расплава на дне тигля образовались кристаллы 2212 с высоким содержанием иттрия. Сверхпроводящие монокристаллы $(Bi_{1.9}Pb_{0.1})(Sr_{1.6}Ca_{0.4})(Y_{0.3}Ca_{0.7})Cu_{2.0}O_x$ (*c*=30.6 Å, *T_c*=80 K), т.е. 2212 формировались в верхней, обедненной иттрием части расплава. На рис.12а показан кристалл (Ca, Sr)-алюмината, а рядом (рис.12б) - фаза Bi-2212 в виде удлиненных пластин.



Рис.12. Монокристаллы 2212 на поверхности Са-алюмината. а - (Ca,Sr)-алюминат, б – пластинчатые монокристаллы 2212.

Согласно РФА и МРСА, фазы типа Bi-2212 образуют 4 серии (А, Б, В и Г) твердых растворов (рис.13, табл.2). С привлечением результатов РСА [4] и анализа спектров комбинационного рассеяния [5] зафиксировано около 20 стабильных изоструктурных фаз, отличающихся друг от друга химическим составом и параметрами элементарных ячеек. Наиболее типичные из них изучались методами

оптической гониометрии, электронной микроскопии и спектроскопической элипсометрии.



Таблица 2. Концентрационные отношения кристаллообразующих элементов в фазах Bi-2212 монокристаллов для серий А-Г.

Концентрационные	А	Б	В	Г
р.з.э./(р.з.э+Са)	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.14).



Рис.14. Температурные зависимости сопротивления для полученных монокристаллов.

Раствор-расплавная кристаллизация, структурные особенности и свойства несоразмерных фаз

Для получения монокристаллов несоразмерных фаз (IP) использовался метод охлаждения раствора кристаллообразующих оксидов в расплаве Bi_2CuO_4 -CuO, что позволяло варьировать температурный режим эксперимента и выращивать кристаллы как α -, так и β -модификации несоразмерной фазы [2]. При этом крайне важно было предотвратить сокристаллизацию фаз Bi-2212 и Bi-2201, сильно затрудняющих отбор искомой фазы в конце эксперимента. Процесс кристаллизации

несоразмерных фаз $[M_2Cu_2O_3]_m[CuO_2]_n$ прерывался закалкой или декантацией расплава, которая осуществлялась при температуре не ниже 880°С. В таких опытах расплав обычно нагревался выше 1040°С в печи с отрицательным температурным градиентом, как и в случае с Bi-2212.

Кристаллы несоразмерной фазы образовывались под коркой из кристаллов Саалюмината (рис.15). Они представляли собой удлиненные призмы черного цвета длиной до 1 см (рис.16). Хотя качество их было высоким, но они не обладали ВТСПсвойствами. Попытка изменить соотношение Ca/Sr в сторону увеличения содержания Са приводило к сокристаллизации несоразмерной фазы с Ca₂CuO₃, а увеличение концентрации CuO к сокристаллизации несоразмерных фаз с кристаллами тенорита (рис.17). В дальнейшем оптимальные результаты по синтезу сверхпроводящих кристаллов были достигнуты при $T_{max} = 930-950^{\circ}$ С и T_{fin} 812-820°С. (рис.18).



Рис.15. Монокристаллы несоразмерной фазы на корке из Са-алюмината.



*Рис.*17. Срастание кристаллов несоразмерной фазы с монокристаллами тенорита (CuO).



Рис.16. Кристаллы несоразмерной фазы из опыта №1298 (1 деление линейки соответствует 1 мм).





Рис.18. Сверхпроводящие кристаллы несоразмерной фазы (1 деление линейки соответствует 1 мм).

Поскольку монокристаллы выращивались при температурах, не превышавших 960°С, то они представляли собой высокотемпературную несверхпроводящую β-модификацию. Сверхпроводимость же связана с α-модификацией, а переход α⇒β является необратимым. Следовательно, для выращивания сверхпроводящих кристаллов несоразмерной фазы (рис.19) метод «расплавленного пояса» (см.рис. 2) оказался наиболее эффективным. Температурная зависимость сопротивления и данные по магнитной восприимчивости для сверхпроводящего образца №1317 представлены на рис.20 (температура сверхпроводящего перехода около 80 К).



Рис.19. Монокристаллы несоразмерной фазы, выращенные методом «расплавленного пояса».



Рис.20. Температурные зависимости для сверхпроводящего кристалла №1317. а –

сопротивления; б - магнитной восприимчивости. Глава 4. ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ КУПРАТОБОРАТОВ, ВАНАДАТОВ, ГЕРМАНАТОВ И ФОСФАТОВ

Выращиванию монокристаллов **стронциевого купратобората** $SrCu_2(BO_3)_2$ предшествовало предварительное получение шихты твердофазным синтезом. Путем подбора температурно-временных условий удавалось получать практически беспримесную керамику $SrCu_2(BO_3)_2$. При кристаллизации раствор-расплавным методом в качестве растворителей тестировались, в частности, $LiBO_2$ и B_2O_3 , однако оптимальные результаты получены при использовании тетрабората натрия, т.е. «обезвоженной буры» $Na_2B_4O_7$, при отношении кристаллизуемого вещества к растворителю 1:1.2 (мас. доли) и максимальной температуре 900°С.

Таким образом, в результате раствор-расплавной кристаллизации получены кристаллы SrCu₂(BO₃)₂, пригодные для детального изучения свойств (рис.21). Основная их масса образуется на поверхности расплава из-за частичного его расслоения. По результатам оптической гониометрии, габитус кристаллов тетрагонально-призматический (рис.22), определяемый степенью развития основных простых форм: {001}>{110}>



Рис.21. Кристаллы SrCu₂(BO₃)_{2.}



Рис.22. Огранка кристалла SrCu₂(BO₃)_{2.}

Кроме типичного вида кристаллов (рис.23), у стенок тигля в условиях интенсивного теплоотвода отмечены скелетные индивиды SrCu₂(BO₃)₂ (рис.24). Согласно [6], 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.23. Пластинчатые кристаллы



Рис.24. Кристалл SrCu₂(BO₃)₂, полученный

SrCu₂(BO₃)₂. Ув.х12.5.

в условиях неодинакового пересыщения вдоль грани.

Методом микрорентгеноспектрального анализа в отдельных образцах зафиксирован небольшой дефицит стронция, который, вероятнее всего, также связан с расслоением расплава.

Выращенные кристаллы, по размерам сопоставимы с монодоменными получаемыми обычно методом плавающей зоны в присутствии блоками. растворителя [7], однако использованные в нашем случае технические приемы существенно проще и воспроизводимее. Наши результаты позволяют представить схему комплексообразования в исследуемых системах. Поскольку в некоторых экспериментах из-за достаточно высокой вязкости растворителя - тетрабората Na не была достигнута полная гомогенизация расплава и в основной стекловидной фазе концентрация меди и стронция была небольшой, тем не менее, она оказалась достаточной для формирования Sr₂B₂O₅. Существенно, что в обоих случаях, т.е. у растворителя и кристаллизуемого вещества, В-О-комплексы содержат ВО₃треугольники, а ВО₄-тетраэдры, по-видимому, в таком стекле неустойчивы: корка на поверхности застывшего расплава состоит в основном из бората Na - NaB₈O₁₃. Это может свидетельствовать о том, что Си и Sr диффундируют в объем расплава, однако их концентрация недостаточна, чтобы кристаллы боратов или купратозастекловывания боратов сформировались до расплава. Промежуточный, скрытокристаллический, слой содержит в основном бораты - Na₂B₄O₇, Na₂B₆O₁₀ и NaBO₂. Скорее всего, именно в этом слое происходит преобразование BO₄тетраэдров в ВО₃-треугольники.

Для более разбавленных растворов-расплавов приемлемым растворителем является и борат лития, поскольку его структура содержит изолированные кольца из BO_3 -треугольников, для образования которых требуется энергия только на разрыв метаборатных колец, а не на перестройку всего каркаса и изменение координации бора, как, например, при использовании тетрабората натрия. В целом, можно полагать, что в качестве растворителя для получения купратоборатов, кроме $Na_2B_4O_7$, LiBO₂, могут быть $NaBO_2$ и NaB_8O_{13} , поскольку их структуры содержит соответственно кольца и цепочки из BO_3 -групп, сравнительно легко разрушающиеся при плавлении.

Таким образом, на основе анализа методов синтеза купратоборатов, структурных и кристаллохимических особенностей полученных соединений, можно сделать вывод, что наиболее подходящими растворителями для раствор–расплавной кристаллизации являются LiBO₂ и Na₂B₄O₇.

Как необходимый начальный этап при выращивании кристаллов кальциевых ванадатов, нами были изучены области их устойчивости в температурном интервале 700-950°С при различных давлениях кислорода.

Кристаллы CaV_3O_7 или CaV_4O_9 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°С при давлениях кислорода, показанных на рис.25. Выход ванадатов CaV₃O₇ или CaV₄O₉ составлял около 70%, сопутствующими фазами были Ca₂V₂O₇ и VO₂. В ходе экспериментов установлено, что во всех случаях в синтезированной керамике присутствуют также фазы Ca₂V₂O₇ и VO₂. При многократном повторении циклов синтеза содержание таких фаз уменьшается, хотя полностью избавиться от них не удавалось.



Рис.25. Т-рО₂ - диаграмма стабильности Са–V оксидных керамик.

В этой связи использовалась химическая обработка измельченной керамики в 50%м растворе NaOH при 70-80°C и интенсивном перемешивании в течение 2 часов. При превышении этого времени уже начинает разлагаться и CaV₄O₉. Рентгеновские исследования показали, что Ca₂V₂O₇ растворяется в щелочах полностью за 5-10 минут, в результате чего основной пик VO₂ 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.26).



Рис.26. Раздвоение основного пика VO₂ после обработки образца щелочью. Разным цветом обозначены пики, относящие к CaV₃O₇ (синий), VO₂ (красный) и CaV₄O₉ (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 полученную керамику при аналогичных условиях для полного растворения CaV_3O_7 . 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 .

При получении монокристаллических образцов концентрация CaV_3O_7 и CaV_4O_9 в исходных растворах-расплавах и температура кристаллизации

соответствовали тем же параметрам, что и при синтезе керамик. При этом в качестве растворителя использовался $Na_{1-x}Ca_xV_2O_5$, который, в отличие от собственно NaV_2O_5 , не разрушал предварительно синтезированную керамику.

Растворитель готовился в два этапа. Сначала в атмосфере воздуха при 550°С в течение суток отжигалась смесь карбоната натрия с пятиокисью ванадия:

 $Na_2CO_3 + V_2O_5 = 2NaVO_3 + CO_2\uparrow.$

Затем Na₂CO₃ перемешивался с полученной керамикой CaV₃O₇ в соотношении 50:50 мол.%, смесь нагревалась до 900°C и медленно охлаждалась. Закристаллизовавшийся растворитель Na_{1-x}Ca_xV₂O₅ легко отделялся от основной массы в кипящей воде.

На рис.27 показаны области, в которых возможно выращивание монокристаллов из раствора CaV_3O_7 и CaV_4O_9 в расплаве $Na_{1-x}Ca_xV_2O_5$ при равном массовом соотношении кристаллизуемое вещество-растворитель.

Кристаллы пластинчатого габитуса выращены в условиях радиального температурного градиента. Цвет их меняется от практически черного - для толстых пластинок - до прозрачного бутылочно-зеленого, хорошо различаемого на тонких чешуйках и изломах.



Рис. 27. Диаграмма стабильности фаз (800°С) для системы CaV₃O₇-CaV₄O₉- Na_{1-x}Ca_xV₂O₅ в координатах x-pO₂.

Кристаллы обладают совершенной спайностью по (001) (рис.28). У кристаллов CaV₃O₇ и CaV₄O₉ под микроскопом отчетливо видны следы «пузырей», связанных с захватом растущим кристаллом газовых включений углекислоты в результате термического разложения карбоната натрия (рис.29).



Рис.28. Кристаллы CaV₄O₉ (масштаб 1мм).



Рис.29. Следы газовых включений в монокристалле CaV₄O₉.

Магнитная восприимчивость и намагниченность монокристаллов в целом не отличается от соответствующих характеристик керамического образца, однако результаты измерений показали анизотропию магнитной восприимчивости при различных ориентациях кристалла в магнитном поле.

В ходе экспериментов по кристаллизации метагерманата меди CuGeO3 получены монокристаллы размером от 2 до 6 мм, игольчатого и пластинчатого габитуса. Большей частью они прозрачны, хотя встречаются индивиды с бурыми включениями непрореагировавшего CuO (рис.30а,б). Под сканирующим электронным микроскопом в ряде случаев наблюдалась слоистость.

Явных систематических изменений в рентгеновских спектрах монокристаллов не наблюдается. Небольшие отклонения в интенсивностях основных пиков может лишь свидетельствовать об изменении параметров ячейки из-за вхождения чужеродного катиона - Fe. Тем не менее, микрозондовым анализом, примесь железа в кристаллах не зафиксирована даже при максимальной ее концентрации в исходной шихте. Можно полагать, что она находится за пределами пороговой чувствительности прибора. По этим же причинам практически нет изменений на рентгеновских спектрах образцов с разными концентрациями примеси.



а



Рис.30. Монокристаллы CuGeO₃. а- нелегированные; б- с примесью 1% Fe, x50.

Кристаллы КТР выращивались с применением растворителя $K_6P_4O_{13}$ с добавками-минерализаторами K_2SO_4 , Li_2SO_4 и Na_2SO_4 в соотношениях растворитель: минерализатор = 4:1, 6:1 и 8:1. В некоторых случаях в расплав вводились легирующие примеси, главным образом, переходных элементов.

Закристаллизовавшийся раствор-расплав хорошо растворим в воде, в результате чего спонтанные кристаллы КТР легко от него освобождались, особенно в случае минерализаторов Li₂SO₄ и Na₂SO (рис.31).

На основе данных 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.3). 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 [8], то логично и в этом случае предположить вхождение Cr в позицию Ti. Такой гетеровалентный изоморфизм, скорее всего, можно объяснить кристаллохимическими особенностями (эффективный ионный радиус $r(Ti^{4+}) = 0.605$ Å), $r(Cr^{3+}) = 0.615$ Å), а также близкими значениями электроотрицательности (по шкале Л. Полинга $\chi(Ti^{4+}) = 1,5$, $\chi(Cr^{3+}) = 1,6$).



Рис.31. Кристаллы КТР, полученные в присутствии минерализаторов:

a - $K_6P_4O_{13}$: $K_2SO_4 = 4:1$; 6 - $K_6P_4O_{13}$: $Li_2SO_4 = 4:1$; B - $K_6P_4O_{13}$: $Na_2SO_4 = 5:1$;

- $\Gamma K_6 P_4 O_{13}: Na_2 SO_4 = 6:1; \ \pi K_6 P_4 O_{13}: K_2 SO_4 = 6:1; \ e K_6 P_4 O_{13}: Li_2 SO_4 = 6:1;$
- ж $K_6P_4O_{13}$: $Li_2SO_4 = 6:1$; 3 $K_6P_4O_{13}$: $Na_2SO_4 = 8:1$; и $K_6P_4O_{13}$: $Li_2SO_4 = 8:1$.

Таблица 3. 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 ₂ O ₃	2	0.544	BaO	2	0.361
NiO	2	0.085	Ce_2O_3	2	0.205
CoO	2	0.067	Er ₂ O ₃	2	0.127
CuO	2	0.091	WO ₃	2	0.327

При достаточно близких размерах ионных радиусов Ті и Сг ТіО₆-октаэдры деформированы сильнее по сравнению с СгО₆-октаэдрами за счет уменьшения длины одной из связей Ті-О. К Ті⁴⁺ и Сг⁴⁺ по своим кристаллохимическим свойствам близок также и V⁴⁺, но он, вероятно, в условиях эксперимента перешел 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 [8]. Что касается Ni, Со и Сu, 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.32).



Рис.32. Монокристаллы КТР, выращенные из растворов-расплавов с примесями. a-Ni; б-Mo; в-Cr.

После статистической обработки гониометрических измерений кристаллов КТР, синтезированных с использованием минерализатора Li_2SO_4 , и их сопоставления с расчетами в случае соотношения K6: $Li_2SO_4 = 4$:1 выявлена не проявлявшаяся ранее у них грань (031). Наблюдение подтверждено расчетом символов *hkl* по сферическим координатам, а также анализом ретикулярной плотности сеток узлов решетки их пр.гр. – *Pna2*₁. Анализ угловых характеристик показывает, что в огранке участвуют простые формы {100}, {011} и {201}.

Таким образом, в ходе экспериментов по выращиванию монокристаллов определены фазовые соотношения и получены кристаллы SrCu₂(BO₃)₂ для изучения свойств. Результаты анализов и их сопоставление со структурами ИХ кристаллизующихся фаз позволяет полагать, что для купрато-боратов наиболее приемлемыми расплавами-растворителями являются LiBO₂ и Na₂B₄O₇, структуры борокислородные полимеры, относительно которых содержат легко трансформируемые при плавлении и кристаллизации. На основе изучения фазовых соотношений в системе CaO-V₂O₃-V₂O₅-VO₂ при различном давлении кислорода и в присутствии дополнительных элементов в шихте синтезированы керамические и монокристаллические образцы CaV₄O₉ и CaV₃O₇, изучены их магнитные свойства. Раствор-расплавным методом получены монокристаллы CuGeO₃ с легирующими примесями. Макроморфология кристаллов КТР с характерным удлинением вдоль направления [101] представлена хорошо развитыми простыми формами {100}, $\{011\}, \{201\}$ и $\{110\}$. При прочих равных условиях 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 K₂SO₄ грани {110} проявляются в меньшей мере. Для кристаллов типичны спирали роста на гранях {011} и дендриты, а в отдельных случаях - штриховка на гранях {100}.

Глава 5. РАСТВОР-РАСПЛАВНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ БОРАТОВ RM₃(BO₃)₄ (R – p.3.9., M – Al, Ga, Cr)

В псевдочетверной системе $RAl_3(BO_3)_4$ -K₂Mo₃O₁₀- R_2O_3 -B₂O₃ на тетраэдре составов можно выявить треугольные сечения ($RAl_3(BO_3)_4 \le 20$ мас.%), на отдельных

участках которых в равновесии с многокомпонентным расплавом находятся лишь бораты *R*Al₃(BO₃)₄ (рис.33).



Рис.33. Схематическое изображение фазовых соотношений в псевдочетверных системах *R*Al₃(BO₃)₄ (*R*AB)-K₂Mo₃O₁₀-*R*₂O₃-B₂O₃.

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

б - сечение тетраэдра на уровне 17 мас.% *R*AB и область мономинеральной кристаллизации *R*AB (заштрихована) в диапазоне 1150-900°C на примере GdAlбората.

При спонтанной кристаллизации **YAl₃(BO₃)**₄ **(YAB)** состав растворителя выбирался с учетом области мономинеральной кристаллизации YAl₃(BO₃)₄ в поликомпонентной системе YAl₃(BO₃)₄-(Y₂O₃-B₂O₃-K₂Mo₃O₁₀). Содержание бората в исходной шихте составляло 17 мас.%. В таком режиме получены кристаллы YAB голубоватого цвета, удлиненной формы размером до нескольких миллиметров (рис. 34а). С увеличением концентрации неодима и содержании галлия 5 ат.% от позиции алюминия кристаллы приобретают характерный для оксидных соединений неодима голубоватый оттенок, их размер варьирует от 2 до 7 мм (рис.34б). С ростом концентрации галлия среди них преобладают индивиды зеленоватого цвета, а также наблюдаются скелетные формы роста.



Рис.34. Спонтанные кристаллы р.з.–алюминиевых боратов. а - YAB, x7.5; б - Y(Ga_{0.05}Al_{0.95})₃(BO₃)₄, x7.5; в – GAB.

Большинство кристаллов иттриевых и **гадолиниевых** (GAB) боратов, в том числе и с примесями, достаточно совершенны. Размер их неодинаков, крупные представители достигали 5 мм вдоль главной кристаллографической оси. Стехиометричные образцы преимущественно изометричны, реже – слабо вытянуты, в отличие от кристаллов, полученных из Gd-дефицитных растворов-расплавов, у

которых отношение длины к поперечному измерению достигает 5:1. У них отсутствует штриховка (рис.34в), которая на гранях призм характерна для моноклинной модификации GdAl₃(BO₃)₄.

Огранка кристаллов YAl₃(BO₃)₄ и Y(Al_{1-x}Ga_x)₃(BO₃)₄, Pr_xY_{1-x}Al₃(BO₃)₄, Y(Ga_xAl_{1-x})₃(BO₃)₄, (Nd_xY_{1-x})(Ga_yAl_{1-y})₃(BO₃)₄, (Yb_xY_{1-x})Al₃(BO₃)₄ и GdAl₃(BO₃)₄ определяется небольшим числом граней - трех простых форм: тупого ромбоэдра {1 0 1 1} и двух тригональных призм {1 1 2 0}, {2 1 1 0}. Они являются определяющим внешним диагностическим признаков кристаллов всех боратов со структурой хантита. Значительно реже у них встречается пинакоид.

У некоторых образцов Y(Ga,Al)₃(BO₃)₄ обнаружены, не встречавшиеся раннее у номинально чистого YAB, так называемые, «скрученные» и «расщепленные» индивиды (рис.35а,б). По всей видимости, это связано с вхождением в них галлия. Вместе с тем, общее число таких примеров невелико. В целом, они имеют классическую 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.

Содержание галлия в кристаллах лишь до определенного предела зависит от его концентрации в исходной шихте. Предельное замещение алюминия галлием в структуре YAB в условиях проведенных экспериментов не превышает 17.4 ат.%.





Рис.35. Монокристаллы Y(Ga,Al)₃(BO₃)₄. а- «скрученные»; б- «расщепленные».

Габитус кристаллов также зависит от количества р.з.э. в составе растворителя. Для уточнения этой тенденции в одинаковых условиях проведены эксперименты по спонтанной кристаллизации гадолиний-алюминиевых боратов с растворителями содержащими р.з.э. и без него (рис.36).



а



Рис.36. Габитус спонтанных кристаллов $GdAl_3(BO_3)_4$. а- растворитель $K_2Mo_3O_{10}-B_2O_3-Gd_2O_3$; б- растворитель $K_2Mo_3O_{10}-B_2O_3$.

Отмечено формирование вытянутых кристаллов в опытах с меньшим содержанием р.з.э., а соответственно, с более высокой концентрацией борного ангидрида в растворе-расплаве, соответствует общим закономерностям, выявленным ранее и для YAB. В целом, полученная информация полезна для управления формой кристаллов, выращиваемых на затравку и позволяет минимизировать пораженную дефектами область вблизи точечной затравки.

Инконгруэнтно плавящиеся бораты $RCr_3(BO_3)_4$, где R – La – Er, были получены из раствора в расплаве на основе K_2SO_4 –3MoO₃ методом спонтанной кристаллизации (рис.37). Их концентрация в исходном растворе–расплаве составляла от 17 до 40 мас.%.

Нами была предпринята попытка выявить взаимосвязь между условиями кристаллизации *R*Cr₃(BO₃)₄ и их строением, принимая во внимание недавно опубликованный удачный подход определять их принадлежность к тому или другому структурному типу методом ИК-спектроскопии [9]. ИК-спектроскопия позволила разделить синтезированные р.з.-хромовые бораты по пр.гр. *R32* и *C2/c*. У представителей с крупными р.з.-катионами (La–Nd) устойчива моноклинная модификация, независимо от условий кристаллизации.





Рис.37. Спонтанные кристаллы р.з.-хромовых боратов. а - Er_{0.19}Sm_{0.81}Cr₃(BO₃)₄, опыт 1868, x25; б - LaCr₃(BO₃)₄, опыт 1855, x25.

Образование ромбоэдрической и моноклинной фаз с р.з.э. от Sm до Er зависит от соотношения бората в исходной шихте и растворителя и связанной с этим температурой кристаллизации (табл.4).

Таблица 4. Пространственные группы синте:	зированных р.зхромовых боратов по
данным ИК-спектроскопии.	

R	Отношение содержания бората в шихте к растворителю				
	1:1	1.5:1	2.3:1		
La	*	<i>C2/c</i>	C2/c		
Ce	*	*			
Рг	<i>C2/c</i>	C2/c	C2/c		
Nd	C2/c		C2/c		
Sm	<i>R32</i>	<i>R32</i> +фрагменты <i>C2/c</i>	C2/c R32		
Eu	R32		<i>R32</i>		
Gd	<i>R32</i>	R32	<i>R32</i>		
Tb	<i>R32</i> +фрагменты <i>C2/c</i>	<i>C2/с</i> +фрагменты <i>R32</i>	C2/c		
Dy	<i>R32</i> +фрагменты <i>C2/</i> с	R32	C2/c		
Ho	*	<i>R32</i> +фрагменты <i>C2/c</i>	C2/c		
Er	<i>R32</i> - фрагменты <i>C2/c</i>	*	*		

Примечание: * - борат не образуется, — - опыты не проводились

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 политип. Исключением являются Еu- и Gd-представители с пространственной группой *R32*. Можно предположить, что при повышенных температурах (>1100°C) они будут кристаллизоваться в третьей модификации этих политипов - *C2*, аналогично EuAl₃(BO₃)₄ и GdAl₃(BO₃)₄ [10]. При соотношении 1.5:1 у боратов *R*Al₃(BO₃)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.

При выращивании на затравках кристаллов р.з.-алюминиевых боратов, как номинального состава, так и с различными концентрациями иттербия и эрбия при средней продолжительности экспериментов 35-40 суток их размер достигал 10x10x20 мм (рис.38). Кристаллы прозрачны и слегка 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 ими из молибденсодержащего растворарасплава. В центральной части обычно наблюдаются микротрещины и дефекты, обусловленные особенностями крепления «точечной» затравки платиновой проволокой к кристаллодержателю.





Рис.38. Монокристаллы *R*AB. а – беспримесный YAB, б – YAB, легированный Yb и Er, в – NAB.

Установлено, что коээфициенты распределения примесей ионов-активаторов в кристаллах редкоземельно алюминиевых боратов связаны условиями кристаллизации и, прежде всего, со скоростью роста кристаллов (табл.5).

Серия экспериментов по выращиванию кристаллов р.з.–алюминиевого бората с различными концентрациями иттербия и эрбия была также предпринята в связи с оптимизацией их состава на предмет использования в лазерных устройствах спектрального диапазона 1.5-1.6 мкм.

Состав шихты	Фактический состав	Ks			Нач.	Кон.	Длит.
	кристалла	Er	Yb	Gd	темп.	темп.	эксп.,
					°C	°C	дней
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	I	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

Таблица 5. Коэффициенты распределения примесей для гадолиний – алюминиевых боратов.

Один из кристаллов и изготовленный из него оптический элемент для действующей модели ИК лазера представлен на рис.39.



Рис.39. Кристалл (Ег_{0.01} Yb_{0.11} Y_{0.88})Al₃(ВО₃)₄ и изготовленный из него лазерный элемент.

Особенность кристаллических р.з.-боратов связана с характерными фононными частототами связи В-О, которые превышают 1000 см⁻¹ и обеспечивают эффективный перенос энергии возбуждения в паре активаторов Er^{+3} и Yb⁺³, что открывает возможность создания уникальных безопасных для глаз микролазеров и проведения исключительно тонких операций в офтальмологии и нейрохирургии. 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 Ег представляют особый интерес и для волоконно-оптических систем связи, оптической локации и дальнометрии, принимая во внимание, что максимальные выходные мощности существующих лазеров на эрбиевых стеклах ограничены примерно 150 мВт из-за низких термических характеристик последних.

Все это позволило реализовать на основе кристаллов (Er,Yb):*R*AB (*R*-Y,Gd) компактный диодно-накачиваемый твердотельный лазер с выходной мощностью около 1 Вт на длине волны 1555 нм в непрерывном режиме. Эффективность лазерной генерации у него составила 35%, а выходная мощность разработанного лазера более чем в 3 раза превосходит существующие аналоги. Длительность световых импульсов равна 3.8 пс, средняя выходная мощность излучения достигает 280 мВт (табл.6).

Таблица 6. Характеристики ряда известных лазерных материалов в области 1.5 мкм

	Теплопро-	Эффек-ть	Выходная	Эффек-ть	
Материал	водность,	переноса	мощность,	генерации,	Ссылка
	Вт/м•К	энергии, %	мВт	%	
(Er,Yb):RAB ¹	10-13 ⁵	88	245	18.5	[11]
(Er,Yb):YCOB ²	2.65	97	200	26	[12]
(Er,Yb):YVO ³	5.20	56	170	8	[13]
(Er,Yb):стекло ⁴	0.85	87	230	21	[14]

 $\frac{1}{4} - (\text{Er}, \text{Yb}): \text{YAl}_{3}(\text{BO}_{3})_{4}, \frac{2}{4} - (\text{Er}, \text{Yb}): \text{YCa}_{4}O(\text{BO}_{3})_{3}, \frac{3}{4} - (\text{Er}, \text{Yb}): \text{YVO}_{4},$

⁴ – (Er,Yb):фосфатное стекло, ⁵ - величина вырьируется от состава

Таким образом, полученные кристаллы (Er,Yb):*R*Al₃(BO₃)₄, 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.

У другого, родственного ему кристалла - NdAl₃(BO₃)₄ (NAB) имеет место аномально слабое концентрационное тушение люминесценции, а коэффициенты поглощения у него на длинах волн накачки в области 808 нм достигают 120 см⁻¹ [15]. Это позволяет использовать его в качестве 4х-уровневой активной среды в дисковом лазере упрощенной конструкции с высокоэффективными функциональными параметрами, что вполне реализуемо на синтезированных в ходе исследований кристаллах.

Также привлекательными нелинейно-оптическими свойствами обладают стеклокристаллические композиты на основе редкоземельно-алюминиевых боратов. В наших опытах в стеклах с базовым составом УАВ и GAB позиции иттрия, гадолиния и алюминия частично замещались церием и празеодимом (позиция У и скандием Gd) (позиция Al), именно: $Y_{1,97}Ce_{0,03}Al_3(BO_3)_4$ И а Y₁₉₇Ce₀₀₃Al₃(BO₃)₄+100%-ный $Y_{1.97}Ce_{0.03}Al_{2.4}Sc_{0.6}(BO_3)_4$ избыток B_2O_3 , Y₁₉₉Ce_{0.01}Al₂₄Sc_{0.6}(BO₃)₄ +100%-ный избыток B₂O₃, Y_{0.91}Ce_{0.09}Al₂₄Sc_{0.6}(BO₃)₄ +100%- B_2O_3 , $Y_{0.97}Pr_{0.03}Al_{2.4}Sc_{0.6}(BO_3)_4+100\%$ -ный избыток избыток ный B_2O_3 Y_{0.97}Pr_{0.03}Al_{2.4}Sc_{0.6}(BO₃)₄, Y_{0.91}Pr_{0.09}Al_{2.4}Sc_{0.6}(BO₃)₄, GdAl₃(BO₃)₄ (рис.40).





Рис.40. Стекла на основе ҮАВ. а- глазурь; б- стеклокристаллические композиты.

Для YAB-композитов можно выделить 2 типа рентгеновских спектров: типичные для аморфных веществ – без четких пиков и с выделением интенсивных пиков, свидетельствующих о присутствии кристаллической фазы в стекле (рис.41).



Рис.41. Типичные спектры для стеклокристаллических YAB-композитов. а - первый тип, б - второй тип.

Формирование того или иного типа, как правило, зависело от методики подготовки шихты (с предварительным синтезом или без него). Для стеклокерамики GdAB всегда присутствует четкий основной пик, а также несколько неявных, характерных для кристаллической фазы. В спектрах образцов, синтезированных при разных условиях, появляется большое число полос на ИК-спектрах во всех областях: 1390 -1270 см⁻¹ (валентные колебания ВО₃), 920 – 880 см⁻¹ (валентных колебаний ВО₄), в районе 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.

Таким образом, в этом разделе показано, что р.з.-хромовые бораты *R*Cr₃(BO₃)₄, где *R*=La-Nd, кристаллизуются в моноклинной пр. гр.*C*2/*c*. Бораты с *R*=Sm - Er в зависимости от условий кристаллизации могут формировать как ромбоэдрические (пр.гр. R32), так и моноклинные (пр.гр. C2/c) фазы. ри отношении кристаллообразующего вещества к растворителю 1:1 (мас.доли) образуются ромбоэдрические фазы, а в случае 1.5:1 – ромбоэдрические с врастками моноклинного политипа. При их отношении 2.3:1 образуются моноклинные (Sm, Tb, Dy, Ho) и ромбоэдрические (Eu, Gd) соединения. EuCr₃(BO₃)₄ и GdCr₃(BO₃)₄ при всех соотношениях шихты и растворителя и во всем исследованном температурном интервале образуют ромбоэдрическую модификацию, тогда как в случае Y и Tm-Lu эти фазы не образуются. Используя специальные технологические приемы, кристаллы номинального состава YAB. Ha кристаллах получены YAB. легированных ионами иттербия, получены лазерные импульсы ультракороткой длительности, что актуально для различных областей науки и промышленности.

Глава 6. СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ФАЗООБРАЗОВАНИЯ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ РАСПЛАВОВ

Логическим обобщением результатов по синтезу купратов может быть определение их места в семействе многочисленных кислородных соединений меди и оценки значения полученых данных для расширения представлений об особенностях их кристаллизации, составе, структуре и свойствах. Наш 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.

Все соединения этого семейства можно разделить на пять групп: 1) структуры, плотнейших упаковках (оксиды), основанные на a В целом купраты классифицировать с учетом их мотивов - 2) нуль-, 3) одно-, 4) двух- и 5) трехмерные структуры [16]. Медь-кислородный плоский (Си-О)-четырехугольник, как устойчивый комплекс для большинства Си-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. С другой стороны, даже простые оксиды меди можно рассматривать как купраты.

Если собственно оксиды меди Cu_2O 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 слоевые постройки, что определяется характером структурной единицы. Некоторые соединения, являясь формально купратами (т.к. содержат базовые единицы из квадратов CuO₄), 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.

Природные и синтетические оксосоли меди

В большинстве случаев синтетические и природные кислородные соединения меди, т.е. оксосоли, у которых атомы кислорода только частично принадлежат им, содержат купрато-силикатные, купрато-боратные, купрато-фосфатные, купрато-сульфатные и др. смешанные анионы и полианионы. Синтетические оксосоли - это прежде всего достаточно изученные оксокупраты с одной и той же структурной Си-О единицей - плоскостью ординарного типа из Си-О квадратов, соединенных вершинами (рис.42а) [17].

Наглядный вариант формирования оксикарбоната - замена в структурном типе CaCuO₂ катиона в позиции Ca на группу (M_2 CO₃), где M=Ca, Sr, и его можно записать общей формулой (M₂CO₃)_mCa_{n-1}(CuO₂)_n, где m=1, n=2 или 3. Эти соединения, переслаиваясь с известными фазами 123 и 2212, дают новые структурные типы. $(M_2CO_3)_mCa_{n-1}(CuO_2)_n$ и купраты, образованные при срастании с 123 2212. формируют последующие структурные типы И В результате кристаллографического оксосолям относится сдвига. К И купратоборат (B_{0.5}Cu_{0.5})Sr₂YCu₂O₇ (рис.42б). У основной массы медь находится в октаэдрическом окружении, причем 4 атома кислорода расположены на расстоянии, обычном для купратов (около 1.96Å), а 2 другие удалены на 2.44Å.

Таблица 7. Структурные особенности и генезис некоторых Си–содержащих минералов

Минерал/состав	Структурные	Происхождение
	особенности	
Нульмерные структуры с изо	лированными (Си-О)- кв	адратами
Купрориваит	CuO ₄ -квадраты	Встречается в ксенолитах (Везувий,
$Ca[Cu_2(Si_4O_{10})]$	соединены с группами	Италия) [18]
	из SiO ₄ -тетраэдров	
Бандилит	Содержит СиО ₄ -	Найден в трещинах выветрелых
$[Cu{B(OH)_4}Cl]$	квадраты и ВО ₄ -	гидротермально-измененных
	тетраэдры	вулканических пород [19]
Одномерные - ленты из соеди	ненных сторонами Си-О	квадратов
Позднякит	Декорирование с одной	Встречается в рудных кварцевых
$[Cu_4(SO_4)(OH)_6(H_2O)]$	стороны (Си-О)-ленты	жилах вольфрамовых месторождений
	тетраэдрами SO ₄	[20]
Ктенасит	Декорированная лента	Найден в свинцовых шлаках
$Zn[(Cu,Zn)_4(SO_4)_2(OH)_6](H_2O)$		измененных под воздействием
		морской воды [21]
Линарит	Декорированная лента	Образуется в результате окисления
$Pb[Cu(SO_4)(OH_2)]$		сульфидов меди и свинца в
		слабощелочной среде [22]
Боталлакит	Ленты не декорированы	Образуется в медьсодержащих
$[Cu_2(OH)_3Cl]$	кислотными радикалами	месторождениях в областях с
	-	высокой концентрацией хлора [18]
Серпьерит	Декорированная лента	Обнаружен в сульфсодержащих
$Ca[Cu_4(SO_4)_2(OH)_6](H_2O]_3$		жилах известняков и базальтов [23]
Одномерные - цепочки из сое	диненных сторонами Си-	О квадратов
Хальконатронит	Декорированная	Вторичный минерал в зонах
$Na_2[Cu(CO_3)_2(H_2O)_3]$	цепочка.	окисления медно-сульфидных
		месторожений [24]
Хлоросианит	Леддерная цепочка,	Связан с деятельностью фумарол [25]
$K_2[Cu(SO_4)Cl_2]$	декорированная	
	тетраэдрами SO ₄	
Двумерные смешанные сетки	і (включают Cu-O мономе	еры, димеры, тримеры)
Миксит	Мономеры.	Образуется в зоне окисления руд
$Bi[Cu_6(AsO_4)_3(OH)_6(H_2O)_3]$		висмута [26]
Малахит	Димеры	Характерен для близповерхностных
$[Cu_2(CO_3)(OH)_2]$	-	зон окисления меднорудных и
		полиметаллических гидротермальных
		месторождений, образуется при
		гипергенных процессах [27]
Антлерит	Тримеры	Обнаружен в зонах окисления
$[Cu_3(SO_4)(OH)_4]$		меднорудных жил [28]
Трехмерные мотивы		
Бирюза	Псевдо- каркас из	Образование связано с гипергенными
$[CuAl_6(PO_4)_4(OH)_8(H_2O)_4]$	перекрещивающихся	или низкотемпературными
	лент	гидротермальными процессами [29]
Чертнерит	Кластер	Встречается в богатых Са ксенолитах
$Ca_4(K,Ca,Sr,Ba)_3Cu_3(OH)_8$		[30]
$[Si_{12}Al_{12}O_{48}]\cdot xH_2O,$		



Рис.42. Безводные оксокупраты. а - купрато-карбонаты; б купратоборат.

С этой точки зрения минералы меди могут рассматриваться как содержащие те же основные структурные единицы, что и синтетические купраты. Большинство из медьсодержащих минералов вторичны по своему геологическому происхождению (табл.7).

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 представляет интерес для исследования их магнитных свойств.

Наличие ленточного модуля Mrb в структуре 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.43а). Магнитная восприимчивость в минералах второй группы обусловлена в основном вкладом Кюри-Вейсса (рис.43б). В позняките, отнесенном к третьей группе (рис.43в), наблюдается сильное возрастание магнитной восприимчивости, как это характерно для вклада Кюри-Вейсса, и может быть обусловлено магнитной анизотропией [31].





Рис.43. Экспериментальная (обозначена точками) и вычисленная (сплошная линия) кривые магнитной восприимчивость линарита Pb[Cu(SO₄)(OH)₂] – а; экспериментальная (обозначена точками) и расчетная (сплошная) кривые магнитная восприимчивость ктенасита Zn[(Cu,Zn)₄(SO₄)₂(OH)₆](H₂O)₆ – б; экспериментальная (обозначена точками) и вычисленная (сплошная линия) кривые магнитной восприимчивости познякита [Cu₄(SO₄)(OH)₆(H₂O)] – в.

Полученные экспериментальные данные показывают, что можно утверждать о наличии корреляции между структурой и магнитными свойствами минералов оксосолей меди. Правомерность этих рассуждений подтверждается также тем, что в магнитной восприимчивости эриохальцита, в структуре которого отсутствуют ленты Cu-O, в температурной зависимости магнитной восприимчивости не обнаружено вклада от димеров.

Следует 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 следствием разницы в расстояниях лент Сu-O и групп SO₄ в этих минералах. Обращает на себя внимание различие магнитной восприимчивости у минералов с близкими структурами - ботталакита и познякита, которое может быть обусловлено декорированием Cu-O-лент у познякита. В заключение следует отметить, 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 CuO₄-квадратов.

Подобные рассуждения справедливы и для других подобных оксосолей, природные образцы которых могут быть потенциальными носителями неординарных эффектов, в т.ч. и востребованных в современной технике.

результате кристаллохимического анализа В 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. К примеру, если расширить сопоставление купратов с другими простыми оксидами титана (рис.44) [32], то леддерная лента, присутствующая в SrCuO₂, а также в хлоросианите $K_2[Cu(SO_4)Cl_2]$ и озаризаваите Pb[CuAl_2(SO_4)(OH)_6], является аналогом хорошо известной анатазовой ленты TiO₂, при условии замены TiO₆-октаэдров на CuO₄квадраты [33]. Изолированные анатазовые ленты присутствуют в структуре купрата леддерного SrCuO₂, а также составляют плоскость типа в SrCu₂O₃ И $[M_2Cu_2O_3]_m[CuO_2]_n$. Такая же плоскость, но из октаэдров V₂O₅ содержится в структуре ванадатов, NaV_2O_5 и CaV_2O_5 .

Кроме того, ленточная структурная единица из Cu-O квадратов, соединенных сторонами, которая широко распространена среди природных оксокупратов - аналог колонки из TiO₆ октаэдров в рутиле [34]. В купратах это наиболее широко распространенная структурная единица из Cu-O квадратов, связанных сторонами.

Перовскит представляет собой аналог двумерного модуля из Cu-O квадратов, соединенных вершинами. К псевдо-перовскитам относятся купраты, для которых была установлена высокотемпературная сверхпроводимость. С другой стороны, очевидна структурная близость купратов и силикатов [32]. Можно отметить топологическую близость, к примеру, двумерных сеток нарсарсукита (Na₄Si₈Ti₂O₂₂), данбурита (Ca₄B₈Si₈O₃₂) и купрата лантана, La₂Cu₂O₅ (рис.45) [32, 35, 36].



Рис.44. «Ті-треугольник» перовскит - анатаз, брукит – рутил.



Рис.45. Топологически схожие структуры. анарсарсукит (кружками показаны атомы Na, Si - в тетраэдрах, Ti - в октаэдрах; бданбурит (борокремневые тетраэдры, Ca показан кружками; в- купрат лантанам (La показан кружками, Cu расположена в пятивершинниках).

В связи с изложенным, ряд боросиликат (данбурит) – титаносиликат (нарсарсукит) – оксид (перовскит), вполне логично продолжается следующей ступенью - купрат (CaCuO₂ - структурный тип «бесконечного слоя»). Таким образом, скорее всего аналоги сложных Си-содержащих композитных материалов будут найдены среди многослойных титано-силикатов, структура которых близка, скажем, к бафертиситу или астрофиллиту (рис.46) [32].



Рис.46. Кристаллические структуры бафертисита BaFe₂TiO[Si₂O₇](OH,F)₂ и астрофиллита (K,Na)₃(Fe,Mn)₄Ti₂Si₈(O,OH,F)₃₁[32].

Структурные особенности синтетических боратов

Среди синтетических боратов, пожалуй, наиболее обширной является семейство двойных ортоборатов трехвалентных элементов $RM_3(BO_3)_4$, где R - Y или Ln, M - Al, Ga, Cr, Sc, изоструктурных довольно редкому карбонатному минералу хантиту CaMg₃(CO₃)₄. В то же время, у соединений с общей химической формулой *RM*₃(BO₃)₄ помимо ромбоэдрической модификации с пр.гр. *R32* (рис.47), существуют две высокотемпературные моноклинные - пр.гр. С2/с и С2 [10]. Первая, с симметрией C2/c, известна для ряда р.з.-алюминиевых боратов с крупными Rкатионами – Nd⁺³ и Pr⁺³. Вторая, с пр.гр. C2, обнаружена лишь у GdAl₃(BO₃)₄ и EuAl₃(BO₃)₄. В каждой из них можно выделить два типа слоев. Первые их них соединенных ребрами АІ-октаэдров объединенных в слой содержат пары изолированными ВО₃-треугольниками. Постройки второго типа включают тригональные призмы р.з.э., связанные вершинами в колонку AlO₆-октаэдры и BO₃треугольники. В ромбоэдрическом политипе слои второго типа размножаются вокруг слоев первого типа осями 2, а в моноклинном – центрами симметрии 1.





Основу структур этих соединений составляют *R*- и *M*-полиэдры, а атомы В 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 [37]. 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—NdGa₃(BO₃)₄—NdAl₃(BO₃)₄, т.е. с увеличением соотношения ионных радиусов r_{Nd3+}/r_{M3+} .

Таким образом, основным фактором, влияющим на устойчивость подобных структур, является соотношение размеров катионов в позициях R и M. При минимальной их разнице, например, у YAl₃(BO₃)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 (GdAl₃(BO₃)₄, к примеру, образует и ромбоэдрическую, и моноклинную модификации в разных температурных диапазонах). Отношение r_{Nd3+}/r_{M3+} , по-видимому, близко к предельному значению у NdAl₃(BO₃)₄ и PrAl₃(BO₃)₄, для которых модификация R32 весьма труднодостижима. Особенно наглядно такая тенденция прослеживается для соединений с еще более крупными катионами - 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 $RAl_2(B_4O_{10})O_{0.5}$ с принципиально отличной структурой, содержащей наряду с треугольниками бор-кислородные тетраэдры [38]. С другой стороны, при приближении отношения R^{3+}/M^{3+} к единице более устойчивыми становятся фазы с кальцитовой структурой типа RBO_3 [39].

Закономерности фазообразования в расплавах боратов

Характер поликонденсации борокислородных радикалов определяется Nфактором, типом и размерами катионов. С усилением полимеризации все контрастнее проявляется тенденция к стеклообразованию у боросодержащих оксидных расплавов. При оценке с кристаллохимических позиций кислотноосновных свойств кристаллических и аморфных безводных боратов, а также кристаллизационной способности их расплавов [40] наметилось два пути решения задач по кристаллизации ИЗ стеклообразующих растворов-расплавов: 1) совершенствование экспериментальных методов исследования с учетом физикохимических свойств тугоплавких боратов и их расплавов; 2) использование составов расплавов, предрасположенных к образованию структур синтезируемых соединений. выращивания монокристаллов тугоплавких ортоборатов наиболее Так. для приемлемы поликомпонентные расплавы с низкими концентрациями кристаллообразующего компонента и содержащие катионы, способные разрыхлять борокислородные правило, полимеры, как 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 режимов кристаллизации. Четко прослеживается тенденция границ И к переохлаждению и застекловыванию растворов-расплавов с ростом в них концентрации борного ангидрида. Например, температуры, при которых начинают кристаллизоваться $RAl_3(BO_3)_4$, где R - p.3.3., а также последовательность образования побочных твердых фаз зависят от типа бората, его концентрации и состава расплава-растворителя. Так, при взаимодействии RAI-боратов с расплавом тримолибдата калия на первом этапе выпадает в осадок богатый алюминием высокотемпературный алюмоборат, Al₅BO₉, т.е. из расплава состава R₂O₃-Al₂O₃-B₂O₃-K₂O-MO₃ удаляется большое количество Al₂O₃. Образование Al₅BO₉ удается подавить введением в исходный расплав дополнительных количеств B₂O₃ и R₂O₃. Хотя это еще больше усложняет исследуемые растворы-расплавы, тем не менее, в псевдочетверной системе $RAl_3(BO_3)_4$ -($K_2Mo_3O_{10}-R_2O_3-B_2O_3$) на тетраэдре составов можно выявить треугольные сечения, в пределах которых в равновесии с многокомпонентным расплавом в приемлемом температурном интервале находятся лишь бораты состава *R*Al₃(BO₃)₄ (рис.48) [41].

В поликомпонентных боратных расплавах с р.з.-катионами при концентрации мол.% кристаллизуются борного ангидрида ДО 50 преимущественно p.3.алюминиевые ортобораты c изолированными ВО₃-треугольниками В кристаллической структуре. С последующим повышением содержания В2О3 эти правило, соединения, как сменяются р.з.-алюминиевыми метаборатами с тетраэдрической координацией бора атомов В двумерном полианионе *R*Al₂(B₄O₁₀)O_{0.5} (пр.гр. *P* 62*m*) [38].



Puc.48. Треугольные сечения. соответствующие 20 и 17 мас.% УАВ в системе YAl₃(BO₃)₄- $(K_2Mo_3O_{10}-Y_2O_3 B_2O_3$) составы И расплавов К2М03О10- $Y_2O_3-B_2O_3$ ДЛЯ кристаллизации УАВ диапазоне 1150-В 900°С: сечения 20 мас.% и 17 мас.% YAB [41].

Природные минералообразующие боратные системы

Аналогия между природными и синтетическими соединениями бора прослеживается при сравнении достаточно редкого минерала пепроссиита (рис.49а,б) и синтетических диметаборатов (рис.49в,г). Эти морфологически подобные пепросииту фазы $RAl_2(B_4O_{10})O_{0.5}$ 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°С.



Рис.49. Кристаллы редкоземельных диметаборатов. а,б- пепроссиита; в,г- синтетического Nd-диметабората.

Действительно, как пепроссиит, так и синтетические р.з.-диметабораты, представлены гексагональными пластинками. Параметры их элементарных ячеек

очень близки (табл.8). Однако, при практически полном морфологическом и структурном их соответствии кристаллогенезис искусственных и природных представителей существенно различается.

Так, пепроссиит, согласно [1], является вторичным минералом поздних стадий гидротермальных флюидов кристаллизации ИЗ И ассоциирующий с водосодержащими минералами, числе брайчитом В том с $(Ca, Na_2)_7(Ce, La)_2B_{22}O_{43}x7H_2O.$ Анализ минерального парагенезиса позволил предположить о сравнительно низкотемпературных условиях его кристаллизации 550-100°С. В то же время, *RAI-диметабораты синтезированы при температуре*, как правило, 900-1000°С в открытой системе. Совокупность этих факторов позволяет предпологать полигенность пепроссиита.

<i>паолица</i> о. Сравнительные структурные характеристики NuAi-метаоората и пепроссси
--

Синтетический	Пр.гр. Р 62 <i>m</i> , <i>a</i> = <i>b</i> =4.588 (2), <i>c</i> = 9.298
NdAl _{2.07} [B ₄ O ₁₀]O _{0.6}	(4) $V = 169.5 \text{Å}^3$ [42]
Пепроссиит	Пр.гр. $P \overline{6}2m$, $a=b=4.611$ (1), $c = 9.372$
$(Ce,La)Al_2B_3O_9$	(7), $V = 172,60\text{\AA}^3$ [1]
Th-пепроссиит	Пр.гр. Р 62 <i>m</i> , <i>a=b=</i> 4.596 (3), <i>c</i> = 9.309
$[R_{1-x-y}(Th,U)_xCa_y)(Al_3O_{2/3})[(B_{4-z})]O_{10}$	(2), $V = 172.6 \text{\AA}^3$ [43].
x-y+z = 1/3	

Формирование анионной составляющей в других природных «сухих» (безводных) боратных системах аналогично рассмотренным выше синтетическим аналогам. Обобщая сказанное, особенности структур и генезиса борсодержащих минералов можно представить в виде таблицы 9.

Таким образом, в природных системах борсодержащие минералы с изолированными ВО₃-треугольниками кристаллизуются в более высокотемпературных условиях, в отличие от минералов с В_nO_m-полианионами, поскольку перестройка борокислородных радикалов из конденсированного в изолированное состояние связана 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.

Рассматривая другие из упомянутых выше соединений, необходимо отметить прежде всего их общие черты. Так, структура стронциевого купратобората $SrCu_2(BO_3)_2$ включает и (Cu-O) - димеры и BO₃ - треугольники, т.е. в качестве структурной единицы фигурирует смешанный борато-купратный радикал $[Cu_2B_2O_6]^{2^-}$, так что предпочтительная его формула - $Sr(Cu_2B_2O_6)$. Все эти соединения можно отнести к купратоборатам, поскольку они одновременно содержат и боро-кислородный, и медь-кислородный комплексы с анионной функцией. К группе структур с двумерными (слоевыми) структурными единицами относится большинство купрато-боратов. Они делятся на две подгруппы. В первой из них структуры содержат слои из комплексов[CuBO₅] и [Cu₂B₂O₁₀], дополненные CuO₄-квадратами.

Таблица 9. Структурные особенности и происхождение некоторых В–содержащих минералов.

Минерал/состав	Структурные особенности	Происхождение
Ортобораты		
Фторфлюоборит	Изолированные В-	Из жеод вулканических туфов
(ноцерит)	треугольники.	сильно метаморфизованных
Mg ₃ [BO ₃]F		известняков [44].
Джамбоит Mn ₃ [BO ₃] ₄	Изолированные В- треугольники.	Из магнезиальных скарнов [45].
полибораты		
α- и β-борацит и его	Трехмерная	Из осадочных месторождений
Mg, Fe, Mn	борокислородная сетка из	сульфатов и галогенидов [46].
производные	ВО4- и ВО3-групп	
метабораты		
Кальциборит	Бор находится в	Найден в скарнированных
CaB_2O_4	треугольной или	мраморах [47].
	тетраэдрической	
	координации, образуя	
	метацепочки.	
пиробораты	0	n
Суанит	Связанные вершинами	Распространен в магнезиальных
$Mg_2B_2O_5$	изолированные пары В –	скарнах [48].
Vergeroport	треугольников.	
Курчатовит	Греугольники ооъединены	Встречается в зоне везувиан -
Calvig[B ₂ O ₅]	оощими вершинами в	Гранатового скарна с интенсивной
	изолированные	сваоитовой минерализацией [49].
лвойные ортобораты		
сингалит	Изоструктурен с опивином	Обнаружен в доломитах
MgAlBO ₄	- изолированне тетраэлры.	полвергнихся контактово -
		метасоматическим преобразованиям
		[50].
Людвигит-вонсенит	Атомы В находятся в	Встречается в скарновых
$Mg_2Fe^{3+}O_2[BO_3]_3$	изолированных	месторождениях бора [45].
$Fe_2^{2+}Fe^{3+}O_2[BO_3]_3$	треугольниках, а у М ²⁺ и	
	М ³⁺ катионов (Mg, Fe) -	
	октаэдрическая	
	координация.	
диметабораты		<i>a</i>
Пепроссиит	В-О тетраэдры формируют	Является вторичным минералом
$RAI_2(B_4O_{10})O_{0.5}$	своеобразные пакеты.	поздних стадий кристаллизации из гидротермальных флюидов [1].
боросиликаты	1	
Данбурит	Трехмерный каркас из Si- и	Найден в осадочных породах
$Ca[B_2Si_2O_8].$	В- тетраэдров.	вместе с борацитами и кальцитом [51].
двойные ортобораты -	борокарбонаты	L
Годфруант	Атомы бора находятся в	Из образцов Мп-руды [52].
$Ca_4Mn_3^{3+}O_3(BO_3)_3(CO_3)$	изолированных	
	треугольниках.	

Кристаллохимический анализ образующихся при кристаллизации стронциевого купратобората позволяет фаз 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 ВО₃.

Среди известных к настоящему времени ванадатов можно выделить около разновидностей анионных фрагментов, группирующихся по принципу: 60 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. Однако для рассмотренных соединений 4-х валентного ванадия координационным полиэдром являются тетрагональные пирамиды, ИЗ которых формируются ленты И слои, исключением за перовскитоподобного CaVO₃. В зависимости от типа соединения тетрагональная пирамида может трансформироваться в искаженную тригональную бипирамиду. 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 SrCuO₂, а также составляют плоскость леддерного типа у SrCu₂O₃ и $[M_2$ Cu₂O₃]_m[CuO₂]_n. Такая же плоскость, но из октаэдров V₂O₅, содержится в структурах ванадатов NaV₂O₅ и CaV₂O₅.

При выращивании кристаллов КТР применение минерализаторов инициировано, прежде всего, достаточно высокой температурой, при которой происходит инконгруэнтное плавление, что не позволяет получать их из «собственного» (стехиометрического) расплава. Наши результаты показали определенные закономерности в степени развития граней {100}, {201}, {011} в зависимости от типа и концентрации примененного растворителя и минерализатора.

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-O₄ - квадратов, что подчеркивает главенствующую их роль в формировании структур. Характерно усиление поликонденсации Cu-O₄ - квадратов при увеличении радиуса купратообразующего катиона от изолированных CuO₄-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 SiO₄ типичны для силикатов со сравнительно мелкими катионами - Mg, Fe, и др. Подобные же структурные единицы составлены из сдвоенных тетраэдров – «пирогрупп» Si₂O₇ - в силикатах с крупными катионами Ca, Sr, и т.д. Примеры такого рода сочленения ВО₃-треугольноков и ВО₄-тераэдров свойственны и боратам. Аналогично, структуры купратов построены из изолированных и сдвоенных по ребрам и вершинам (Cu-O)квадратов у соединений с относительно небольшим катионом Са и более крупным Sr, соответственно. Таким образом, структуры Са-ряда (Ca₂CuO₃-CaCuO₂-Y-123) содержат цепочки состава CuO₃ или ординарные плоскости типа CuO₂, в то время как двойные цепочки Cu₂O₄ и так называемые плоскости леддерного типа Cu₂O₃ характерны лля соединений стронциевой серии (SrCuO₂-SrCu₂O₃- $[M_2Cu_2O_3]_m[CuO_2]_n)$. 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 SiO₄-, BO₄-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 ОН 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 соединения типа 123 $(YBa_2Cu_3O_7)$ известного 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 ВО₃-треугольников и ВО₄-тетраэдров их «удельные объединении 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 способны формировать сравнительно высокими зарядами сами прочные координационные полиздры 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 BO₃треугольниками, но и бораты с дискретными тетраэдрами, имеющими еще больший отрицательный заряд, а именно -5. Например, кристаллизация ортоборатов типа InBO₃, BaCaBO₃F, Ba₇(BO₃)₃F₅, KBe₂BO₃F₂ 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 однои 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 \pounds -BaB₂O₄ (структурная формула β -Ba₃(B₃O₆)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 SrLiB₉O₁₅, 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, реакционную 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 рН 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 Sr₂B₂O₅, а BO₄-тетраэдры теряют устойчивость. Купратоборат в этом случае образуется в объеме расплава, куда диффундируют Си и Sr, а преобразование ВО₄-тетраэдров в ВО₃-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 ВО3, 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 B₂O₃ ведет к полимеризации борокислородных 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 TiO^{2+} PO_4^{3-} . концентрации молекулярных ИОНОВ И В кристаллов КТР концентрированных растворах наибольшая скорость роста кристалла наблюдается определенных кристаллографических направлений, при понижении вдоль содержания кристаллообразующего компонента в расплаве происходит взаимное изменение скоростей роста граней с дефицитом TiO₂. В этом случае простые формы, обладающие наибольшей ретикулярной плотностью по атомам Ті, 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 инструментальнометодические основы для получения монофазных кристаллов ВТСП из Сисодержащих растворов-расплавов (методы декантации и «расплавленного пояса»), купратоборатов, ванадатов, фосфатов и боратов. Для последних создана лабораторная технология выращивания на «точечных» затравках монокристаллов (Er,Yb):*R*Al₃(BO₃)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

- 1. G. Della Ventura, G. Paridi, A.Mottana et al. Eur. J. Mineral. V.5 (1993) 53.
- 2. Б. В. Слободин, А. А. Фотиев, А. С. Космынин и др. Сверхпроводимость: физика, химия, техника. Т.3 №3 (1990) 523-526.
- 3. L. Leonyuk, G.-J. Babonas, A. Vetkin. // Supercond. Sci. Technol. V.7 (1994) 573.
- 4. Y.K.Tao, H.C. Chen, L. Martini et al. // J. Cryst. Growth V.114 (1991) 279-282.
- 5. L.W. Lombardo, A. J. Kapitulnik. // Cryst. Growth V.118 (1992) 483-489.
- 6. А.А.Чернов, Е.И.Гиваргизов, Х.С.Багдасаров и др.// Современная кристаллография. Т. 3. Образование кристаллов. М.: Наука. (1980) 407 с.
- 7. H. Kageyama, K. Yoshimira, R. Stern et al. Phys. Rev. Lett. (1999) 168-170.
- 8. О.В.Якубович, В.Масса, Л. Н. Демьянец, В.С. Урусов. ДАН СССР Т.367, № 6 (1999) 753-759.

- 9. В.С. Куражковская, Е.А. Добрецова, Е.Ю. Боровикова и др. Журнал структурной химии Т.52 №4 (2011) 721-729.
- 10. Е.Л. Белоконева, Т.И. Тимченко. Кристаллография Т.28 №5 (1983) 1118.
- N.A.Tolstik, S.V.Kurilchik, V.E.Kisel et al. 2nd EPS-QEOD Europhoton Conference Tech. Digest. Italy, Pisa, 10-15 September 2006. Paper TuC13
- 12. P. Burns, J.Dawes, P. Dekker et al. Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng. V.79 (2003) 4968.
- N.A. Tolstik, A.E. Troshin, V.E. Kisel et al. Advanced Solid-State Photonics 2006 Conference Technical Digest, Paper TuB22;
- 14. S.Taccheo, G.Sorbello, P.Laporta et al. IEEE Phot. Tech. Lett. V.19 (2001) 13.
- 15. Л.М. Дорожкин, И.И.Куратев, Н.И. Леонюк и др. Письма в ЖТФ. Т.7 (1981) 1297.
- 16. J.Lima-de-Faria, E.Hellner, F.Liebau et al. Acta Cryst. V.46 (1990) 1.
- 17. J.Akimisu, M.Uehara, M.Ogawa et al. Physica C V.201 (1992) 320-324.
- 18. http://www.handbookof mineralogy.org/pdfs/
- 19. R.Collin. Acta Cryst. V.4 (1951) 204-209.
- 20. Э.Бонштедт-Куплетская. Зап. ВМО № 1 (1968) 64-80.
- 21. M.Fleischer, L.Cabri, A Pabst. Amer.Mineral. V.62 (1977) 1259-1262.
- 22. http://www.mindat.org/min-2403.html
- 23. C.Sabelli, P. Zanazzi. Acta Cryst. V.24 (1968) 1214-1221.
- 24. C. Frondel, R.-J. Gettens. Amer.Mineral. V.40 (1955) 943.
- 25. J.Banfield, D.Veblen. Amer. Miner. V.77 (1992) 545-557.
- 26. http://www.mindat.org/min-2730.html
- 27. http://www.webmineral.com/data/Malachite.shtml
- 28. http://www.mindat.org/min-268.html
- 29. http://www.mindat.org/min-406.html
- 30. H.Effenberger, G.Giester, W.Krause, H.-J.Bernardt. Amer. Miner. V.83 (1998) 607-617.
- 31. R.Carlin. // Magnetochemistry. Berlin Heidenberg, Springer-Verlag (1986).
- 32. Н.В.Белов. Очерки по структурной минералогии. Москва, Недра (1976) 344 с.
- 33. J.F.Banfield, D.R.Veblen. American Miner. 77 (1992) 545-557.
- Г. Кребс. Основы кристаллохимии неорганических соединений. Москва, Мир (1971) 304 с.
- 35. N.R.Khasanova, F.Izumi, Z.Hiroi, M.Takano, O.Huang, A.Santoro. Acta Cryst. C52 (1996) 2381-2384.
- 36. Е.В. Соколова, Ю.К. Егоров-Тисменко. Кристаллография, 35 (1990) N 4, 995-997.
- 37. Н.И.Леонюк, Л.И.Леонюк // Кристаллохимия безводных боратов М.:МГУ (1983) 216 с.
- Д.Ю.Пущаровский, О.Г.Карпов, Н.И.Леонюк, Н.В.Белов // ДАН СССР Т.241 № 1 (1978) 91-94.
- 39. E.M.Levin, R.S.Roth, J.B.Martin // Amer. Mineral. V.46 (1961)1030-1055
- 40. Н.И.Леонюк // Дисс. докт. хим. наук. М.: МГУ (1983) 447 с.
- 41. N.I. Leonyuk, L.I. Leonyuk. Prog. Cryst. Growth and Charact. V.31 (1995) 179.
- 42. Д.Ю. Пущаровский, О.Г. Карпов, Н.И. Леонюк, Н.В. Белов. ДАН СССР Т.241 №1 (1978)
 91.
- 43. A. Callegary, F.Caucia, F.Mazzi et. al. Amer. Mineral. V85 (2000) 586.
- 44. C. Brisi, W. Eitel. Amer.Mineral. V.42 (1957) 288-293
- 45. С. Александров, В. Барсуков, В.Щербина. Геохимия эндогенного бора. М.: Наука (1968).
- 46. И. Костов. Минералогия. М.: Мир (1971).
- 47. Е. Петрова. Труды ГИГХС №2 (1955) 218-223.
- 48. Н. Перцев. Парагенезисы борных минералов в магнезиальных скарнах. М.: Наука, (1971).
- 49. С. Малинко. Минералогия эндогенного борного оруденения нового типа. Автореф. дисс. докт. геол.-минер. наук, М.: (1979).
- 50. Л. Шабынин. ДАН СССР Т.108 № 2 (1956) 325-328.

- 51. В.Мельницкий. ЗВМО Т.95 № 1 (1966) 94-99.
- 52. О.Якубович, М.Симонов, Н.Белов. Кристаллография Т.8 № 1 (1975) 152-155.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

- 1. 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.N. Vasil'ev, R. Szymczak, V.V. Maltsev, V.I. Snegerev, L.I. Ponomarenko. New 80 K superconductor of structural type A₁₄Cu₂₄O₄₁. *Czech. J. Physics* V.46 N3 (1996) 1457-1458.
- 3. 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. Cryst. Growth* V.167 N1/2 (1996) 102-106.
- 4. 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.
- 5. 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.
- 6. G.-J. Babonas, L. Leonyuk, V. Maltsev. Epitaxial intergrowth of isostructural phases in Bi-2212 single crystals. *Acta Phys. Polonica* V.A92 N1 (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. Physics* V.37 N6 (1997) 501-504.
- 8. 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.
- 9. 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.
- 10. L. Leonyuk, G.-J. Babonas, V. Maltsev, A. Reza, R. Szymczak, S. Kapelnitsky. Superconductivity at 80 K in single crystals of structural type A₁₄Cu₂₄O₄₁. *Physica C* V.282/287 (1997) 773-774.
- 11. 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 strukture. *Lithuanian J. Physics* V.37 N6 (1997) 501-504.
- 13. L. Leonyuk, V. Maltsev, G.-J. Babonas. Fragment approximation in structural classification of layered cuprates. *Superlattices and Microstructures* V.21 A (1997) 203-206.
- 14. L. Leonyuk, V. Maltsev, G.-J. Babonas. Structural determination of epitaxial formations in layered cuprates. *Acta Phys. Polonica A* V.92 (1997) 143-146.
- 15. L. Leonyuk, V. Maltsev, G.-J. Babonas. Scheme of generic relationship between the structures of Cu-containing oxodes. *Lithuanian J. Physics* V.37 N1 (1997) 46-58.
- 16. 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.
- 17. Л.И. Леонюк, Г.-Ю. Бабонас, Д.Ю. Пущаровский, В.В. Мальцев. Основные подразделения структурной систематики купратов. *Кристаллография* №2 (1998) 291-305.

- 18. G.-J. Babonas, L. Leonyuk, A. Reza, V. Maltsev. Optical studues of structural and electronic analogues of ladder-type cuprates. *Lithuanian J. of Physics* V.38 N5 (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 A₁₀Cu₁₇O₂₉ (A=Sr,Ca, Y, Bi). J. Magnetism Magnetic Materials V.196-197 (1999) 527-529.
- 20. L. Leonyuk, G.-J. Babonas, V. Maltsev. Structural regularities in a polysomatic model and superconductivity of ladder-type crystals. *Lithuanian J. Physics* V.38 N4 (1998) 355-361.
- 21. 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. Crystal Growth* V.187 (1998) 65-73.
- 22. 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 N9 (1998) 1591-1595.
- 23. L. Leonyuk, G.-J. Babonas, V. Rybakov, E. Sokolova, R. Szymczak, H. Szymzak, M. Baran, V. Maltsev, L. Shvanskaya. New members in the series of cuprates [*A*₂Cu₂O₃]*m*[CuO₂]*n*: a refinement of the crystal structure. *Z. fur Kristallographie* V.213 N7-8 (1998) 406-410.
- 24. L. Leonyuk, V. Maltsev, G.-J. Babonas, A. Reza, R. Szymczak. Polysomatic series and superconductivity in complex cuprates with ladder-type struktures. *Internat. J. Modern Phys. B* V.12 N 29/31 (1998) 3110-3112.
- 25. L. Leonyuk, V. Rybakov, E. Sokolova, V. Maltsev, L. Shvanskaya. Structural refinement of crystals m=n=1 in the series of $[M_2Cu_2O_3]m[CuO_2]n$ -type cuprates. Z. fur Kristallographie V.213 (1998), 406-410.
- 26. G.-J. Babonas, L. Leonyuk, A. Reza, V. Maltsev, L. Dapkus. Fine structure and optical spectra of [*M*₂Cu₂O₃]*m*[CuO₂]*n* crystals. *Supercond. Sci. Technology* V.12 (1999) 128-134.
- 27. L. Leonyuk, G.-J. Babonas, V. Maltsev, V. Rybakov. Polysomatic series in the structures of complex cuprates. *Acta Cryst.* V.A55 (1999) 628-634.
- 28. 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. Low Temperature Physics* V.117 N5/6 (1999) 1071-1075.
- 29. 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. Cryst. Growth V.198/199 N1-4 (1999) 619-625.
- 30. L. Leonyuk, G.-J. Babonas, R. Szymczak, H. Szymzak, M. Baran, A. Reza, V. Maltsev, L. Shvanskaya, V. Rybakov. Superconductivity in two-leg spin ladders [A₂Cu₂O₃]₅[CuO₂]₇ (A=Sr, Ca, Bi, Pb, Y). Europhys. Lett. V.45 N3 (1999) 387-392.
- 31. L. Leonyuk, E. Janod, L. Shvanskaya, G.-J. Babonas, V. Maltsev, A. Reza. Crystal growth conditions and structural features of ladder type superconductors. *J. Low Temperature Physics* V.117 N5/6 (1999) 1695-1699
- 32. V. Maltsev, L. Leonyuk, G.-J. Babonas, A. Vetkin, A. Reza. A use of the melt decanting method for the separetion of co-crystallizing phases in the system Bi(Pb)-Sr-Ca(Y,*RE*)-Cu-O. *J. Crystal Growth* V.198/199 N1-4 (1999) 626-630.
- 33. 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.* Obninsk, Russia (Edited by V.P.Ginkin). (1999) 296-304.
- 34. 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.
- 35. 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.

- 36. R. Szymczak, H. Szymczak, M. Baran, E. Mosiniewicz-Szablewska, L. Leonyuk, G.-J. Babonas, V. Maltsev, L. Shvanskaya. Magnetic and superconducting properties properties of the A₁₀Cu₁₇O₂₉ ladder system (A=Sr, Ca, Bi, Pb, Y). *Physica C* V.311 N3/4 (1999) 187-196.
- 37. 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.
- 38. 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. Physics* V.40 (2000) 58-62.
- 39. E. Janod, L. Leonyuk, V. Maltsev. Experimental evidence for a spin gap in the s=1/2 quantum antiferromagnet Cu₂(OH)₂CO₃. *Solid State Comm.* V.116 (2000) 513-518.
- 40. 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.* V.A56 (2000) 149-156.
- 41. 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 V1-4 (2000) 256-259.
- 42. 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*. P.Di Barba and A. Savini (Eds.) IOS Press (2000) 191-194.
- 43. N.I. Leonyuk, G. Bocelli, E.V. Koporulina, E.P. Shvanskii, L. Righi, V.V. Maltsev. Development of new non-linear dielectric materials in borate and borosilicate systems. *Studies in Applied Electromagnetics and Mechanics* V.18: Non-linear Electromagnetic Systems (ISEM'99), IOS Press (2000) 11-14.
- 44. 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*. P.Di Barba and A. Savini (Eds.) IOS Press (2000) 187-190.
- 45. V. Maltsev, L. Leonyuk, G.-J. Babonas, R. Szymczak, A. Reza. Growth of superconducting crystals (M₂Cu₂O₃)_m(CuO₂)_n. J. Crystal Growth V.211 (2000) 501-505.
- 46. A. Reza, G-J. Babonas, L. Leonyuk, V. Maltsev, R. Szymczak, M. Baran. Optical properties of copper oxysalt mineral linarite. *Materials Science* V.6 N4 (2000) 247-250.
- 47. 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.
- 48. 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.
- 49. 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 theCzech and Slovak Crystallographic Association. V.5 Special issue B (2000) 259-260.
- 50. 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.
- 51. G.-J. Babonas, L. Leonyuk, V. Maltsev, R. Szymczak, A. Reza, M. Baran, L. Dapkus. Physical properties of (*M*₂Cu₂O₃)_m(CuO₂)_n (*M*=Ca, Sr, Bi) Single Crystals with Bi-2212 Phase on their surface. *Acta Physica Polonica* V.100 (2001) 553-563.
- 52. L. Leonyuk, V. Maltsev, G.-J. Babonas, R. Szymczak, H. Szymczak, M. Baran. Structural units of cuprates in natural Cu-oxysalt. *Acta Cryst.* V.A57 (2001) 34-39.

- 53. L. Leonyuk, V. Maltsev, L. Shvanskaya, G.-J. Babonas, A. Reza, R. Szymczak, H. Szymczak, M. Baran. Crystal chemistry and properties of (M₂Cu₂O₃)_m(CuO₂)_n-type and related cuprates. In *"Studies of High Temperature Superconductors"*. Ed. by A. Narlikar V.37 (2001) 59-108.
- 54. 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. Crystal Growth* V.225 (2001) 162-167.
- 55. Н.И. Леонюк, Е.А. Волкова, В.В. Мальцев, Е. Кавалли. Раствор-расплавная кристаллизация и оптическая спектроскопия кристаллов неодимового и европиевого гептатанталатов. *Труды ВНИИСИМС* Т.ХІ (2002) 28-37.
- 56. В.В. Мальцев, Н.И. Леонюк. Кристаллохимические особенности купрато-боратов и раствор-расплавная кристаллизация SrCu₂(BO₃)₂. *Труды ВНИИСИМС* Т.XI (2002) 54 -65
- 57. В.В. Мальцев, Н.И. Леонюк, Г.-Ю. Бабонас. Выращивание кристаллов кальциевостронциевых купратов леддерного типа. *Труды ВНИИСИМС* Т.XI (2002) 38-53.
- 58. G.-J. Babonas, A. Reza, V. Maltsev, A. Galickas, L. Dapkus. Optical Properties of Copper Oxide Crystals. Lithuanian J. Physics V.42 (2002) 161-168.
- 59. G.-J. Babonas, R. Szymczak, M. Baran, A. Reza, V. Maltsev, J. Sabataityte, S. Dyeyev. Structural determination of physical properties in cuprates. *J. Crystal Engineering* V.5 (2002) 209-216.
- 60. V. Maltev, E. Janod. Crystallization of quasi-two-dimensional vanadates in the CaO-V₂O₃-VO₂-V₂O₅ system. *J. Crystal Growth* V.240 (2002) 170-175.
- 61. E.V. Koporulina, O.V. Pilipenko, V.V. Maltsev, N.I. Leonyuk, A.V. Mokhov. Flux growth, morphology and composition of YAl₃(BO₃)₄ crystals doped with Pr, Ho, Yb, Tm. *J. Optoelectronics and Advanced Materials* V.5 N3 (2003) 615-620.
- 62. V.V. Maltsev, N.I. Leonyuk. Crystallization, phase transitions and thermal stability of laddertype (M₂Cu₂O₃)_m(CuO₂)_n cuprates. *J. Optoelectronics and Advanced Materials* V.5 N4 (2003) 1017-1022.
- 63. E.A. Volkova, V.V. Maltsev, N.I. Leonyuk. Phase formation in neodymium tantalate based flux systems. *J. Optoelectronics and Advanced Materials* V.5 N4 (2003) 881-886.
- 64. A.V. Galakhov, V.R. Galakhov, V.I. Anisimov, E.Z. Kurmaev, A.V. Sokolov, L. Gridneva, V.V. Maltsev, L.I. Leonyuk, A. Moewes, S. Bartkowski, M. Neumann, and J. Nordgren. Influence of the Coulomb parameter U on partial densities of states of CuGeO₃: comparison with X-ray spectral data. *Eur. Phys. J.* V.B41 (2004) 295-300.
- 65. N.I. Leonyuk, E.V. Koporulina, V.V. Maltsev, O.V. Pilipenko, M.D. Melekhova, A. V. Mokhov. Crystal growth and characterization of YAl₃(BO₃)₄ doped with Sc, Ga, Pr, Ho, Tm, Yb. *Optical Materials* V.26, N4 (2004) 443-447.
- 66. V. Maltsev, N. Leonyuk, E. Koporulina, G. Dorokhova. Flux growth and morphology of SrCu₂(BO₃)₂ crystals. *J. Crystal Growth* V.270 (2004) 102-106.
- 67. N.I. Leonyuk, E.V. Koporulina, V.V. Maltsev, J. Li, H.J. Zhang, J.X. Zhang, J.Y. Wang. Growth and characterization of (Tm,Y)Al₃(BO₃)₄ and (Yb,Y)Al₃(BO₃)₄ crystals. *J. Crystal Growth* V.277 (2005) 252-257.
- 68. N.I. Leonyuk, E.V. Koporulina, V.V. Maltsev, A.V. Mokhov, O.V. Pilipenko. High temperature crystallization of NdAl₃(BO₃)₄ and YAl₃(BO₃)₄ doped with Sc³⁺ and Ga³⁺. *J. Crystal Growth* V.281 N2-4 (2005) 587-591.
- 69. 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.
- 70. О.В. Пилипенко, В.В. Мальцев, Н.И. Леонюк. Выращивание и морфология кристаллов (Nd,Y)(Al,Ga)₃(BO₃)₄ со структурой хантита. Вестник МГУ, серия 4 Геология. № 2 (2006) 68-69.
- 71. 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. Optical Materials* V.30 N1 (2006) 161-163.

- 72. М.Н. Никитина, В.В. Мальцев, Н.И. Леонюк. Влияние состава расплава на форму кристаллов КТіОРО₄. *Кристаллография* Т.52 № 5 (2007) 945-948.
- 73. В.В. Филиппов, И.Т. Боднарь, Н.В. Кулешов, Н.И. Леонюк, В.В. Мальцев, О.В. Пилипенко. Дисперсия и температурная зависимость показателей преломления чистых и легированных ионами Yb³⁺ кристаллов YAl₃(BO₃)₄ в видимом диапазоне спектра. Оптический вестник Т.74 № 10 (2007) 85-87.
- 74. 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. Optoelectronics and Advanced Materials* V.9 N5 (2007) 1206-1214.
- 75. 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. Optical Materials* V.30 N1 (2007) 161-163.
- 76. 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 N22 (2007) 3233-3235.
- 77. И.Т. Боднарь, В.В. Филиппов, Н.В. Кулешов, Н.И. Леонюк, В.В. Мальцев, О.В. Пилипенко. Некоторые оптические характеристики беспримесного и легированного ионами Yb³⁺ кристалла YAl₃(BO₃)₄. *Неорганические материалы* Т.44 № 8 (2008) 976-978.
- 78. О.В. Пилипенко, В.В. Мальцев, Е.В. Копорулина, Н.И. Леонюк, Н.А. Толстик, Н.В. Кулешов. Выращивание лазерных кристаллов (Yb,Er):YAl₃(BO₃)₄. *Кристаллография* Т. 53 № 2 (2008) 361-363.
- 79. V. V. Maltsev, E. A. Volkova, N. I. Leonyuk, N. A. Tolstik, N. V. Kuleshov. Highly efficient Er- and Yb – doped YAl₃(BO₃)₄ laser materials: crystal growth and characterization. J. Optoelectronics and Advanced Materials V.10 N11 (2008) 2890-2893.
- 80. N.A. Tolstik, G. Huber, V.V. Maltsev, N.I. Leonyuk, N.V. Kuleshov. Excited state absorption, energy levels and thermal conductivity of Er³⁺:YAB. *J.Applied Physics B: Lasers and Optics* V.92 N4 (2008) 567-571.
- 81. 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.
- 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. Physics: Condense Series* V.170 (2009) 012-010.
- 83. J.Y. Wang, H.J. Zhang, M.H. Jiang, M.N. Nikitina, V.V. Maltsev, N.I. Leonyuk. Flux growth and external morphology of KTiOPO₄ crystals. *Crystal Growth & Design* V.9 N2 (2009) 1190-1193.
- 84. N.A. Tolstik, V.E. Kisel, N.V. Kuleshov, V.V. Maltsev, N.I. Leonyuk. Er,Yb:YAl₃(BO₃)₄ efficient 1.5 μm laser crystal. *Appl. Phys.* V.B97 (2009) 357-362.
- 85. 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:YAl₃(BO₃)₄ epitaxial thin layers. *Optical Materials* V.32 (2010) 1377-1379.
- 86. Н.А. Толстик, В.Э. Кисель, Н.В. Кулешов, В.В. Мальцев, Е.В. Копорулина, Н.И. Леонюк. Er,Yb:YAl₃(BO₃)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. Т.1 (2010) 129-132.
- 87. В.С. Куражковская, Е.А. Добрецова, Е.Ю. Боровикова, В.В. Мальцев, Н.И. Леонюк. Инфракрасная спектроскопия и строение редкоземельных хромовых боратов *R*Cr₃(BO₃)₄ *R*=La-Er. *Ж. структурной химии* Т.52 № 4 (2011) 721-729.

- 88. Н.А. Толстик, В.Э. Кисель, Н.В. Кулешов, В.В. Мальцев, Е.В. Копорулина, Н.И. Леонюк. Перенос энергии между ионами Yb³⁺ И Er³⁺ в кристалле (Er,Yb):YAl₃(BO₃)₄. Оптика и спектроскопия Т.111 №1 (2011) 90-95.
- 87. 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):YAl₃(BO₃)₄ diode-pumped laser. *Optics Letters* V.37 N 13 (2012) 2745–2747.
- 88. K.N. Gorbachenya, V.E. Kisel, A.S. Yasukevich, N.V. Kuleshov, V.V. Maltsev, N.I. Leonyuk. High efficient continuous-wave diode-pumped Er,Yb:GdAl₃(BO₃)₄ laser. *Optics Letters* V.38 N 14 (2013) pp.2446–2448.
- E.Yu. Borovikova, E.A. Dobretsova, K.N. Boldyrev, V.S. Kurazhkovskaya, V.V. Maltsev, N.I. Leonyuk. Vibrational spectra and factor group analysis of rare-earth chromium borates, RCr₃(BO₃)₄, with R = La - Ho. *Vibrational Spectroscopy* V. 68 (2013) 82-90.
- 90. O.V. Kharissova, E.M. Kopnin, V.V. Maltsev, N.I. Leonyuk, L.-M.L. Rossano, I.Yu. Pinus, B.I. Kharisov. Recent advances on bismuth based 2223 and 2212 superconductors: synthesis, chemical properties and principal applications. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* V.39 (2014) 253–276.
- 91. V.V. Maltsev, E.V. Koporulina, N.I. Leonyuk, K.N. Gorbachenya, V.E. Kisel, A.S. Yasukevich, N.V. Kuleshov. Crystal growth of CW diode-pumped (Er³⁺,Yb³⁺):GdAl₃(BO₃)₄ laser material. *J. Crystal Growth.* DOI: 10.1007/s11182-014-0191-0 DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2013.11.100 (accepted).
- 92. E.A. Volkova, V.V. Maltsev, O.V. Kolganova, N.I. Leonyuk. High-temperature growth and comparative characterization of (Er,Yb):YAl₃(BO₃)₄ and NdAl₃(BO₃)₄ epitaxial layers. *J. Crystal Growth*. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2014.01.035 (accepted).