

РОСТ КРИСТАЛЛОВ ПРИ ПОЛИМОРФНОМ ПРЕВРАЩЕНИИ В МЕТАБОРАТЕ БАРИЯ

Л.И. Ивлева

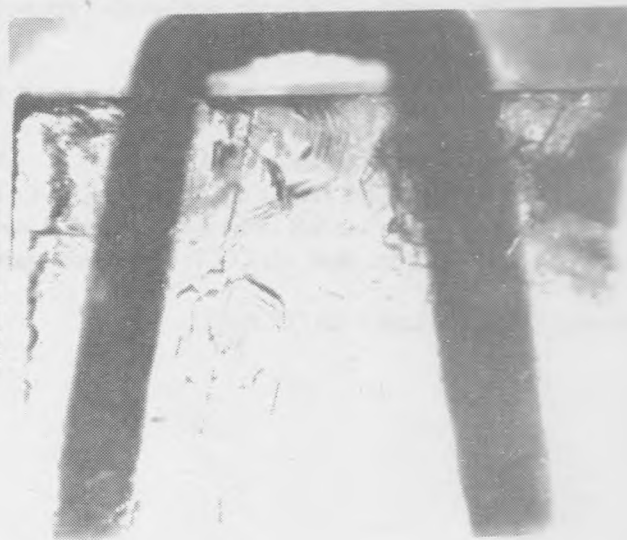
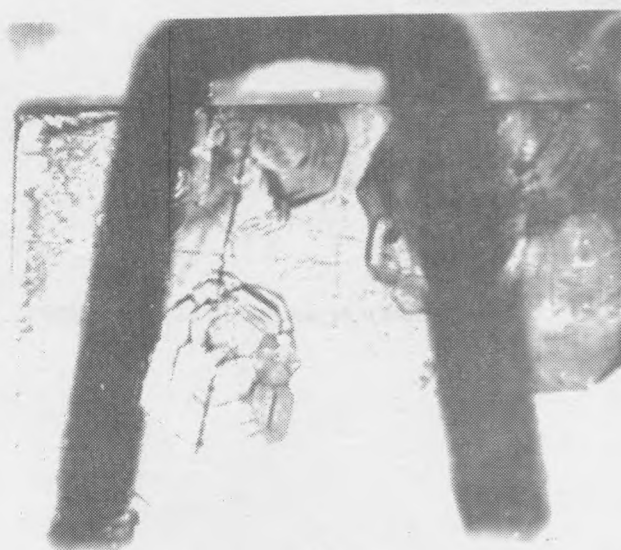
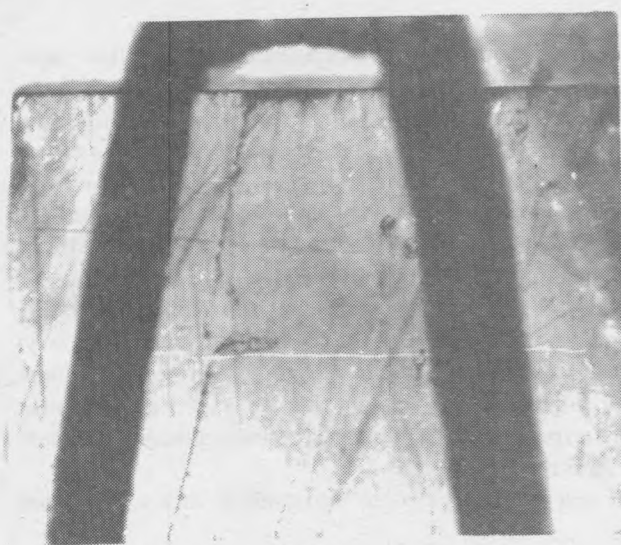
Методом термооптического анализа изучен полиморфный переход $\alpha - \beta$ в метаборате бария. Установлено, что превращение метабората бария происходит путем образования зародыша β -фазы в матричном монокристалле α - BaV_2O_4 и его последующего роста. Многоцентровое зарождение β -фазы на дефектах структуры реального кристалла вызывает пространственную неоднородность фазового перехода и приводит к превращению монокристалла в поликристалл.

В настоящей работе рассматриваются особенности полиморфных превращений в метаборате бария. Метаборат бария BaV_2O_4 существует в двух полиморфных модификациях: низкотемпературной нецентросимметричной β -фазе и высокотемпературной центросимметричной α -фазе, фазовый переход между которыми имеет место при температуре $925 \pm 5^\circ\text{C}$. Согласно фазовой диаграмме, BaV_2O_4 плавится конгруэнтно при 1110°C . α -метаборат бария относится к тригональной сингонии, пространственная группа $R\bar{3}C (D_{3d}^5)$, параметры элементарной решетки $a = 7,2351 \text{ \AA}$, $c = 39,192 \text{ \AA}$ ($c/a = 5,4169$), в единичной ячейке содержится 18 формульных единиц /1/. β -форма BaV_2O_4 принадлежит к тригональной сингонии, пространственная группа $R3$, параметры решетки $a = 12,532 \text{ \AA}$, $c = 12,717 \text{ \AA}$, в элементарной гексагональной ячейке содержится 6 формульных единиц /2/. Большой практический интерес представляет β -форма BaV_2O_4 , которая является весьма перспективным нелинейно-оптическим материалом, обладающим чрезвычайно высокой лазерной прочностью /3/. Монокристаллы α - BaV_2O_4 достаточных размеров (диаметром до 20 мм, длиной 30 мм) выращивают из расплава на воздухе в платиновых тиглях методом Чохральского /4/. Представляет интерес исследовать возможность получения кристаллов β -формы из монокристаллической матрицы α -формы BaV_2O_4 .

Процесс полиморфного превращения можно рассматривать и как рост монокристаллов из монокристаллической матрицы, считая ее более или менее изотропной средой. Согласно данным дифференциально-термического анализа, полученным на дериватографе фирмы "Paulik" при исследовании синтезированной шихты BaV_2O_4 , фазовый переход $\alpha - \beta$ является обратимым и имеет температурный гистерезис, величина которого зависит от скорости охлаждения. Обе модификации стабильны при комнатной температуре.

Процесс зарождения, роста и растворения монокристаллов β -фазы на поверхности и в объеме монокристаллических образцов α - BaV_2O_4 наблюдали методом высокотемпературной микроскопии. Термооптический анализ проводили на микроскопе МБС-9 со специально изготовленной термоприставкой, позволяющей визуально наблюдать фазовые превращения в объекте исследования в диапазоне температур до 1000°C . В интервале температур $800 - 900^\circ\text{C}$ скорость нагрева и охлаждения варьировали в пределах 2–5 град/мин.

Образцы для исследования представляли собой пластины Z-ориентации размерами $5 \times 6 \times 1$ мм, вырезанные из объемных монокристаллов α - BaV_2O_4 , выращенных методом Чохральского. Исследуемый образец помещали в специальном образом изготовленный спай платина-платинородиевой термопары, которой измерялась температура. Нагреватель был изготовлен из платиновой фольги. Последовательные стадии роста монокристаллов β -фазы в кристаллической матрице α - BaV_2O_4 фиксировали на фотопленку, начиная от первых признаков превращения в отдельных точках матрицы, включая появление признаков внешней огранки, и кончая процессами разрастания и слияния отдельных кристаллитов (рис. 1). Фазовый состав образцов контролировали методами рентгенофазового анализа и генерации второй оптической гармоники.



в

Рис. 1. Динамика роста зародышей β -фазы в монокристаллической матрице α - BaV_2O_4 для различных температурно-временных режимов: а) 870°C , выдержка 2 мин; б) 870°C , выдержка 60 мин; в) 900°C , выдержка 5 мин.

Рис. 2. Остаточный микрорельеф зародышей β -фазы в монокристаллической матрице α - BaV_2O_4 при повышении температуры до 950°C .

При скорости нагрева 13 град/мин появление первых зародышей β -фазы на поверхности пластин наблюдали при температуре вблизи 820°C . Повышение температуры до 880°C приводило к быстрому разрастанию островков второй фазы, слиянию их друг с другом и образованию сплошного слоя β -фазы на поверхности пластины BaV_2O_4 , прорастающего затем в объем образца. Такая пространственная неоднородность в развитии процесса фазового превращения связана с различной плотностью зародышей β -фазы, возникающих на поверхности и в объеме образца. Центры новой фазы образуются предпочтительно вблизи структурных неоднородностей, плотность которых на поверхности образца, подвергнутого механической шлифовке и полировке, значительно выше. Гетерогенное зарождение островков второй фазы более термодинамически выгодно, и фазовые выделения в первую очередь группируются вблизи царапин, микросколов. Их ориентация произвольна. Так как концентрация дефектов в различных участках образца различна, то при нагревании создаются неодинаковые условия для ускорения фазового перехода и полная

перестройка структуры, как правило, сопровождается потерей образцом монокристалличности. Для зародышей β -фазы характерны хорошо развитые гранные формы роста, причем габитус микрокристаллов β - BaV_2O_4 различен. В соответствии с симметрией кристалла, развитая форма растущего зародыша представляет собой шестигранник. На микрофотографии (рис. 1б) можно видеть весьма совершенную огранку β -кристалла, растущего из α -матрицы. При послойном разрастании зародыша наблюдается его оконтуривание микротрещинами из-за значительного различия в параметрах решетки двух фаз и возникающих вследствие этого напряжений. При повышении температуры до 950°C наблюдается процесс обратного фазового превращения, который сопровождается постепенным уменьшением размеров островков β -фазы вплоть до получения однофазного образца α -модификации. В таком однофазном образце может сохраняться остаточный микрорельеф зародышей β -фазы, если их рост в матрице сопровождается оконтуриванием (рис. 2). Повторное понижение температуры в область существования низкотемпературной модификации приводит к появлению новых зародышей β -фазы в других или тех же участках матрицы. Многоцентровое зарождение β -фазы в кристаллической матрице BaV_2O_4 приводит к образованию дефектной структуры с межзеренными границами и границами блоков.

Установленные закономерности могут быть полезны при выборе условий термообработки кристаллов метабората бария различных модификаций.

Автор благодарен И.Г. Гордадзе за помощь в проведении эксперимента.

ЛИТЕРАТУРА

1. ICPDS n. 15-862, Pennsylvania, USA, (1977).
2. Hu Shao-Fang, Mo Hei-Jun, Huanghin-Cling. Acta Phys., 31, 948 (1982).
3. Adhav R.S., Adhav S.R., Pelaprat J.M. Laser focus n. 9, 88 (1987).
4. Ивлева Л.И. и др. Изв. АН СССР, сер. Неорг. матер., 24, 1153 (1988).

Институт общей физики АН СССР

Поступила в редакцию 10 октября 1989 г.