

**МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

имени М. В. ЛОМОНОСОВА

---

**ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ**

КАФЕДРА КРИСТАЛЛОГРАФИИ И КРИСТАЛЛОХИМИИ

**Специальность: геохимия**

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

*Синтез и раствор-расплавная  
кристаллизация стронциевого  
купратобората*

*Выполнила*

студентка 414 гр.

**КОМОСКО А. В.**

*Научный руководитель*

к. г.-м. н., ст. н. сотр.

**МАЛЬЦЕВ В. В.**

*Официальный оппонент*

к. г.-м. н., ст. преп.

**КОПОРУЛИНА Е. В.**

*Зав. кафедрой*

академик РАН, проф.

**УРУСОВ В. С.**

Москва - 2003

<b>Содержание</b> .....	стр.1
<b>Введение</b> .....	стр.2-3
<b>1. Кристаллохимия медьсодержащих боратов</b> .....	стр.4
1.1. Структура $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ .....	стр.4
1.2. Структурные признаки купратоборатов .....	стр.4-7
1.3. Физические свойства $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ .....	стр.7-8
1.4. Методы получения $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ .....	стр.8-10
1.5. Твердофазный синтез .....	стр.10-11
1.6. Раствор-расплавная кристаллизация.....	стр.11-13
1.7. Фазообразование в системе Sr-Cu-B-O .....	стр.13-19
<b>2. Техника и методика эксперимента</b> .....	стр.20
2.1. Аппаратура .....	стр.20-21
2.2. Исходные реактивы .....	стр.21-22
2.3. Процедура эксперимента .....	стр.22-26
<b>3. Результаты и их обсуждение</b> .....	стр.27-34
<b>Выводы</b> .....	стр.35
<b>Литература</b> .....	стр.36-37

## Введение

В последнее время выявлено несколько новых магнитных систем с так называемой спиновой щелью. К числу последних принадлежит купратоборат  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ , свойства которого изучались на керамических образцах [1]. Магнитная восприимчивость у него резко падает при 20К, а спиновая щель наблюдается при  $\sim 30$  К. Несмотря на неоднократные попытки, пока никому еще не удалось получить монокристалл достаточного размера и качества для выявления анизотропии магнитных характеристик и их корреляции со структурой кристалла. Настоящая бакалаврская работа «Синтез и раствор-расплавная кристаллизация стронциевого купратобората» является продолжением работы коллектива, в котором автор работает в настоящее время. В прошлом учебном году работа также проводилась по этой теме. Реальными препятствиями на нашем пути были сложность системы, ее слабая изученность, а также довольно скудные литературные данные, посвященные, кстати, практически полностью структуре этого соединения и его физическим свойствам, но никак не синтезу. Отрывочные сведения из статей позволяют предположить, что проблемой получения достаточно крупного монокристалла стронциевого купратобората до сих пор вообще никто не занимался. Все физические исследования проводились лишь на поликристаллических образцах, полученных методом твердофазного синтеза, который позволяет синтезировать это соединение достаточно тривиальным способом и в достаточном количестве. Чистота же полученного сырья невысока, как правило в конечном продукте присутствуют компоненты исходной шихты. Кроме того, купратоборат получается лишь в виде порошка, пригодного фактически лишь для констатации факта его синтеза. Лишь ограниченное количество измерения физических свойств, в частности магнитных, может быть проведено в этом случае.

Получение монокристаллов, приемлемых по размеру и качеству для количественного исследования физических свойств, на данный момент остается одной из важнейших задач.

Целью данной работы является изучение фазообразования в многокомпонентных системах, содержащих стронций, медь и бор, а также получение кристаллов  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  для последующего их изучения. Она является логическим продолжением предыдущей работы, представленной на

третьем курсе. Основная часть ее выполнена при прохождении производственной практики прошлым летом, а также в осеннем и весеннем семестрах 2002/2003 учебного года.

Все эксперименты проводились в лаборатории роста кристаллов на кафедре кристаллографии и кристаллохимии геологического факультета МГУ под руководством старшего научного сотрудника В.В. Мальцева.

Автор выражает благодарность за оказанную помощь в написании бакалаврской работы кандидату геолого-минералогических наук, старшему научному сотруднику В.В. Мальцеву; доктору химических наук, профессору Н.И. Леонюку; а также за помощь в исследовании полученных образцов к.г.-м.н. Н.В. Зубковой.

## 1. Кристаллохимия медьсодержащих боратов

### 1.1. Структура $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$

Впервые структура  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  была определена в 1991 году [2] методом рентгеновской порошковой дифракции. Параметры решетки вычислены из 20 рефлексов в пределах  $30^\circ < 2\theta < 40^\circ$ , снятых на дифрактометре Rigaku. Определено, что данное соединение кристаллизуется в тетрагональной сингонии с пространственной группой  $I4_2m$  и параметрами элементарной ячейки  $a=8.995(1)\text{\AA}$ ,  $c=6.649(1)\text{\AA}$ , объемом  $V=537.9(1)\text{\AA}^3$  с  $Z = 4$ . Структуру его составляют слои из  $\text{CuO}$  и  $\text{BO}_3$ -треугольники. Они расположены параллельно оси  $c$  в структуре и отделены друг от друга слоями  $\text{Sr}^{2+}$  ионов (рис.1). Все ионы меди находятся в кристаллографически эквивалентных позициях.  $\text{CuO}_4$  квадраты попарно связаны между собой атомами кислорода  $\text{O1}\dots\text{O1}$  (рис. 1). Также в структуру входят другие атомы кислорода  $\text{O2}\dots\text{O2}$ , которые образуют с атомами бора  $\text{BO}_3$  треугольники, контактирующие посредством атомов  $\text{O1}$ . Атомы кислорода  $\text{O2}$  формируют квадраты, внутри каждого из которых расположены атомы  $\text{Sr}$  [2].

### 1.2. Структурные признаки купратоборатов

Основным кристаллохимическим отличием солей, в том числе купратов и боратов, от оксидов является то, что в солях атомы кислорода образуют устойчивые комплексы с анионообразователями, т.е. с бором или же медью, которые часто объединяются в сплошные структурные мотивы. С другой стороны, атомы кислорода анионных комплексов связаны с другими катионами, но более слабо. Особенность оксидов состоит в том, что кислород не имеет предпочтительных связей ни с одним из катионов. Поэтому их структуры строятся на основе плотнейших упаковок (ПУ) из атомов кислорода, представляющие собой в разной степени искаженные гексагональную и кубическую плотнейшую упаковки.

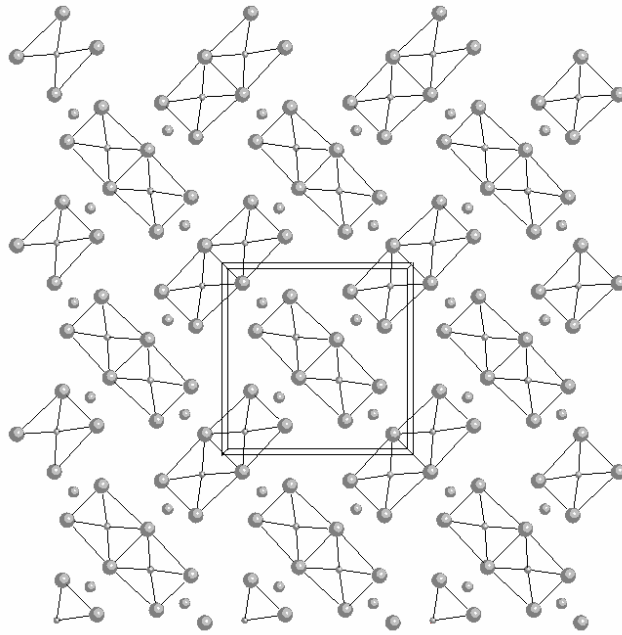


Рис. 1. Проекция одного атомного слоя из  $\text{CuO}_4$ -квадратов, соединенных между собой сторонами, в структуре  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  на плоскость  $ab$  [2]: атомы кислорода, бора и меди показаны соответственно большими, средними и малыми кружками, атомы Sr на рисунке не представлены и расположены между такими слоями.

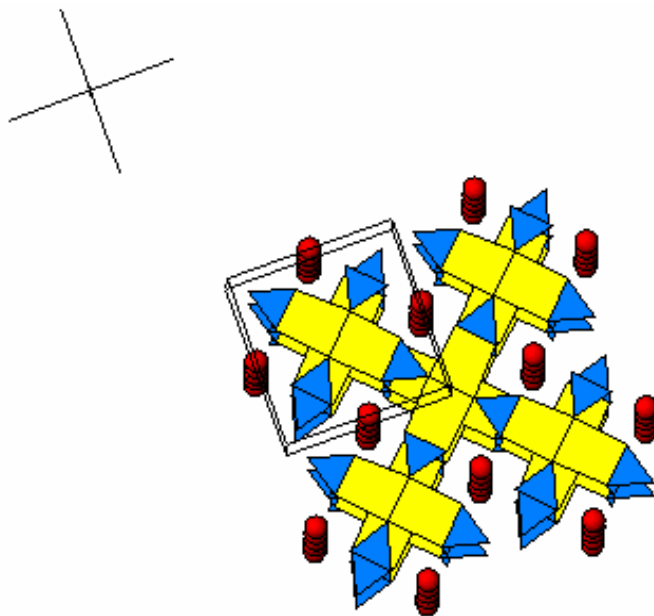


Рис. 2. Проекция, близкая к  $(ab)$ , одного слоя кристаллической структуры  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ . Димеры из четырехугольников Cu-O (желтый цвет) соединены сторонами с  $\text{BO}_3$  – треугольниками (голубой цвет), между которыми в пустотах расположены атомы Sr (красные кружки).

В частности, у боратов четко выделяется бор-кислородный полиэдр  $\text{BO}_3$  или  $\text{BO}_4$ . Связи между кислородом и бором в них гораздо сильнее, чем с катионом. Аналогичный принцип связи между медью и кислородом возникает и у купратов. У них кислотообразующим катионом является медь, которая формирует более сильную связь с кислородом, чем с катионом соответствующей соли. Примером такого рода являются плоскости из  $\text{Cu-O}$  квадратов в структуре  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$ [3].

Однако, в силу особых свойств меди, четкой границы между купратами (солями) и оксидами не существует. Соли слабых кислот могут содержать оба типа атомов кислорода, как связанные в анионные мотивы, так и не принадлежащие им. Это – промежуточная группа, названная оксоосолями меди. Примеры оксоосолей есть у силикатов, боратов и других соединений.

Медьсодержащие бораты зачастую содержат как медь-кислородные, так и бор-кислородные полиэдры. Различные сочетания этих полиэдров порождает большое количество соединений в системе бор-медь-кислород. Такие фазы нельзя однозначно отнести ни к одному, ни к другому структурному типу. Их можно структурно подразделить на следующие группы.

Нульмерная (1D), или островная структурная единица из смешанных купратоборатных анионов известна пока лишь у  $\text{Sr}_2\text{Cu}(\text{BO}_3)_2$  [4].

Одномерные купратобораты пока не известны, поэтому перейдем сразу к описанию следующих структурных типов.

Большинство купратоборатов относятся к двумерным (2D), т.е. слоистым, как и  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  (см. раздел 1.1), и их в свою очередь можно разделить еще на две подгруппы.

А) Первые из них принадлежат к структурному типу купрата  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ . Они могут быть отнесены к категории двумерных благодаря наличию плоскости из  $\text{Cu-O}$  квадратов, соединенных вершинами. В-О- комплексы располагаются в параллельных им слоях, замещая или чередуясь с «гангельной» медью исходной структуры.

Б) Ко второй подгруппе относятся соединения, структуры которых содержат слои из комплексов  $[\text{CuBO}_5]$  и  $[\text{Cu}_2\text{B}_2\text{O}_{10}]$ , дополненные  $\text{Cu-O}$  квадратами. К ней принадлежит и изучаемое нами соединение  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  – одного из наиболее привлекательных представителей этой группы (рис.2).

Учитывая эти особенности, предпочтительнее, чтобы в качестве основной структурной единицы фигурировал смешанный купратоборатный радикал  $[\text{Cu}_2\text{B}_2\text{O}_6]^{2-}$ . Тогда формула медьсодержащего бората может быть представлена как  $\text{Sr}[\text{Cu}_2\text{B}_2\text{O}_6]$  [3].

Трехмерные (3D), или каркасные, купратобораты построены из тех же комплексов, что и 2D фрагменты первой подгруппы –  $\text{Cu}_2\text{B}_2\text{O}_{10}$ . Такой каркас из Cu-O квадратов и As-O тетраэдров найден в минерале оливоците  $\text{Cu}_2(\text{AsO}_4)(\text{OH})$ .

Таким образом, проанализированы общие черты строения известных медьсодержащих боратов, в которых выделяются смешанные комплексы, состоящие из Cu-B-O анионов и полианионов. Принимая во внимание структурные особенности купратоборатов, можно более ясно понять причины уникальных физических свойств этих соединений, а также представить принцип комплексообразования в изучаемых нами поликомпонентных расплавах.

### **1.3. Физические свойства $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$**

Открытие высокотемпературной сверхпроводимости активизировало изучение двумерного антиферромагнетизма, который связан с этим явлением. Магнитные свойства  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  активно стали исследоваться с 1991 года, после того, как было обнаружено, что это соединение имеет особые связи между слоями CuO- димеров и является новой двумерной системой со спиновой щелью, которая проявляется при температуре в 30 К [2]. Также была измерена магнитная восприимчивость и высоко-полярная намагниченность в керамике  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ . Двумерный ортогональный мотив димеров Cu как раз и отвечает за его уникальные свойства. Такие купраты представляют собой новый класс 2D – систем со спиновой щелью, расположенной между слоями, которые составлены  $\text{BO}_3$  треугольниками и  $\text{CuO}_4$  - квадратами [6].

Не совсем закономерное поведение спиновой щели, наблюдаемое в высокотемпературном купрате, также стимулировало интерес к изучению 2D-систем купратов. Среди них найдены новые соединения, которые имеют двумерный характер, такие как  $\text{SrCu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaV}_2\text{O}_5$ ,  $(\text{VO}_2) \text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Cu}_2(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2)_2\text{Cl}_4$  и  $\text{CaV}_4\text{O}_9$  [5].



Были найдены также вещества, которые можно описать в рамках одномерной (1D) модели, как например,  $\text{SrCu}_2\text{O}_3$  ( $S=1/2$  – лестничная система),  $\text{Y}_2\text{BaNiO}_5$  ( $S=1$  система Халдайна) и  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  ( $S=1/2$ -чередующаяся цепь) [1].

Соединение  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  было изучено на начальном этапе авторами [2], которые показали, что стандартное состояние спиновой щели наблюдается при 20К. Исследование данного антиферромагнетика привело к выводу, что магнитные свойства купратобората связаны с его структурными особенностями.

Авторы [5] более подробно изучили высокотемпературные расширения данной модели и в своей работе оценили зависимость точки фазового перехода в структуре  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  от температуры.

#### 1.4. Методы получения $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$

Получение монокристалла  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  достаточно больших размеров является на данный момент одной из наиболее сложных и основных задач. Ряд исследователей проводили опыты по синтезу этих кристаллов различными способами. Некоторые из них мы представим ниже.

Впервые мелкокристаллический купратоборат стронция был получен в 1991 году [2]. Основными компонентами были взяты порошковые стехиометрически пропорциональные реагенты:  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Смесь этих препаратов готовилась в среде гексана и затем последовательно нагревалась, сначала до  $600^\circ\text{C}$  в течение 30 минут и далее до  $850^\circ\text{C}$  за 18 часов. Опыт периодически прерывался для перетиранья образца. В результате образовалась однофазная керамика требуемого состава, что проверялось с помощью рентгенофазового анализа.

Отдельные мелкие кристаллы были получены из раствора в расплаве  $\text{LiBO}_2$ , который добавлялся в пропорции 7:1 (растворитель и шихта соответственно) в массовом соотношении. Полученная смесь нагревалась в платиновом тигле до  $850^\circ\text{C}$ , и охлаждалась до  $600^\circ\text{C}$  по  $6^\circ\text{C}/\text{час}$ , а затем до комнатной температуры, после чего полученные кристаллы были механически удалены из тигля. Кристаллы голубого цвета размером  $0.20 \times 0.08 \times 0.03$  мм были использованы для структурного анализа.

Н. Kageyama, К. Onizuka [6] синтезировали поликристаллический агрегат

$\text{Sr}_{1-x}\text{A}_x\text{Cu}_2(\text{BO}_3)_2$  ( $\text{A} = \text{Ba}, \text{Ca}; 0 < x < 0.3$ ) методом твердофазных реакций. Исходный материал  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  перемешивался и затем нагревался в атмосфере кислорода до  $850^\circ\text{C}$  в течении суток. Далее в течение 2-4 недель температура постепенно повышалась до  $900^\circ\text{C}$  с периодическим перемешиванием. Таким образом, проанализировав полученный однофазный порошок, определены параметры ячейки и температура, при которой появляется спиновая щель.

В 1999 году Н.Кageyama, К.Yoshimura и др.[1] тоже получили  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  в результате твердофазного синтеза. Исходной шихтой брались следующие вещества:  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{CuO}$ , и  $\text{B}_2\text{O}_3$  с чистотой 99.9%. Порошок нагревался до  $850^\circ\text{C}$  в течение двух недель, при периодическом перемешивании. Рентгенофазовым анализом было определено, что он не содержит примесей, а лишь  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ .

Получение кристаллов  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  раствора в расплаве в атмосфере воздуха в платиновых тиглях проводилась также авторами [7]. Исходными веществами здесь служили карбонат стронция  $\text{SrCO}_3$ , оксид меди  $\text{CuO}$ , борный ангидрид  $\text{B}_2\text{O}_3$ , тетраборат натрия  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  и метаборат лития  $\text{LiBO}_2$ . При этом эксперименты проводились как с предварительным обезвоживанием растворителя – тетрабората натрия, так и без этой процедуры. Растворитель и остальные вещества брались в стехиометрии, соответствующей  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ , как 7:1. В других опытах исходная шихта состава  $\text{SrCO}_3:\text{CuO}:\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} = 1:1:1$  или  $\text{SrCO}_3:\text{CuO}:\text{LiBO}_2 = 1:1:3$  обезвоживалась благодаря многократному нагреванию до  $550^\circ\text{C}$ . Шихта нагревалась до  $900-950^\circ\text{C}$  по  $10^\circ\text{C}/\text{час}$  на протяжении от 5 до 24 часов, после чего охлаждалась до  $500-600^\circ\text{C}$ . Полученные кристаллические фазы механически извлекались из тигля. Основными из них являются стронцевые бораты и купратобораты, а также бораты лития и оксид меди. Также присутствуют кристаллы сиреневого цвета –  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ .

Таким образом, на основе представленных методов синтеза купратоборатов и анализе структурных и кристаллохимических особенностей синтезированных соединений, можно сделать вывод, что наиболее приемлемыми растворителями для раствор – расплавной кристаллизации являются  $\text{LiBO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  и  $\text{B}_2\text{O}_3$  [7].

Раствор-расплавная кристаллизация в своем первоначальном “классическом” виде, т.е. на основе исходных кристаллообразующих компонентов и растворителя, не позволила достичь обнадеживающих результатов. Помимо необходимого нам купратобората, в полученных образцах присутствовали сопутствующие фазы оксида меди, стронция, бора и др. Это практически исключало возможность их разделения каким-либо образом.

Вследствие этого была избрана другая методика, позволившая получать образцы с меньшим количеством сопутствующих фаз. Идея применить данную методику взята из [10], где аналогичный способ использовался для выращивания монокристаллов кальциевых ванадатов.

По аналогии с [10] предполагалось сначала получить купрато-борат методом твердофазного синтеза в субсолидусной области, благодаря большей длительности проведения опыта и более частой и тщательной гомогенизации шихты, добиться по возможности его 100%-ного выхода. И только после получения керамики, по составу соответствующей  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ , в сочетании с наиболее оптимальным растворителем, выращивать монокристаллы. Этот подход, очевидно, является единственно возможным в данном случае, поскольку купрато-борат стронция инконгруэнтно плавится при  $900^\circ\text{C}$ .

### **1.5.Твердофазный синтез**

Метод твердофазного синтеза в практическом отношении наиболее прост и надежен, а вероятность образования каких-либо побочных фаз минимальна, поскольку в шихте присутствуют только те элементы, которые ожидаются в получаемом соединении. Кроме того, здесь отпадает необходимость в тщательном подборе материала тигля, ведь в его основе лежит твердофазная реакция, проходящая хотя и при высоких температурах, но не доходящих до температуры плавления самого легкоплавкого компонента в шихте. Таким образом, используя данный метод, возможно синтезировать и интересующее нас соединение.

Таким способом невозможно получить монокристаллический образец. Результатом твердофазной реакции обычно является поликристаллическая масса, иначе говоря, керамика. Кроме того, поскольку плавление при твердофазном синтезе не допускается, соответственно все реагенты в шихте

находятся в одном состоянии – твердом, потому химическая реакция, проходящая между ними, имеет минимальную скорость. Поэтому, как правило, этот эксперимент требует значительных затрат времени. Исходные реагенты шихты тщательнейшим образом перетирают, дабы создать максимальную площадь соприкосновения реагентов. В течении собственно эксперимента шихта также нуждается в периодической гомогенизации. Сократить время и повысить качество конечного продукта также можно путем прессования шихты в таблетки при высоком давлении их дальнейшего прокаливания. Однако из-за отсутствия необходимого оборудования такой эксперимент не проводился.

### **1.6. Раствор-расплавная кристаллизация**

Кристаллизация из растворов-расплавов, как самостоятельный метод стала развиваться с конца 40-х годов прошлого века в связи с открытием Вулом в 1944 году сегнетоэлектрических свойств у титаната бария, а затем начались исследования ферритов, которые потребовали монокристаллов [11].

В ряду известных методов выращивания кристаллов раствор-расплавная кристаллизация занимает как бы промежуточное положение: с одной стороны водные растворы, с другой расплавы. Одно из ее достоинств состоит в том, что практически всегда, для любого вещества можно найти приемлемый растворитель. Еще одним положительным моментом является ширина охвата различных составов, включая инконгруэнтно плавящиеся соединения. Наиболее широко применяемый способ задания пересыщения в растворе-расплаве - его охлаждение. Это связано с возможностью упрощения технологии выращивания, что в условиях высоких температур играет важную роль.

Основная особенность раствор-расплавного метода, или кристаллизации из многокомпонентных систем заключается в том, что процесс может осуществляться на воздухе при температуре, существенно ниже, чем температура плавления синтезируемого вещества.

Один из недостатков связан с тем, что содержание в кристаллизационной среде растворителя предопределяет возможность вхождения примесей в кристалл.

Таким образом, для успешного хода кристаллизации, прежде всего необходим правильный подбор растворителя, который должен обладать, по крайней мере, следующими свойствами:

- а) достаточно хорошо растворять кристаллизуемое вещество;
- б) характеризоваться достаточно большим температурным коэффициентом растворимости (наклоном кривой ликвидуса);
- в) иметь низкую упругость пара;
- г) быть инертным по отношению к материалу контейнера.

Пересыщение раствора, необходимое для успешной кристаллизации, создается снижением температуры или путем испарения растворителя. Способ охлаждения раствора получил наибольшее распространение при выращивании крупных кристаллов. Метод испарения позволяет выращивать кристаллы, устойчивые в узком интервале температур.

Методы кристаллизации из раствора в расплаве делятся на две группы: спонтанная кристаллизация и кристаллизация на затравку [8].

*Спонтанная кристаллизация* используется главным образом для выращивания кристаллов новых соединений. Он технически очень прост. Но размеры и качество кристаллов, как правило, невысоки, так как условия кристаллизации недостаточно контролируются.

Анализ данных по основным параметрам спонтанной кристаллизации показывает, что весь ростовой цикл сводится к трем этапам работы [11]: приготовлению шихты, раствора-расплава и охлаждению системы. Для развития равновесных форм кристалла необходимо преодоление величины критического пересыщения. Спонтанное зарождение тем вероятнее, чем выше пересыщение среды. Поэтому начальный период охлаждения должен быть кратковременным и быстрым.

*Кристаллизация на затравку* получила развитие в связи с необходимостью выращивания достаточно крупных и совершенных монокристаллов. Существует несколько способов затравливания, но мы не будем их конкретно рассматривать, т.к. для получения необходимого нам соединения мы использовали метод спонтанной раствор-расплавной кристаллизации со снижением температуры.

*Расплавом-растворителем* является любое из двух простых веществ, имеющее более низкую температуру плавления и способное переводить другое

вещество в жидкое состояние при температуре более низкой, чем точка плавления растворяемого соединения [11]. При этом решающими являются следующие факторы: сравнительно невысокая температура плавления, низкая упругость пара, инертность во взаимодействии с материалом контейнера и с атмосферой кристаллизации. Этим требованиям отвечают оксиды и соли ряда щелочных и щелочноземельных элементов. Самые сильные растворители - борный ангидрид, бура, оксиды свинца, бария и висмута. Растворители средней силы - галоиды щелочных металлов. Еще меньшей растворяющей способностью обладают молибдаты и вольфраматы.

Также в качестве растворителей применяются расплавы боратов. Основными их преимуществами являются высокая, практически универсальная растворяющая способность, гораздо более низкие температуры плавления и умеренная, как правило, вязкость расплава.

### **1.7. Фазообразование в системе Sr-Cu-B-O**

Подробно закономерности фазообразования для данной системы изложены в [12].

Как видно из таблицы 1, во всех экспериментах, кроме 1512, была получена мелкокристаллическая масса, в которой даже визуально можно выделить 3 хорошо раскристаллизованные фазы (рис 3).

Первая из фаз, преобладающая в опыте 1506, представляет собой темные, почти черные, с металлическим блеском, ромбической или прямоугольной формы, иногда удлинённые кристаллы размерами до 4 мм. Вторая фаза - прозрачные стекловидные удлинённые кристаллы светло-синего или голубого цвета.

И, наконец, образуются прозрачные кристаллы сиреневого или темно-синего цвета, в виде прямоугольных пластинок. Эти пластинки зачастую образуют объёмные сростки.



б

Рис.3 “as grown”фрагмент (опыт 1509).

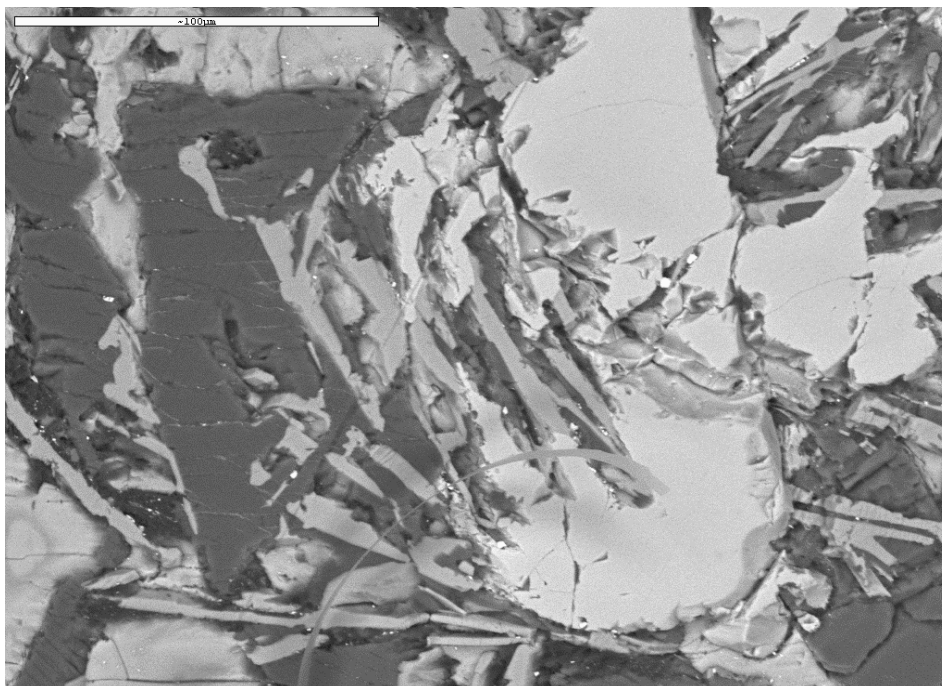


Рис.4. Электронномикроскопический снимок поликристаллических образцов из опыта 1507.

Процесс твердофазного синтеза, направлен, как уже говорилось выше, на гарантированное получение относительно чистого керамического образца  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ . Конечный продукт в опыте 1510, визуально отличался от результатов остальных четырех экспериментов. В финале опыта была получена скрытокристаллическая масса темного, почти черного цвета. Однако, по результатам рентгенофазового анализа, она оказалась аналогичной фазе 3, т.е. очевидно являлась поликристаллическим вариантом  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ . Кроме того, в спектре этого опыта присутствовали достаточно сильные отражения, идентифицированные как оксиды меди и стронция. Очевидно, они проявляются вследствие неполной твердофазной реакции. Вероятнее всего, для прохождения полной реакции требуется гораздо больший временной интервал. Кроме того, стартовые компоненты в шихте не прессовались, что в данном случае являлось гарантом более полного прохождения реакции (рис.5).

Как видно из снимков, выполненных на электронном микроскопе в обратных электронах, фазы четко различаются по составу (рис.4)

Данные рентгенофазового анализа позволяют сделать заключение, что изометричные, хорошо ограненные кристаллы темного, практически черного цвета есть не что иное, как смесь оксидов меди куприта  $\text{CuO}$  и тенорита  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Они образуются, очевидно, как результат неполной реакции между исходными компонентами в шихте. В зависимости от начальной загрузки тигля и температурного режима конкретного опыта, эта фаза проявлялась в большей или меньшей степени, однако полностью от нее избавиться при классическом раствор-расплавном синтезе не удавалось. Возможно, следует использовать исходную шихту с дефицитом  $\text{CuO}$ , что в дальнейшем планируется проверить экспериментально. Исключением лишь был опыт 1512, где был проведен предварительная твердофазная реакция в шихте и за счет этого не осталось непрореагировавшего оксида меди. В целом же образование кристаллов этой фазы не представляет особой проблемы, т.к. в раскристаллизованных образцах она может быть легко удалена механическим способом.



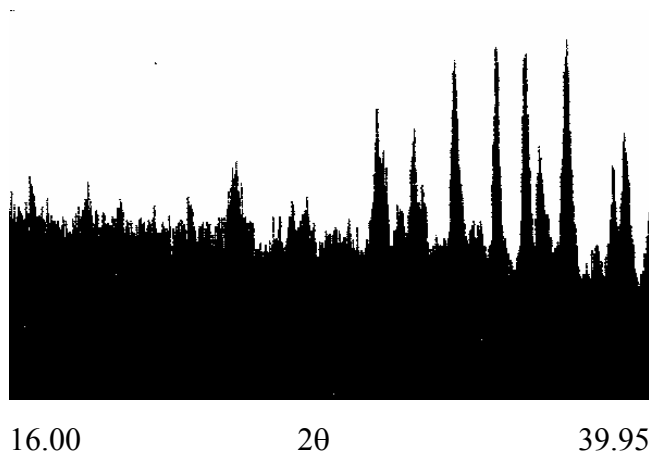


Рис.5. Рентгеновский спектр поликристаллического образца 1510

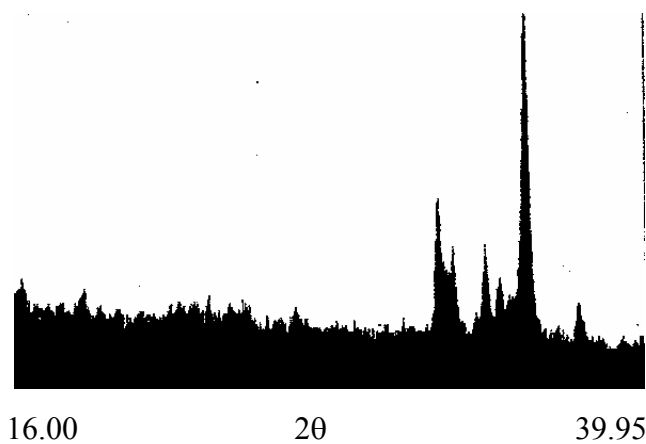


Рис.6. РФА спектр монокристаллического образца темно-синего цвета из опыта 1512.

Прозрачные светло-голубые кристаллы представляют собой в основном бораты меди и стронция,  $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6$  и  $\text{SrB}_4\text{O}_7$ . В отдельных случаях наблюдалась примесь  $\text{Sr}_2\text{Cu}(\text{BO}_3)_2$  (по данным микрозондового исследования), однако однозначно идентифицировать ее на дифрактограмме не удавалось из-за небольшого процентного содержания.

Что касается третьей фазы, то по данным РФА она скорее всего представляет собой  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ . (рис.6).

Темно-синие и фиолетовые кристаллы заметно выделяются на общем фоне. К сожалению, пока не удалось получить достаточно хорошо ограненный кристалл с приемлемыми для исследований физических свойств размерами. Проблема еще заключается и в том, что при спонтанной кристаллизации это соединение образует в общей массе лишь небольшие включения, которые не всегда возможно отобрать механически, и особенно непросто отделить от предыдущей фазы.

Кроме перечисленных фаз, в малых количествах присутствовали еще две фазы – очень мелкие (менее 1 мм) кристаллы красного цвета, очевидно какой-либо из оксидов меди и прозрачные стекловидные кристаллы, остатки растворителя  $\text{LiBO}_2$ .

Суммируя все вышесказанное, можно подвести некоторые итоги об особенностях синтеза соединений и их идентификации в системе оксидов (карбонатов) стронция, бора и меди.

Метод раствор-расплавной кристаллизации, вне всяких сомнений, как нельзя лучше подходит для этой системы. Относительно невысокие температуры, при которых образуются кристаллы, значительно упрощает требования к аппаратуре и оборудованию. Незначительное количество технологических параметров, подлежащих контролю, дают возможность получать монокристаллы купратобората с большой воспроизводимостью.

Некоторые сомнения по-прежнему вызывает литий, как компонент растворителя. Если по данным РФА в случае опыта 1512 можно говорить о монофазности конечного продукта, то не понятно, в какое из соединений после реакции он входит. Очевиднее всего, он замещает какой-либо из элементов в структуре купратобората  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ . Из-за его небольшого порядкового номера в Периодической системе химических элементов нельзя воспользоваться данными микрорентгеноспектрального анализа.

Рентгенофазовый анализ в этом случае был бы более эффективен. К сожалению, в порошковых базах данных нет таких сведений. Тем не менее, по монокристалльной базе ICSD 2000 удалось рассчитать, по крайней мере, его теоретический спектр. В таблице 1 соответствия реального и теоретического спектров выделяется небольшое смещение некоторых второстепенных пиков, что может быть косвенным признаком присутствия лития в структуре синтезированного нами купратобората. Однако полное совпадение остальных пиков, в том числе и главного, очевидно, позволяет сказать, что искомое соединение получено. Получение кристалла хорошего качества с достаточными размерами позволит однозначно подтвердить, является ли это соединение модификацией пока еще мало изученного купратобората  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  или же речь идет о какой-то новой фазе.

Таблица 1. Сопоставление интенсивностей теоретического спектра с полученными экспериментальными данными в опытах 1510 и 1512.

hkl	d(Å) Lazy Pulv.	I (%)	d(Å) 1510	I (%)	d(Å) 1512	I (%)
110	6.3604	13.1	-----	-----	6.2396	4.0
101	5.3468	10.9	5.3890	12.0	5.4842	7.0
200	4.4975	28.3	4.5091	5.0	4.4948	9.0
	-----	-----	4.2098	27.0	-----	-----
211	3.4418	44.5	3.4811	41.0	3.4363	9.0
	-----	-----	3.3994	7.0	-----	-----
002	3.3245	33.1	3.3336	20.0	3.3318	9.0
220	3.1802	33.1	3.1832	48.0	3.2318	40.0
	-----	-----	3.0442	41.0	3.0660	17.0
	-----	-----	-----	-----	3.0227	6.0
112	2.9463	100	2.9525	37.0	2.9360	100
	-----	-----	2.9119	18.0	-----	-----
310	2.8445	49.1	2.8358	59.0	2.8440	11.0
	-----	-----	2.7148	31.0	2.7847	8.0
202	2.6734	32.5	2.6882	40.0	2.6749	9.0
	-----	-----	2.6314	9.0	-----	-----
	-----	-----	2.3489	14.0	-----	-----
321	2.3358	17.9	2.3268	100	2.3449	4.0
	-----	-----	2.2680	41.0	-----	-----
312	2.1613	13.2	2.2226	21.0	2.1730	11.0
402	1.8626	64.0	1.8654	36.0	1.8663	11.0
	-----	-----	1.8492	12.0	-----	-----
510	1.7641	33.9	1.7616	5.0	1.7999	9.0

## 2. Техника и методика эксперимента

### 2.1. Аппаратура

Выращивание кристаллов  $\text{SrCu}_2(\text{VO}_3)_2$  проводилось методом твердофазного синтеза и раствор – расплавной кристаллизации в печи с омическим нагревом и вертикально расположенным нагревателем (рис. 5).

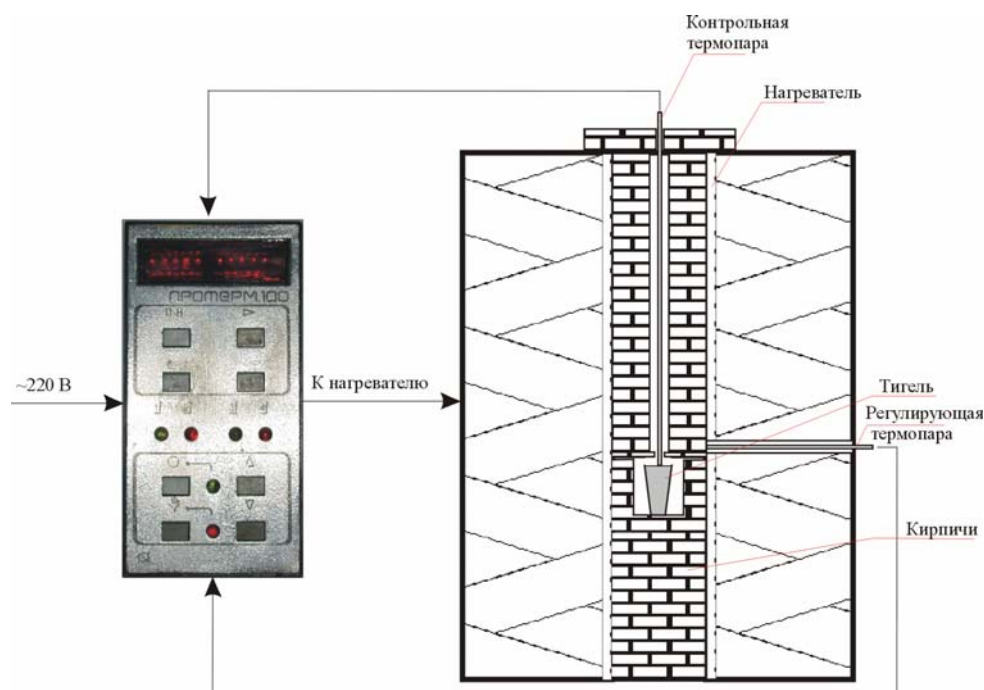


Рис. 5. Блок-схема кристаллизационной установки.

Для контроля и поддержания температуры на одной из кристаллизационных установок использовался микропроцессорный терморегулятор ПРОТЕРМ-100, на другой - терморегулятор РИФ-101 в комплекте с милливольтметром В7-34А. Для контроля и измерения температуры использовались комплекты платинородий - платиновых термопар. Точность поддержания температуры составляла 0.1-0.2°C.

При постановке экспериментов использовались трубчатые печи, мощностью от 0.5 до 3 квт. Их нагревательные элементы изготовлены из проволоки марки Х27Ю5Т  $\varnothing=1.2-1.6$  мм, которая наматывалась на алундовые трубы. Шаг намотки изменялся к концам трубы, что позволило

скомпенсировать отвод тепла от торцевой части печи и тем самым обеспечить меньший температурный градиент в рабочей зоне. Термоизоляторами служили кирпичная крошка и порошок  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Перед началом работы печь градуировалась для выяснения распределения температуры в рабочей зоне печи. Камеры печей во время градуировки нацело заполнялись шамотом. По окончании градуирования строилась схема изменения температуры по высоте печи, что при постановке опыта позволяло выбрать оптимальные условия роста.

Для обеспечения сохранения параметров задаваемой программы при кратковременных сбоях в электроснабжении, часть терморегуляторов РИФ – 101 был соответствующим образом доработана. Таким образом, при пропадании напряжения в силовой сети и последующего возобновления его подачи возвращение кристаллизационной установки на рабочие режимы происходит автоматически без вмешательства оператора.

Эксперименты проводились в платиновых тиглях емкостью 15 мл, закрываемых на время опыта крышками. Выбор материала тигля диктовался следующими условиями: он должен был выдерживать высокие температуры (в нашем случае  $800\text{-}900^\circ\text{C}$ ), а также быть химически инертным, устойчивым к воздействию агрессивных сред. Этому требованию удовлетворяет платина, которая выдерживает температуры до  $1750^\circ\text{C}$ , устойчиво себя ведет в восстановительных и окислительных средах.

Рентгеновские исследования проводились с помощью дифрактометра ДРОН-УМ 1,  $\text{Co K}\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор.

Интерпретация полученных результатов осуществлялась с использованием компьютерных баз данных PCPDFWIN и PCPWIN. Также монокристалльной базы ICSD с последующим расчетом теоретического спектра программой Lazy Pulverix для сравнения с полученными спектрами в экспериментах.

## 2.2. Исходные реактивы

При получении купрато-бората методом твердофазного синтеза, в качестве исходного материала брались карбонат стронция  $\text{SrCO}_3$  или нитрат стронция  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ , оксид меди  $\text{CuO}$  и борный ангидрид  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Эти реактивы имели квалификацию “Ч” и ”ХЧ”.

Из-за отсутствия на начальном этапе экспериментов готового реактива  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ , приходилось его синтезировать, используя имеющийся в наличии карбонат стронция, по реакции  $\text{SrCO}_3 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Sr}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO}_2 \uparrow$ .

Немаловажное значение при выращивании кристаллов из раствора в расплаве, как уже отмечалось, имеет подбор соответствующего растворителя, который должен хорошо растворять кристаллизующее вещество и быть инертным по отношению к материалу контейнера и атмосфере кристаллизации.

На начальном этапе получения купрато-бората, нами был выбран растворитель  $\text{LiBO}_2$ , отвечающий всем вышеперечисленным требованиям. Получение  $\text{LiBO}_2$  проводилось двумя методами. Первый способ – это синтез из  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  и  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Для этого готовилась однородная смесь из этих веществ в мольном соотношении 1:1. Далее она нагревалась в тигле до полного плавления, при этом происходило разложение карбоната с выделением углекислого газа и в финале получался  $\text{LiBO}_2$ . Второй способ синтеза  $\text{LiBO}_2$  проходил по аналогичной схеме, но в качестве исходных веществ для растворителя нами использовался вместо  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  и борный ангидрид  $\text{B}_2\text{O}_3$ .

В более поздних экспериментах предпочтение отдавалось растворителю  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_{10} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Также в качестве растворителя применялся борный ангидрид  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Эти соединения также отвечают всем требованиям растворителя.

### 2.3. Процедура эксперимента

Полученная нами ранее керамика, синтезированная из шихты стехиометрического состава с добавлением  $\text{LiBO}_2$  в качестве растворителя, помимо  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ , содержала сопутствующие фазы  $\text{Sr}_2\text{Cu}(\text{BO}_3)_2$ , оксиды меди, стронция, бора и др., что практически исключало возможность их разделения каким-либо образом. Аналогичная ситуация складывалась и при попытках получить монокристаллические образцы из растворов в расплавах состава  $\text{SrCO}_3:\text{CuO}:\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} = 1:1:1$  или  $\text{SrCO}_3:\text{CuO}:\text{LiBO}_2 = 1:1:3$ . Мелкие кристаллы  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  срастались в единые агрегаты с другими фазами, прежде всего – с продуктами кристаллизации растворителя, что также являлось серьезной помехой для извлечения их механическим способом из закристаллизованного раствора-расплава. Попытка химического отделения

купратобората от растворителя также не увенчалась успехом – в растворах кислот, органических растворителях (этанол, ацетон), и даже в обычной дистиллированной воде  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  интенсивно разлагается. Конечно, поиск растворителей, как традиционных, так и оригинальных, следует продолжать, но на данном этапе пока нет альтернативы механическому способу, и выращивание достаточно крупных кристаллов стронциевого купрато-бората остается актуальным.

Твердофазный синтез проводился в несколько этапов. На первом этапе стехиометрическую смесь реагентов тщательно перетирали в агатовой ступке для получения максимальной гомогенизации шихты. Далее шихта в платиновом тигле емкостью 15 мл, закрываемом на время опыта крышкой, помещалась в печь, предварительно нагретую до  $850^\circ\text{C}$  при которой выдерживалась от десяти до двадцати суток. В течение этого времени она периодически извлекалась из печи для перетирания, после чего помещалась туда снова.

Для получения монокристаллов  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  все вещества брались в пропорциях, соответствующих их мольным долям и стехиометрическим коэффициентам  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ . В первых экспериментах в качестве исходного материала использовались карбонат стронция  $\text{SrCO}_3$ , оксид меди  $\text{CuO}$  и борный ангидрид  $\text{B}_2\text{O}_3$  квалификации ХЧ. Впоследствии карбоната стронция был заменен на нитрат стронция  $\text{SrNO}_3$ , что повысило чистоту конечного продукта. Они представлены в таблице 1, где также приведены температурные режимы кристаллизации и результаты экспериментов.

Для успешной кристаллизации, прежде всего необходим правильный подбор растворителя. К полученной керамике  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  теперь можно добавлять один из растворителей -  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  или  $\text{LiBO}_2$ . По результатам работы прошлого года предпочтение отдавалось  $\text{LiBO}_2$ , однако, с точки зрения последующего разделения искомой фазы и закристаллизованного растворителя, по-видимому, приоритет следует оставить за первыми двумя. На данный момент наилучшие результаты по монофазной реакции получаются с  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ . В любом случае, во всех экспериментах готовая керамика и шихта перемешивалась с растворителем в весовом соотношении 1:1, после чего нагревалась в платиновых тиглях до  $850^\circ\text{C}$  и медленно охлаждалась.



После окончания эксперимента и доведения до комнатной температуры, кристаллические фазы извлекались из тигля механическим способом. Далее их состав анализировался и интерпретировался.

Таблица 2. Температурно – концентрационные условия экспериментов

№ оп.	Состав шихты (мольные доли)	Температурный режим (Т°С)			Результат
		Т нач., Скорость нагрева	Т. макс, Выдержка	Т. кон., Скор. охл.	
1512	$\text{SrCO}_3:\text{CuO}:\text{B}_2\text{O}_3$ =1:2:1	300°С 15°/ч	950°С 5ч	300°С 3.5°ч	Без плавления. Поликристаллическая масса темно-синего цвета. $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ + много $\text{CuO}$ .
1515	Растворитель $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , наплавлен при 500°С, перемешан 7:1 вес. с веществом из 1512	300°С 10°/ч	880°С 5ч	300°С 3.5°ч	Мелкокристаллический агрегат. Преобладают две фазы: темно- и светлосинего. Разделить невозможно $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ + $\text{Sr}_2\text{Cu}(\text{BO}_3)_2$ + $\text{CuO}$
1527	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2:\text{CuO}:\text{B}_2\text{O}_3$ = 1:2:1	300°С 10°/ч	860°С 20 суток, без перетирания	Закалка на откры- том воздухе	Без плавления, явная твердофазная реакция, объем шихты уменьшился, цвет фиолетовый. $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ + $\text{CuO}$
1537	Растворитель $\text{B}_2\text{O}_3$ , без наплавления, перемешан в соотношении 1:1 вес. с веществом из 1527.	300°С 10°/ч	880°С 5ч	300°С 10°/ч	Слиток очень темно- синего цвета, внутри три фазы. Присутствует мало $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ , в основном $\text{CuO}$ и $\text{B}_2\text{O}_3$
1538	Растворитель $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , без наплавления, перемешан в соотношении 1:1 вес. с веществом из 1527.	300°С 10°/ч	820°С 5ч	300°С 10°/ч	Масса темного цвета с серебристым отливом, внутри темно-синяя. $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ больше, чем в 1537

1539	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2:\text{CuO}:\text{B}_2\text{O}_3$ = 1:2:1	300°C 10°/ч	855°C 10 суток без перетира- ния	Закалка на откры- том воздухе	4 перетирания, каждый раз все более заметен переход по цвету: от черного к синему. Наилучшее соотношение $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2/\text{CuO}$
1540	Растворитель $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , без наплавления, перемешан в соотношении 1:1 вес. с веществом из 1539	300°C 10°/ч	850°C 5 ч	300°C 0.5°/ч	Удалось отобрать несколько кристаллов, размером до 0.2 мм. Впоследствии визуальны оценены как $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$
1544	Растворитель $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , без наплавления, перемешан в соотношении 1:1.5 вес. с $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$	300°C 10°/ч	850°C 20 ч	600°C 0.5°/ч, далее 10°/ч	Визуально только крупные кристаллы $\text{CuO}$ и растворитель. На РФА есть пики, соответствующие $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$
1550	Растворитель $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , без наплавления, перемешан в соотношении 1:1.2 вес. с $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$	300°C 10°/ч	850°C 20 ч	600°C 0.5°/ч далее 10°/ч	Массивный слиток, видны мелкие темно-синие иглы и пластинки. На данный момент не анализировался
1551	Растворитель $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , без наплавления, перемешан в соотношении 1:1 вес. с $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$	300°C 10°/ч	850°C 20 ч	600°C 0.5°/ч далее 10°/ч	Удалось отобрать достаточно кристаллов для РФА. Размер 0.5 - 0.6мм. По РФА - $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$

## Результаты и их обсуждение

По результатам работы в прошлом году и начале этого года в большей части из проведенных экспериментов была получена мелкокристаллическая масса, в которой, в основном, можно было выделить монокристаллы темно-синего цвета. Их размер не превышал нескольких десятых долей мм, поэтому на этом этапе отбор чистого купратобората не представлялся возможным. Вероятнее всего требуется уточнение процентного соотношения керамика-растворитель в стартовой шихте, а также подбор температурного режима.

Кроме того, все эксперименты до настоящего времени проводились в очень малом объеме вещества, т.к. они были в большей степени нацелены скорее на изучение фазовой стабильности в системе керамика-растворитель, чем на выращивание крупного кристалла. Понятно, что последний просто физически не мог быть получен в малом объеме вещества.

При твердофазном синтезе нам удалось получить путем проведения серии экспериментов и подбором температурно-временных условий практически чистую керамику стронциевого купратобората (рис. 6). В зависимости от длительности эксперимента и количества промежуточных перетираций шихты процент полезной фазы возрастал (рис.7).

Кристаллизация в раствор - расплаве позволила нам получить несколько кристаллических фаз, идентифицированных впоследствии визуально либо с помощью РФА.

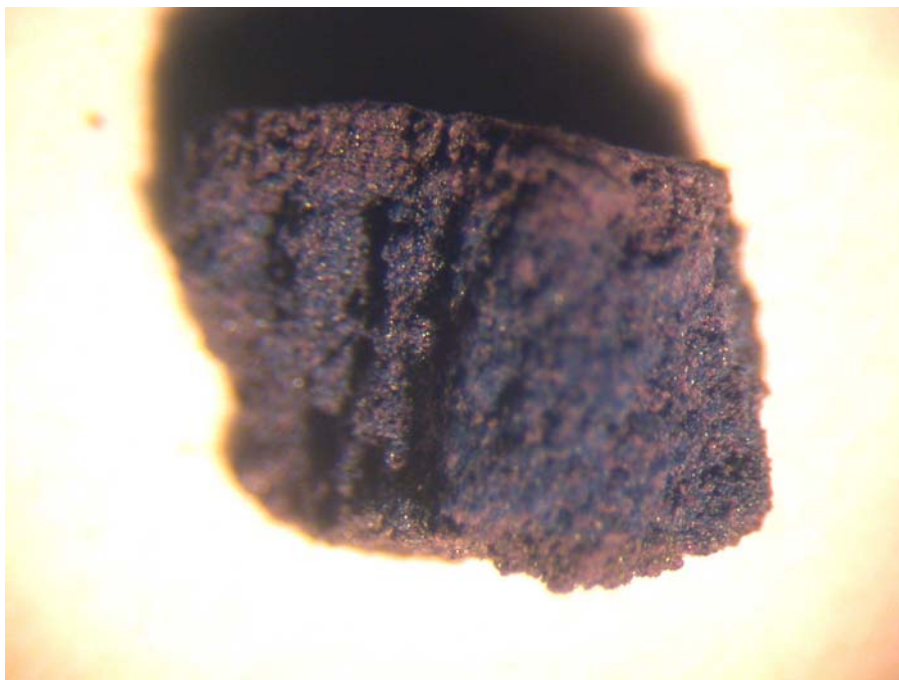
Т.к. наиболее удачные на наш взгляд результаты получились только с  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  в качестве растворителя, а предыдущие результаты достаточно подробно описаны в [12], поэтому подробно описаны лишь последняя серия опытов.

В ней весовое соотношение шихта-растворитель менялось от 1:1 до 1:1.5. Вероятно, есть и более удачные соотношения в смысле процента выхода интересующего нас конечного продукта, но на данный момент диапазон соотношений не расширялся не в одну из сторон, чтобы не затруднять поиск остальных факторов, влияющих на успешный исход опыта.

Надо отметить, что при равном соотношении шихта – растворитель, в отношении стабильности Растворитель  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , без наплавления, перемешан в

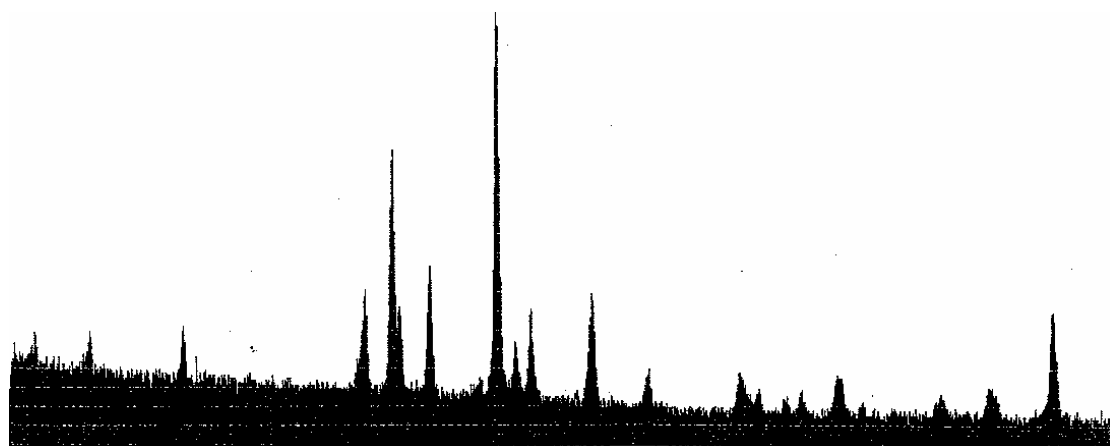


(а)



(б)

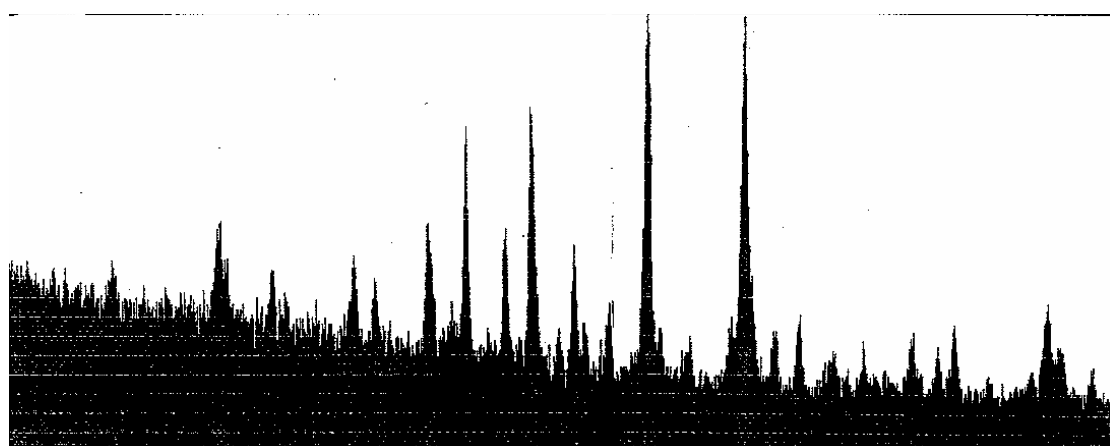
Рис.6. Керамический образец стронциевого купратобората. (а) монофазная керамика, (б) возникновение различных фаз в керамике при отсутствии перетирания.



10

(a)

90



10

(б)

90

Рис.7. Изменение состава шихты при твердофазном синтезе  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ . (а) – после первых суток начала эксперимента, (б) – после 10 суток.

соотношении 1:1 вес. с веществом из 1539 в расплаве и по видимому его дальнейшей кристаллизации опыт был вполне успешен. В результате опыта (1550) получена темно-синяя масса, состоящая из мелких кристаллов игольчатого и пластинчатого габитусов. Размер прозрачных пластин темно-синего цвета достигал 0.5-0.7 мм в длину, по данным РФА они идентифицированы как стронциевый купратоборат. Иглы же имели черный цвет с металлическим отливом, иногда с иризацией, впоследствии они оказались оксидом меди. Вероятно, он образовался либо из-за частичного разложения готовой шихты ( $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ ), или же, что более вероятно, содержался в этой шихта из-за незавершенности процесса твердофазного синтеза. К сожалению, выделить сколько либо значимое количество той или другой фазы в этом опыте оказалось невозможным - проблемой оказалось даже извлечь полученный слиток из тигля из-за его необычайной прочности. Проблема осложняется отмеченной выше неустойчивостью купратобората к различным растворителям, обычно применяемым для этих целей. В опыте 1540, проведенном при таком же соотношении шихты и растворителя, удалось отделить содержимое от тигля, т.к. загрузка тигля была в несколько раз меньше, чем в 1550. Удалось выделить и несколько кристаллов, представляющих собой объемные кристаллы темно синего цвета с размерами ребра 0.2 – 0.3 мм (рис.8). Кристаллы обладают хорошей спайностью, с легкостью расщепляются на отдельные пластинки. К сожалению, выход этих кристаллов был весьма невелик и провести их идентификацию РФА не представлялось возможным. По нашим предположениям, это и были искомые монокристаллы  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ . Впоследствии визуально они именно так и идентифицировались.

При содержании растворителя, в полтора раза превышающего вес шихты (1544), в конечном продукте содержался лишь растворитель (и растворенные в нем оксиды стронция и бора) и крупные кристаллы  $\text{CuO}$ . Из-за отсутствия следов купратобората очевидно, что растворитель недружественен по отношению к  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ , и при таком соотношении полностью разрушает заранее синтезированный купратоборат.

Наиболее удачным был опыт при соотношении шихта – растворитель 1:1.2 в опыте 1551. Данный опыт был наиболее удачным в отношении выхода полезного продукта. Некоторые из полученных кристаллов достигали 1мм, хотя по всей видимости они были сростками из объемных и пластинчатых

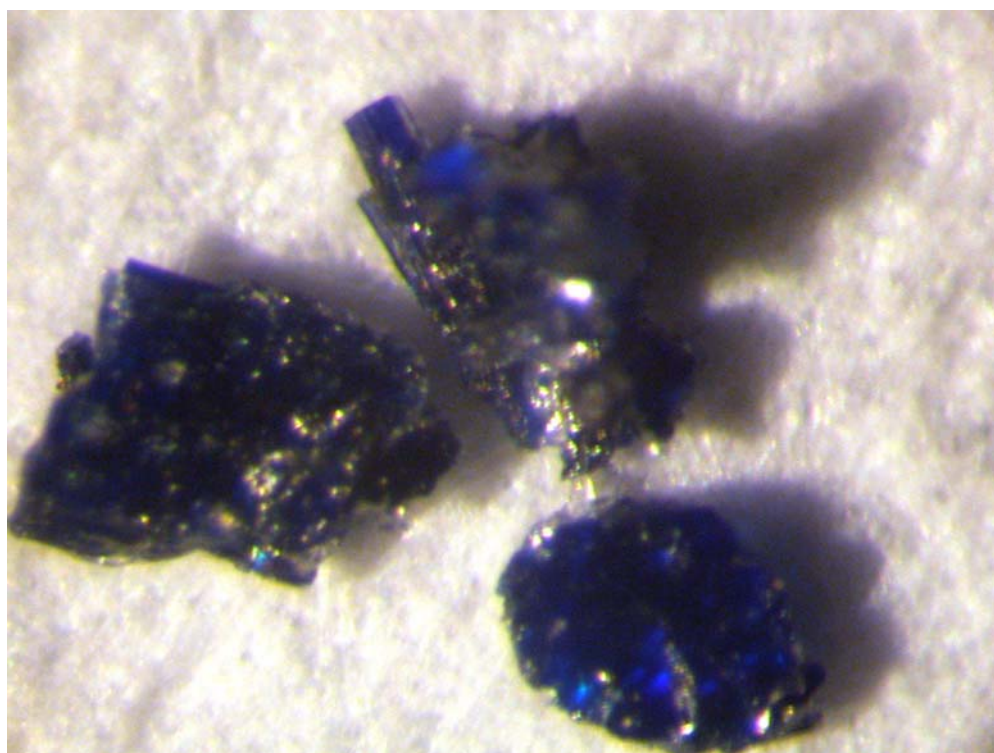
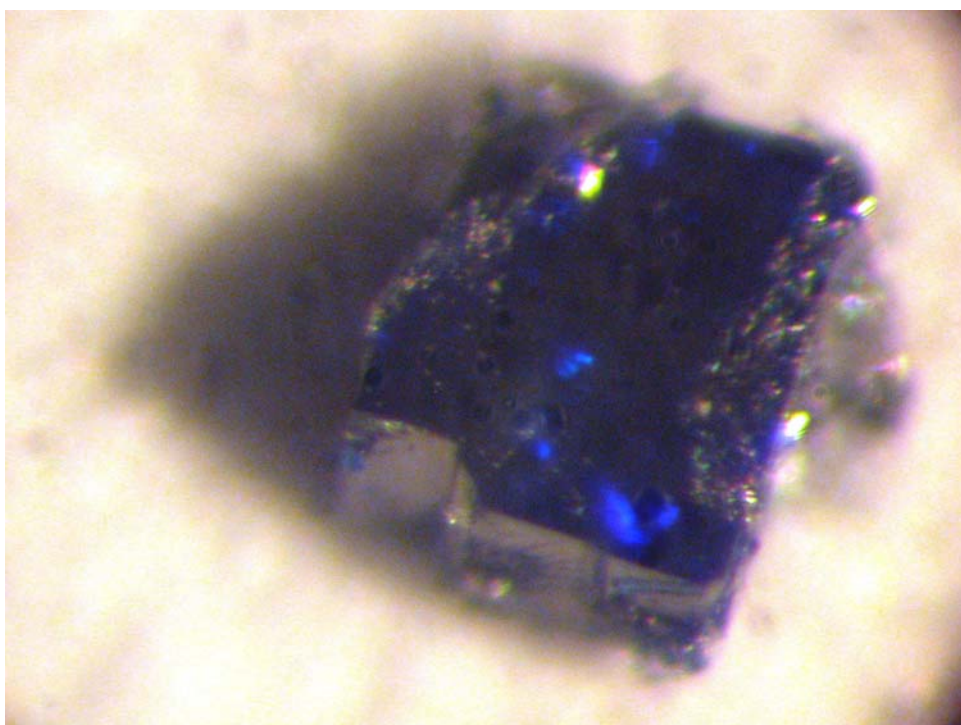
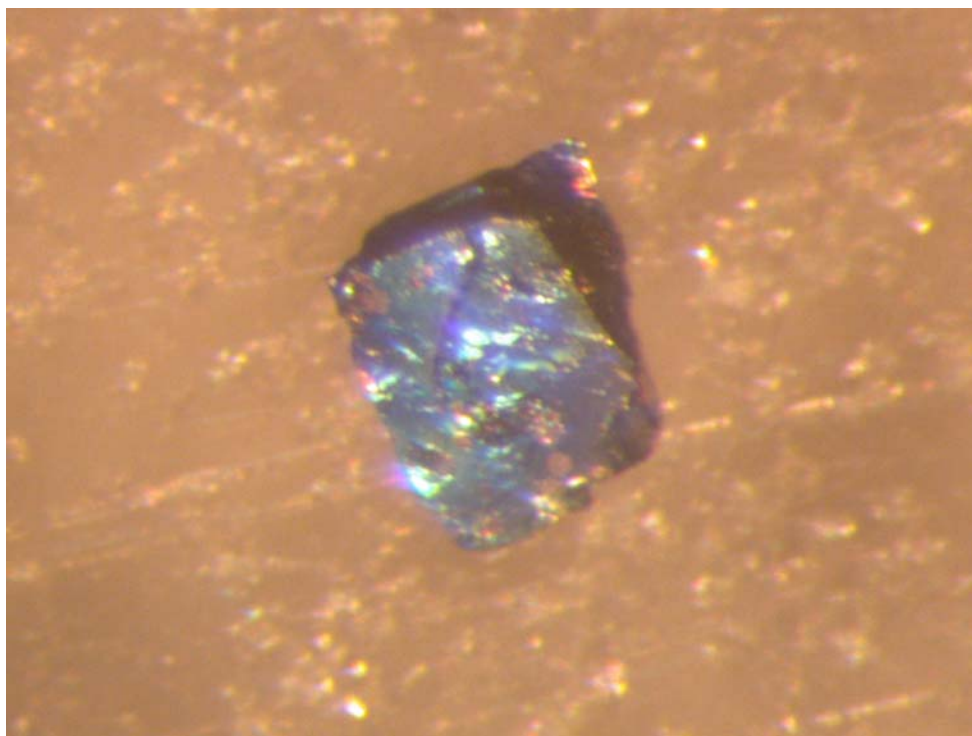


Рис. 8. Кристаллы SrCu<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> из опыта 1540. X 70

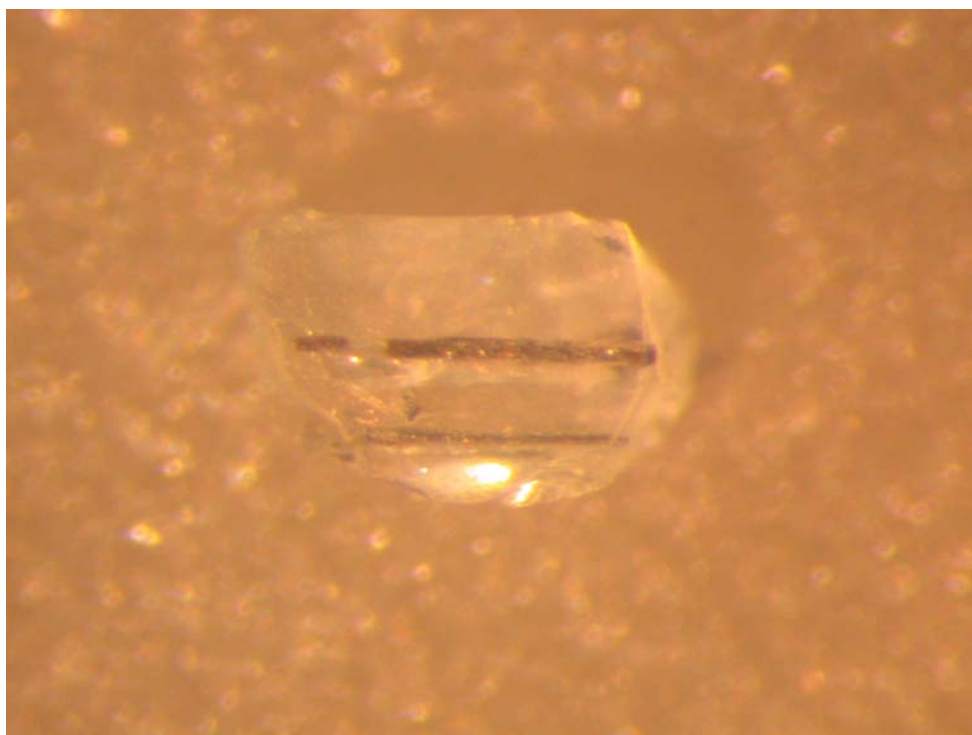


кристаллов темно-синего цвета (рис.9). Количество их было вполне достаточно для проведения рентгенофазового анализа. Последующее сравнение с рассчитанным для  $\text{SrCu}_2(\text{VO}_3)_2$  теоретическим спектром (таблица 3) показало их идентичность. Кроме того, визуальная оценка полученных ранее кристаллов в опыте 1540 и их сравнение с кристаллами 1551 также позволяет утверждать, что это стронциевый купратоборат.

В заключении, надо отметить, что по сравнению с работой прошлого года достигнут весьма значительный прогресс, связанный с возможностью выделения и отбора кристаллического  $\text{SrCu}_2(\text{VO}_3)_2$ . Полученные кристаллы имеют размеры, достаточные для их отделения от растворителя и их отбора механическим способом. На полученных кристаллах в дальнейшем будут проведены измерения ряда физических свойств, в частности оптических и магнитных.



(a)



(б)

Рис.9. (а) Монокристалл  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  из опыта 1551. X 15

(б) Кристаллизация пластинчатых кристаллов  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  в растворителе.

Таблица 3. Теоретический и реальные спектры для некоторых экспериментов.

<b>hkl</b>	d теор.	l теор.	d 1551	l 1551	d 1540	l 1540	d 1539	l 1539	d 1538	l 1538
101	5.346	7	5.367	11	5.381	8			5.366	15
200	4.497	13	4.518	9	4.519	16	4.518	7	4.511	15
					4.001	27			3.994	11
211	3.441	11	3.452	14	3.453	26	3.453	24	3.447	24
					3.381	49			3.375	23
002	3.324	100	3.335	69	3.339	77	3.339	68	3.334	44
220	3.180	4	3.185	5	3.184	16	3.189	24	3.179	18
					3.040	25	3.048	12	3.036	15
					2.972	73				
112	2.946	2	2.952	100	2.952	100	2.956	100	2.948	100
310	2.844	17	2.851	13	2.850	41	2.850	25	2.843	31
202	2.673	8	2.678	28	2.678	29	2.681	25	2.671	17
					2.585	16			2.583	11
			2.532	15	2.529	93	2.532	44	2.526	76
321	2.335	45	2.331	20	2.326	89	2.329	57	2.321	82
400	2.248	26			2.258	12			2.249	14
312	2.161	16	2.156	13	2.160	19	2.160	17	2.158	12
330	2.120	15							2.114	4
					2.045	25			2.045	1
213	1.941	1	1.941	5	1.940	13	1.941	4	1.938	6
					1.905	28			1.902	10
402	1.862	23	1.863	23	1.862	43	1.865	33	1.861	45
332	1.787	15								
510	1.764	6	1.763	7	1.763	15	1.764	9	1.761	17

## **Выводы**

\*Проанализированы кристаллохимические особенности медьсодержащих боратов, выявлены общие смешанные анионы и полианионы, на основе чего эти соединения логично названы купратоборатами.

\* В результате проведенных экспериментов уточнены границы фазообразования в системе  $\text{SrCO}_3\text{-CuO-B}_2\text{O}_3$  в субсолидусной области, примыкающей к стехиометрическому составу  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ .

\*Методом твердофазного синтеза получены керамические образцы купратобората стронция, изучена кинетика их синтеза, а также выяснены закономерности образования побочных фаз.

\*Выращены мелкие кристаллы  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ .

## Литература

- [1] H. Kageyama, K. Yoshimira, R. Stern, N.V. Mushnikov, K. Onizuka, M. Kato, K. Kosuge, C.P. Slichter, T. Goto, Y. Ueda. Exact Dimer Ground State and Quantized Magnetization Plateaus in the Two-Dimensional Spin System  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ . *Physical review letters*, p.168-170, (1999).
- [2] R.W. Smith and D.A. Keszler. Synthesis, Structure, and Properties of the Orthoborate  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  *Journal of Solid State Chemistry* 93, p.430-435, (1991).
- [3] Н.Н. Моченова. Исследование условий выращивания из раствора в расплаве монокристаллов купрато-бората стронция – нового магнитного материала. Курсовая работа 3 курса, Геологический факультет МГУ, Москва, (2000).
- [4] Н.Л. Смирнова, С.Д. Ползиков, Н.А. Реброва. *Кристаллография*. Т. 18, N 6. Сс. 1182 (1973).
- [5] Zheng Weihog, C.J. Hamer and J. Oitmaa. Various series expansions for a Heisenberg antiferromagnet model for  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ . *School of Physics*, T.2, pp.136-140 (1998).
- [6] H. Kageyama, K. Onizuka, Y. Ueda, S. Hane, H. Mitamura, T. Goto, K. Yoshimira and K.Kosuge. Ba- and Ca-Substitution Effect on the Spin Gap in  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  with the Exact Dimer Ground State. *Proc. Of 4<sup>th</sup> Int. Simposium on Advanced Physical Fields: Quantum Phenomena in Advanced Materials of High Magnetic Fields*, p. 235-237, (1998).
- [7] В.В. Мальцев, Н.И. Леонюк. Кристаллохимические особенности купратоборатов и раствор-расплавная кристаллизация  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ . *Труды ВНИИСИМС*, т. XV, (2003), в печати.
- [8] А.А. Чернов, Е.И. Гиваргизов, Х.С. Багдасаров, В.А. Кузнецов, Л.Н. Демьянец, А.Н. Лобачев. *Современная кристаллография. Образование кристаллов*, Т. 3 . Изд. "Наука", Москва (1980).
- [9] J. Lima-de-Faria. *Structural Mineralogy*. SESL.7, Kluwer A.P., Dordrecht, Pp.346,(1994).
- [10] V.Maltev, E.Janod. Crystallization of quasi-two-dimensional vanadates in the  $\text{CaO-V}_2\text{O}_3\text{-VO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$  system. *Journal of Crystal Growth*, Vol. 240 (2002) pp 170-175.
- [11] Тимофеева В.А. Рост кристаллов из расплава. Изд. "Наука", Москва (1978).

[12] Комоско А.В. Раствор – расплавная кристаллизация стронциевого купратобората  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ . Курсовая работа. 3 курс. Москва, МГУ им. М.В. Ломоносова, геологический факультет, каф. кристаллографии и кристаллохимии (2002).