

КРИСТАЛЛООБРАЗОВАНИЕ ФЕРРО-ВАНАДАТО-БОРАТОВ МЕДИ
В ЛИТИЕВО-БОРАТНЫХ РАСТВОРАХ-РАСПЛАВАХ

Л.Н. Безматерных, С.В. Белущенко*

Исследованы условия роста моноклинных кристаллов $Fe_{1-x}V_xBO_3$ в литиево-боратных растворах-расплавах. Определены параметры кристаллизации и предложены режимы выращивания со спонтанным зарождением. Выращены монокристаллы размером до $2 \times 2 \times 25$ мм³.

В задачах о влиянии низкомерности и разупорядоченности на магнитные свойства кристаллов в последнее время привлек внимание ферроборат меди Cu_2FeBO_3 [1], относящийся к семейству людвигита.

Структурно он представляет моноклинно искаженный вариант орторомбического людвигита [2]. Его пространственная группа $P2_1/c$, параметры ячейки: $a=3.108 \text{ \AA}$, $b=12.003 \text{ \AA}$, $c=9.459 \text{ \AA}$, $\beta=96.66^\circ$. Ячейка содержит четыре формульных единицы. Моноклинное искажение обусловлено сильным Ян-Теллеровским эффектом [3].

Четыре возможные позиции магнитных ионов Fe^{3+} ($S=5/2$) и Cu^{2+} ($S=1/2$) координированы деформированными кислородными октаэдрами [2], образующими зигзагообразные стенки, связь между которыми определяется преимущественно тригональными боратными группами BO_3 . Из четырех неэквивалентных позиций две занимают только ионы меди Cu^{2+} , другие две Cu^{2+} разделяет с Fe^{3+} . Вероятностное распределение в одной из них – 60% Cu^{2+} и 40% Fe^{3+} , в другой – 20% Cu^{2+} и 80% Fe^{3+} .

Таким образом, сочетание низкомерности и разупорядоченности в распределении магнитных ионов – характерная структурная особенность медного людвигита. Это ведет к локализации и типичному поведению, характерному для гейзенберговских антиферромагнитных цепочек со случайным обменом.

Экспериментальные исследования магнитных взаимодействий в монокристаллах Cu_2FeBO_3 [1] показали, что Fe^{3+} и Cu^{2+} подсистемы ведут себя как две несвязанных магнитных системы спинов вплоть до 20К при отсутствии внешнего магнитного поля. С приложением поля температура возникновения связи понижается. Внутри подсистем связь подобна антиферромагнитной и обусловлена сверхобменом. Антиферромагнитное упорядочение в Cu^{2+} подсистеме наступает при 38К. Более разбавленная и с большим пространственным разупорядочением Fe^{3+} подсистема при 63К переходит в состояние спинового стекла.

В магнитных измерениях использовались монокристаллы в виде тонких призм (“иглы” длиной до 4 мм), выращенные раствор-расплавным методом с использованием в качестве растворителя B_2O_3 . Заметим, что выращивание более крупных кристаллов из вязких боратных растворов-расплавов весьма проблематично.

Вместе с тем развитие исследований магнитной структуры, оптических спектров, электрических и упругих свойств этого Cu_2FeBO_3 и подобных ему кристаллов $Cu_2Fe_{1-x}Me^{3+}_xBO_3$, где $Me^{3+} = Al^{3+}, Ga^{3+}, V^{3+}$, неразрывно связано с решением задачи получения высококачественных образцов объемом до $0.5 \div 1 \text{ см}^3$.

С целью решения этой задачи в настоящей работе исследовано кристаллообразование ферро-ванадато-боратов меди $Cu_2Fe_{1-x}V_xBO_3$ в боратных растворах-расплавах, существенно разбавленных окисью лития Li_2O , дана их оценка как сред для выращивания крупных кристаллов.

Фазовые диаграммы и другие общие свойства пятикомпонентной оксидной системы

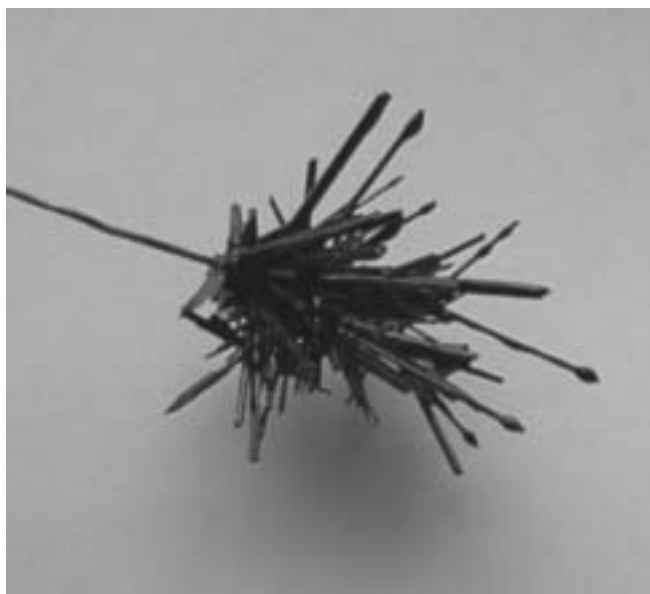
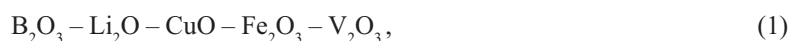


Рис. 1. Монокристаллы Cu_2FeBO_3



как и более простых четырехкомпонентных ее подсистем



неизвестны. В связи с этим поиск растворов-расплавов в подсистеме (2) для выращивания монокристаллов медного людовита Cu_2FeBO_5 мы начинали, ориентируясь на известную диаграмму тройной подсистемы [4]

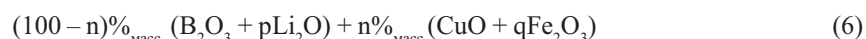


и результаты работы [5], в которой выбранный в этой подсистеме раствор-расплав



изучен как среда для выращивания крупных высококачественных монокристаллов метабората меди CuB_2O_4 , в том числе с изотопом B^{11} , и показано, что при введении в этот раствор-расплав окиси Ga_2O_3 или Al_2O_3 и увеличении содержания Li_2O высокотемпературными фазами становятся моноклинные соответственно Cu_2GaBO_5 и Cu_2AlBO_5 .

Температурные последовательности кристаллизующихся фаз в растворах-расплавах



изучались при $p_1=0.25$, $p_2=0.5$ и $0 < q \leq 0.6$, при этом содержание окиси бора и окиси меди, выбранное в соответствии с (5), оставалось неизменным.

Раствор-расплав массой 20-30 г готовился последовательным сплавлением B_2O_3 , Li_2CO_3 , CuO и Fe_2O_3 при $T=1000^\circ\text{C}$. Во избежание восстановления CuO до Cu_2O эта температура выбрана как предельная рабочая для всех экспериментов. Для полного растворения и гомогенизации растворы-расплавы выдерживали в течение 12-16 часов при $T=950\div 980^\circ\text{C}$. Далее температура понижалась ступенчато с шагом 10°C до $800\div 750^\circ\text{C}$. При каждой установленной температуре в раствор-расплав на 2 часа погружался платиновый пробник и оценивалось кристаллообразование на нем.

Оказывается, что при $p_1=0.25$ и $q < 0.2$ высокотемпературной фазой остается тетрагональный метаборат меди CuB_2O_4 , а при $0.2 < q < 0.4$ она меняется на моноклинную, которая по параметрам ячейки идентифицируется с Cu_2FeBO_5 . Последнее свидетельствует, в частности, и о том, что присутствие Li_2O в растворе-расплаве не инициирует процесса гетерогенного замещения типа $2\text{Cu}^{2+} = \text{Li}^{1+} + \text{Fe}^{3+}$. С увеличением содержания окиси железа $q > 0.4$ конкурирующей фазой становится гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Добавление в раствор-расплав окиси лития до $p_2=0.5$ несколько расширяет интервал допустимых значений q , при которых моноклинный Cu_2FeBO_5 является высокотемпературной фазой, но при $q > 0.4$ возникает дополнительная конкурирующая фаза – литиевая феррошпинель LiFe_5O_8 . С увеличением содержания Li_2O вязкость растворов-расплавов уменьшается, а растворимость Cu_2FeBO_5 увеличивается. В растворах-расплавах полученных, из (6) заменой Fe_2O_3 на V_2O_5 , при изменении p и q в тех же пределах высокотемпературной фазой с достаточно широким интервалом кристаллизации остается метаборат меди.

Кристаллизации соединения, структурно подобного моноклинному Cu_2FeBO_5 , не обнаружено, и, возможно, соединения Cu_2VBO_5 не существует. Сведений о нем или твердых растворах $\text{Cu}_2\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x\text{BO}_5$ в известных каталогах нет. Тем не менее, исключать возможность существования хотя бы ограниченного ряда таких твердых растворов на основе Cu_2FeBO_5 нельзя. С учетом этого мы исследовали кристаллообразование в группе растворов-расплавов, содержащих как окись железа, так и окись ванадия (таблица).

Таблица

$(100 - n)\%_{\text{масс.}} (\text{B}_2\text{O}_3 + p\text{Li}_2\text{O}) + n\%_{\text{масс.}} (\text{CuO} + q\text{Fe}_2\text{O}_3 + r\text{V}_2\text{O}_5)$							
№ п/п	Состав				высокотемпературная фаза	$T_{\text{нас}}, ^\circ\text{C}$	Примечание
	p	q	r	n			
1	0.258	0.125	0.125	34.9	CuB_2O_4	870	$T=8200\text{C}$, CuB_2O_4
2	0.258	0.25	0.125	38.5	CuB_2O_4	870	
3	0.258	0.25	0.25	41.6	CuB_2O_4	870	
4	0.258	0.31	0.25	43.1	CuB_2O_4	865	
5	0.258	0.31	0.375	45.7	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	845	$T=830^\circ\text{C}$, все три фазы
6	0.5	0.31	0.375	43.5	$\text{CuFe}_{1-x}\text{V}_x\text{BO}_5$	820	$T=8000\text{C}$, Появляется $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

В первой строке значения q и g соответствуют стехиометрии соединения $\text{Cu}_2\text{Fe}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{BO}_5$, и в этом случае высокотемпературной фазой с широким интервалом кристаллизации является метабора́т меди. Далее (строки 2-5) раствор-расплав поочередно пополняли окислами железа и ванадия. Видно, что по сравнению с (6) введение окиси ванадия сужает поле моноклинной фазы и при большом ее содержании (строка 5) высокотемпературной фазой становится гематит.

Однако появление промежуточной моноклинной фазы и CuB_2O_4 наряду с $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при $T=830^\circ\text{C}$, даже если оно и есть следствие неравновесности, свидетельствует о небольшом температурном разделении всех трех фаз в равновесной диаграмме. При увеличении содержания Li_2O (строка 6) моноклинная фаза становится высокотемпературной.

Для определения параметров кристаллизации и выращивания опытных монокристаллов в соответствии с найденными фазовыми ориентирами первоначально был приготовлен раствор-расплав с $p=0.25$, $q=0.25$, $r=0$, $n=42.3$ общей массой 314.8 г.

В его составе:

$$\begin{aligned} \text{B}_2\text{O}_3 &- 163.9 \text{ г}, \\ \text{Li}_2\text{CO}_3 &- 43.5 \text{ г} (\text{Li}_2\text{O} - 17.6 \text{ г}), \\ \text{CuO} &- 88.8 \text{ г}, \\ \text{Fe}_2\text{O}_3 &- 44.5 \text{ г}. \end{aligned} \quad (7)$$

В области кристаллизации Cu_2FeBO_5 его удобно представить как бинарный

$$51.5\%_{\text{масс.}} (\text{B}_2\text{O}_3 + 0.283\text{Li}_2\text{O}) + 48.5\%_{\text{масс.}} \text{Cu}_2\text{FeBO}_5. \quad (8)$$

Тигель установили в печи так, чтобы температура в растворе-расплаве убывала при удалении от дна и модуль вертикальной составляющей ее градиента была $dT/dh = 1 \div 2^\circ\text{C}/\text{см}$ при $T=800 \div 980^\circ\text{C}$.

Для полного растворения и гомогенизации раствор-расплав выдерживался при температурах $950 \div 980^\circ\text{C}$ в течение 24 часов.

При указанной концентрации температура насыщения $T_{\text{нас}}=905 \div 910^\circ\text{C}$. Интервал кристаллизации Cu_2FeBO_5 составит 80100°C . Растворимость $dn/dT_{\text{нас}}=0.5\%_{\text{масс.}}/^\circ\text{C}$. Ширина метастабильной зоны $\Delta T_{\text{мет}}=10 \div 12^\circ\text{C}$. Она определялась так: платиновый пробник вводился в перегретый раствор-расплав и после 15 минутной выдержки температура понижалась до выбранной. Через $14 \div 16$ часов пробник извлекался и оценивалось кристаллообразование на нем. Максимальное переохлаждение $\Delta T=T_{\text{нас}}-T$, при котором кристаллы отсутствовали, и принималось за $\Delta T_{\text{мет}}$.

Эксперимент по выращиванию монокристаллов при спонтанном зарождении проводили по следующей схеме. На завершающей стадии растворения в приповерхностную зону раствора-расплава вводили кристаллодержатель. Через $15 \div 20$ мин раствор-расплав охлаждали со скоростью $100^\circ\text{C}/\text{ч}$ до температуры на $1 \div 3^\circ\text{C}$ ниже границы метастабильности. Затем спонтанно образовавшиеся на нем кристаллы разращивались при снижении температуры со скоростями $dT/dt=1 \div 3^\circ\text{C}/\text{сут}$. Результат такого эксперимента длительностью трое суток представлен на рисунке. Наблюдается значительная анизотропия скоростей роста. Наибольшая скорость – вдоль a – наименьшего параметра моноклинной ячейки. Размер кристаллов до $2 \times 2 \times 25 \text{ мм}^3$.

После этого раствор-расплав дополнили окислами до состава:

$$53.5\%_{\text{масс.}} (\text{B}_2\text{O}_3 + 0.31\text{Li}_2\text{O}) + 46.5\%_{\text{масс.}} (\text{CuO} + 0.25\text{Fe}_2\text{O}_3 + 0.17\text{V}_2\text{O}_5) \quad (9)$$

с моноклинной высокотемпературной фазой и температурой насыщения $T_{\text{нас.}}=860^\circ\text{C}$. Монокристаллы выращены по той же схеме.

Параметры ячейки:

$$\begin{aligned} a &= 3.108(3) \text{ \AA}, \\ b &= 11.998(8) \text{ \AA}, \\ c &= 37.86(4) \text{ \AA}, \\ \beta &= 92.63^\circ(8), \end{aligned}$$

т.е. a и b близки к соответствующим значениям для Cu_2FeBO_5 , а параметр c примерно в 4 раза больше.

Детальная структура этого монокристалла пока не изучена.

Выполненные эксперименты показали также, что при температурах кристаллизации 900°C и ниже неконтролируемым смещением температуры насыщения вследствие возможного селективного испарения компонентов раствора-расплава можно пренебречь. Другой не менее важный факт – устойчивый рост кристаллов в наиболее холодной приповерхностной зоне раствора-расплава даже при небольших градиентах температуры ($1 \div 2^\circ\text{C}/\text{см}$) и без принудительного перемешивания. Учитывая это, можно сделать вывод о перспективности использования растворов-расплавов с $50\%_{\text{масс.}}$ начальной концентрацией для выращивания более крупных монокристаллов на затравках.

Так, например, для раствора-расплава массой 100 г в соответствии с найденным значением температурной зависимости растворимости $dn/dT_{\text{нас.}}=0.5\%_{\text{масс.}}/^\circ\text{C}$ масса вещества, кристаллизующегося в 30 градусном температурном интервале, составит примерно 15 г, чему соответствует объем более 2.5 см^3 .

Наряду с отработкой режимов выращивания на затравках важен вопрос – реальная структура и свойства моноклинных ванадий-содержащих кристаллов на основе Cu_2FeBO_5 . Предварительные рентгеновские данные не исключают возможности возникновения в них модулированной структуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Continentino M.A., J.C.Fernandes, Guimaraes R.B., Borges H.A., Sulpice A, Tholence J-L., Siqueira J.L., da Cunha J.B.M, and dos Santos C.A. Magnetic interactions in the monoclinic ludwigite $\text{Cu}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$.//The European Physical Journal B.- 1999.-B9-p.613-618.
2. Schaefer J. and. Bluhm K. The Crystal Structure of $\text{Cu}_2\text{M}(\text{BO}_3)_2$ ($\text{M}=\text{Fe}^{3+}$, Ga^{3+})// Z.anorg. allg. Chem. 621(1995) 571-575.
3. Hriljac J.A., Brown R.D., Cheetham A.K., J. Solid State Chem. 84, 289 (1990).
4. Абдуллаев Г.К., Рза-заде П.Ф., Мамедов Х.С. Физико-химическое исследование тройной системы $\text{Li}_2\text{O} - \text{CuO} - \text{B}_2\text{O}_3$ // Журнал неорг. химии. 1982. Т27. №7. С.1837-1841.
5. Безматерных Л.Н., Васильев А.Д., Гудим И.А., Ерлыкова Е.А., Темеров В.Л.. Выращивание и исследование структуры монокристаллов боратов меди.//Тез. докл. IX национ.конф. по росту кристаллов. Москва.: ИК РАН, 2000. С.457. 2000.-с.457.