

УДК 548.73

ФИЗИКА

К. Л. Ованесян, А. Г. Петросян, Г. О. Ширинян

Особенности образования α - и β -фаз метабората бария из расплава

(Представлено академиком АН Армянской ССР М. Л. Тер-Микаеляном 30/XII 1988)

Благодаря удачному сочетанию нелинейно-оптических и механических свойств кристаллов β - BaB_2O_4 проблеме их получения уделяется большое внимание. Эффективность генерации гармоник д.ф. β - $\text{BaB}_2\text{O}_4 = 6 \times d_{\text{эф. КДР}}$ (1064 нм), порог лучевой прочности 20 Гвт/см² (0.1 нс, 1064 нм), область прозрачности 190—3500 нм. β -фазой обозначается низкотемпературная модификация метабората бария, которая нецентросимметрична и кристаллизуется при температурах ниже 925 С. При температурах выше точки фазового перехода 925 С образуется высокотемпературная модификация α - BaB_2O_4 , которая обладает инверсионной симметрией. Температура плавления BaB_2O_4 равна 1095 С, поэтому для получения β -фазы используется раствор-расплавный метод, позволяющий путем подбора растворителей и их концентрации снизить температуру ликвидус и проводить процесс при температурах ниже фазового перехода (¹).

В настоящей работе изучены особенности метабората бария при плавлении и затвердевании и определены граничные условия образования α - и β -фаз из чистых расплавов. Показано, что верхняя граница образования β -фазы лежит значительно выше 925 С.

В экспериментах использовались BaCO_3 и B_2O_3 марки ЧДА, механическая смесь которых в отношении 1:1 (в пересчете на BaO) плавилась в платиновом тигле с использованием высокочастотного нагрева. Температура контролировалась термопарой Pt—Pt/Rh (ПП₆₈), приведенной в контакт со стенкой тигля. Идентификация состава твердой фазы проводилась рентгеновским способом (ДРФ—2,0).

Выращенные кристаллы по внешней огранке делятся на две группы. По рентгеновским спектрам установлена принадлежность кристаллов одной из этих групп к α -модификации BaB_2O_4 , другой—к β -модификации. Образцы β - BaB_2O_4 , полученные из чистых расплавов, бесцветны и спектрально прозрачны в области 0,2—3 мкм. Генерации второй гармоники от излучения частотного лазера на гранате с неодимом наблюдалась визуально при 300 К на образцах диаметром 7 мм и толщиной 4 мм. Угловая зависимость интенсивности второй гармоники не снималась. Процесс затравления во всех опытах по выращиванию кристаллов проводился при температурах ≥ 1050 С, поэтому факт образования β -фазы при таких температурах поднял ряд вопросов, касающихся области существования β -фазы и кинетики фазового

перехода. Вместе с тем отсутствие на этом этапе очевидных факторов, ответственных за рост α - или β -фаз, предполагало возможную роль структурных частиц, присутствующих в расплавах, в образовании той или иной фазы.

Изучение фазового превращения при повышении температуры проводилось на порошке размельченного кристаллического образца β - BaV_2O_4 . Кинетика и степень фазового превращения оказались зависящими от выбранной температуры и продолжительности термообработки. Превращение сопровождается последовательным уменьшением интенсивности рефлексов, соответствующих β -фазе, с одновременным увеличением интенсивности рефлексов α -фазы. В табл. 1 приведены рентгенографические данные для однофазных исходных образцов α - и β - BaV_2O_4 и для образца β - BaV_2O_4 , подвергнутого двухчасовой термообработке при 960 С. Отметим, что после отжига при 940 С в течение четырех часов в образцах регистрируются лишь следы α -фазы. Таким образом, фазовое превращение при температурах вблизи ≥ 925 С протекает медленно, однако с повышением температуры ускоряется.

Таблица 1

Межплоскостные расстояния и относительные интенсивности β - BaV_2O_4 после термообработки при 960 С в течение 2 ч по сравнению с данными для однофазных β - BaV_2O_4 и α - BaV_2O_4

β - BaV_2O_4					α - BaV_2O_4		
Исходный образец			После термообработки		$d, \text{\AA}$	I/I_0	hkl
hkl	I/I_0	$d, \text{\AA}$	$d, \text{\AA}$	I/I_0			
			6.53	9	6.54	15	006
$\bar{1}11$	25	6.30	6.30	11			
			5.98	11	5.98	22	012
111	8	5.49	5.49	3			
220	8	4.14	4.15	3			
$\bar{1}12$	10	3.90	3.90	5			
			3.85	10	3.86	18	018
202	85	3.62	3.60	90	3.62	40	110
112	100	3.51	3.51	95			
			3.32	100	3.32	100	10.10
$\bar{2}22$	25	3.13	3.13	10			
			3.08	12	3.09	25	202
202	30	3.05	3.04	12			
$\bar{3}12$	8	2.93	2.93	3			
330	10	2.85	2.85	4			
			2.64	8	2.64	20	208
$\bar{4}21$	5	2.51	2.52	14			
			2.43	60	2.42	75	11.12
313	15	2.37	2.38	6			
			2.35	10	2.35	22	20.11
			2.28	3	2.30	8	214
402	8	2.12	2.12	7	2.13	20	128
333	8	2.09	2.09	8	2.09	15	300
512	35	2.07	2.07	15			
423	14	2.02	2.03	15	2.03	23	210

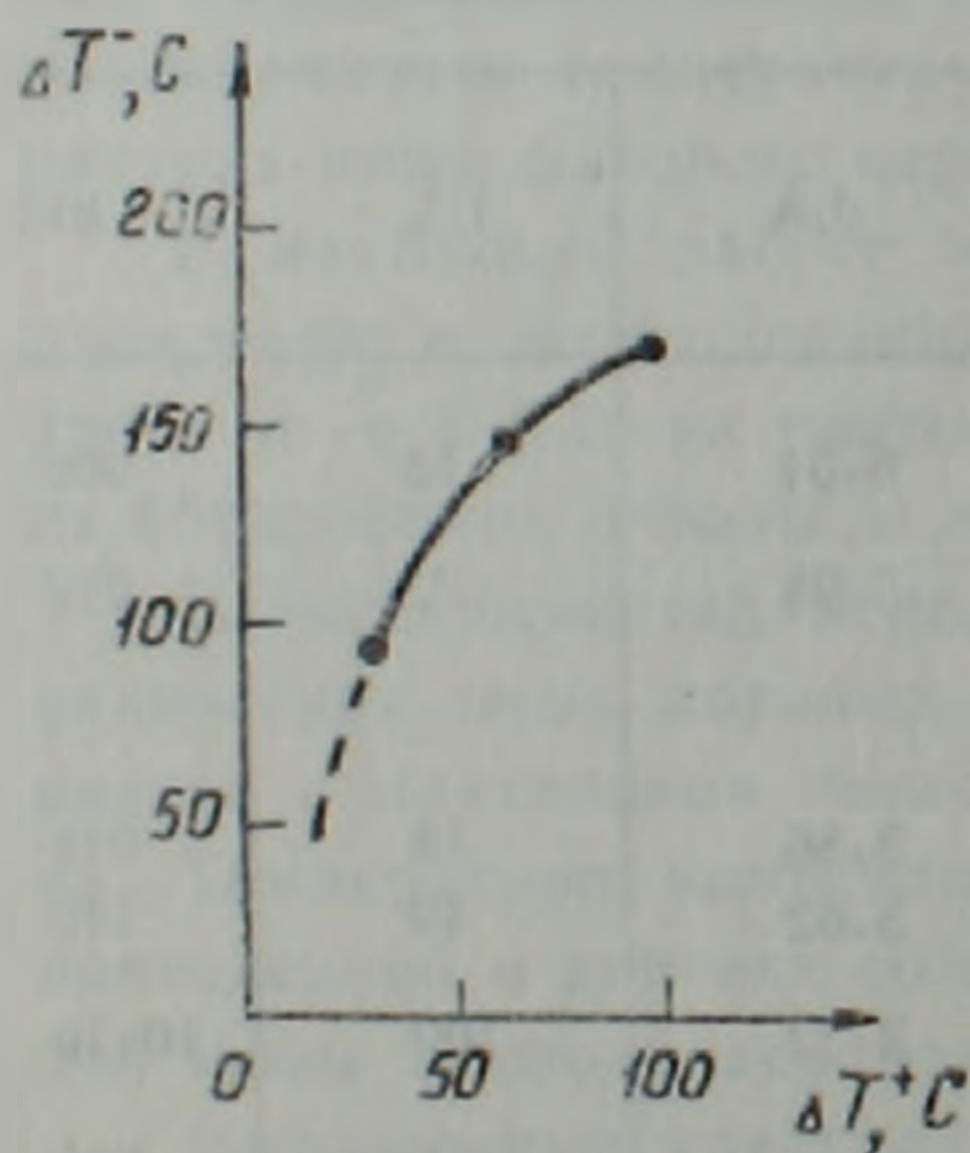
Для изучения взаимосвязей между состоянием расплава и формируемым составом твердой фазы расплавы перегревались до различных температур и далее охлаждались при визуальном контроле мо-

Таблица 2

Зависимость состава твердой фазы от температурно-временных характеристик

Тип затравки	Переохлаждение $\Delta T^-, \text{C}$	Выдержка (мин) ($\Delta T^+ = 100\text{C}$)	Состав твердой фазы
Pt-стержень	20	30	1
	20	120	2
	30	00	2
	40	30	2 + 3 (следы)
	40	120	2 + 3 (следы)
	40	300	2 + 3 (следы)
	60	30	2 + 3 (1:1)
	60	120	2 + 3 (1:3)
	60	300	2 + 3 (1:9)
	90	30	2 + 3 (1:1)
	90	120	2 + 3 (1:3)
	90	300	2 + 3 (1:9)
Без затравки	160	30	
	160	120	
	160	300	

мента затвердевания. На рисунке показана зависимость переохлаждения (ΔT^-) расплава от величины предварительного перегрева (ΔT^+) продолжительностью 30 мин. Измерения проводили в одном тигле с последовательным увеличением температуры перегрева в отдельных



Зависимость переохлаждения расплава BaB_2O_4 от величины перегрева продолжительностью 30 мин

опытах. Эта зависимость использовалась для регулирования температуры спонтанной кристаллизации, а также в опытах по вытягиванию образцов на платиновую проволоку в широкой области переохлаждений $\Delta T = 30 \div 90 \text{ C}$ с последующим быстрым охлаждением. Несмотря на то, что все расплавы имеют одинаковый химический состав (с точностью до изменений, обусловленных испарением), формируемый состав твердой фазы неодинаков. Согласно рентгеновским спектрам он соответствует $\alpha\text{-BaB}_2\text{O}_4$, $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ или же их смеси в зависимости от условий опытов. Полученные взаимосвязи иллюстрируются данными табл. 2. Таким образом, перегрев расплава является основным параметром, определяющим состав твердой фазы, формируемой при кри-

тализации. Перегретые расплавы обнаруживают склонность к переохлаждению, а продолжительность обработки расплава регулирует и количественное содержание в образцах β -фазы (β -фаза регистрируется в образцах, полученных при $\Delta T \geq 40$ C; количественное содержание этой фазы возрастает с увеличением продолжительности перегрева).

Результаты исследований поведения метабората бария при плавлении и затвердевании, а также при температурном воздействии позволяют сделать ряд выводов и предположений. Температура фазового перехода 925 C действительно является температурой, выше которой β -фаза метабората бария нестабильна. Она претерпевает фазовое превращение с переходом в α -модификацию. Однако эта температура не характеризует границы образования α - и β -фаз при обратном порядке превращений от температуры выше ликвидус, т. е. при снижении температуры. В соответствии с полученными данными β -фаза может при определенных условиях зарождаться при более высоких температурах. В зависимости от температурных условий опытов она после формирования может полностью или частично трансформироваться в α -фазу. Наличие следов β -фазы в образцах, полученных при $\Delta T = 40$ C, т. е. при 1055 C (табл. 2) позволяет рассматривать эту температуру как верхний предел существования β -фазы или, по крайней мере, ее сохранения в условиях закалочного охлаждения.

Причиной образования β -фазы при кристаллизации перегретых расплавов может являться разрушение в них структурных центров или фрагментов α -фазы. В этом случае в соответствии с принципом простоты энергетически выгоднее образование зародышей β -фаз, так как элементарная ячейка β -BaB₂O₄ содержит 12 формульных единиц, а ячейка α -фазы—18 формульных единиц и имеет протяженный размер— $c=39,192$ А). Как уже указывалось выше, высокотемпературная неустойчивость β -фазы ведет к ее превращению в α -фазу, и это обстоятельство является серьезным препятствием при получении из расплава крупных монокристаллов.

В заключение отметим, что сказанное справедливо для стехиометрических расплавов. В наших опытах не было зафиксировано заметных изменений в температурах плавления после нескольких циклов плавления и затвердевания. Однако при избытке одного из компонентов систему следует рассматривать как раствор-расплавную (растворитель BaO или B₂O₃). Влияние возможного испарения на наблюдаемую картину и учет этого обстоятельства при обсуждении результатов требуют дополнительного исследования.

Институт физических исследований
Академии наук Армянской ССР

Կ. Լ. ՇՈՂՉԱՆՆԱՅԱՆ, Ա. Գ. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ, Գ. Հ. ՀԻՐԵՆՅԱՆ

Բարիումի մետաբորատի α - և β -փազերի հալույթից առաջանալու
առանձնահատկություններ

Աշխատանքում ուսումնասիրված են բարիումի մետաբորատի ցածր ջերմաստիճանային β -BaB₂O₄ փազի հատկությունները հալվելու և պնդանա-

լու ժամանակ, որոշված են մաքուր հալույթից բյուրեղանալու դեպքում նրա առաջացման ջերմաստիճանային սահմանները: Հայտնաբերված է, որ β - BaB_2O_4 -ը սաղմնավորվում է ֆազայի անցման 925°C ջերմաստիճանից զգալի բարձր ջերմաստիճաններում: Ֆազային անցման կինետիկայի ուսումնասիրությունը ցույց է տվել, որ 925°C մոտ ջերմաստիճաններում վերափոխումը ընթանում է բավական դանդաղ և արագանում է ջերմության բարձրացման հետ: Կազմավորվող պինդ ֆազի բաղադրությունը վրա հալույթի գերտաքացածության ազդեցության տվյալների վերլուծությունը հնարավորություն է տալիս հզրահանգելու, որ հալույթում α -ֆազի բաղադրական մասնիկների բայթայման դեպքում էներգետիկ տեսակետից ձևավորվում է կառուցվածքով ավելի պարզ β -ֆազի առաջացումը, չնայած հետագայում այն վերափոխվում է α -ֆազի: Այդ հանգամանքը հանդիսանում է հալույթից β - BaB_2O_4 -ի խոշոր բյուրեղների ստացման հիմնական խոչընդոտը:

ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

¹ Jiang Aldong, Cheng Fen, Lin Qi e. a., J. Synthetic Crystals, v. 15, № 2, p. 102 (1986).