

Н.И. Леонюк
В.В. Мальцев

КРИСТАЛЛОГЕНЕЗИС
В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ
РАСПЛАВАХ



Н.И. Леонюк

В.В. Мальцев

**КРИСТАЛЛОГЕНЕЗИС
В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ
РАСПЛАВАХ
(КУПРАТЫ, БОРАТЫ, ФОСФАТЫ,
ВАНАДАТЫ, ТАНТАЛАТЫ)**

Москва
ГЕОС
2014

УДК 58
ББК 26.323
Л 56

Леонюк Н.И., Мальцев В.В. **Кристаллогенезис в многокомпонентных расплавах (купраты, бораты, фосфаты, ванадаты, танталаты)**. М.: ГЕОС, 2014. – 392 с.
ISBN 978-5-89118-650-7

Рассмотрены методы высокотемпературной кристаллизации из четырех-шестикомпонентных расплавов купратов, боратов и других материалов с конденсированными анионами, физико-химические аспекты выращивания кристаллов этих инконгруэнтно плавящихся соединений. Основное внимание сосредоточено на высокотемпературных сверхпроводниках (купраты со структурными типами Y-123, Bi-2212, несоизмеримые фазы) и двойных редкоземельных ортоборатах со структурой хантита. Проанализирована специфика синтеза купратобората стронция, метагерманата меди в стеклообразующих расплавах, а также кальциевых ванадатов в системе $\text{CaO-V}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5\text{-VO}_2$ при различном давлении кислорода. Показана зависимость формы кристаллов KTiOPO_4 и редкоземельных гептатанталатов от состава кристаллизационной среды. Продемонстрирована корреляция между атомной структурой и основными свойствами поликомпонентных расплавов, отражена взаимосвязь между условиями роста, кристаллохимическими особенностями, морфологией и физическими свойствами кристаллов. Суммированы современные представления о многокомпонентных расплавах со сложной анионной структурой, которые могут составить прогностическую основу для поиска новых функциональных кристаллических материалов и оценки генетической связи с их природными прототипами. Книга рассчитана на научных работников, преподавателей, аспирантов и студентов геолого-минералогического, материаловедческого и химико-технологического профилей, связанных с кристаллическим веществом, а также физиков, занимающихся изучением свойств кристаллов.

Рецензенты:

В.С. Балицкий, д.г.-м.н., профессор; *Е.В. Жариков*, д.т.н., профессор

Монография подготовлена по результатам работ, выполненных при финансовой поддержке РФФИ, №№ проектов: 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.

Издание осуществлено при финансовой поддержке
Российского фонда фундаментальных исследований
по проекту № 14-05-07003



Издание РФФИ не подлежит продаже

© Леонюк Н.И., Мальцев В.В., 2014
© ГЕОС, 2014

Оглавление

Введение	6	
Литература	10	
Часть I		
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ		
КУПРАТОВ, БОРАТОВ И ДРУГИХ СОЕДИНЕНИЙ		
С КОНДЕНСИРОВАННЫМИ АНИОНАМИ		11
Глава 1. КУПРАТЫ	13	
Основные типы Cu-содержащих высокотемпературных сверхпроводников.....	13	
Фазовые соотношения в расплавах CuO–BaO–Y ₂ O ₃ и Bi ₂ O ₃ –SrO–CaO–CuO.....	14	
Синтез купратов – ВТСП	22	
Кристаллохимия купратов	34	
Глава 2. БОРАТЫ	46	
Свойства боратных систем	46	
Ортобораты $RM_3(BO_3)_4$ (R – Y или Ln, M – Al, Ga, Cr).....	52	
Специфика синтеза других тугоплавких боратов	64	
Структура и морфология кристаллических фаз $RA_3(BO_3)_4$ (R = Y, Pr–Lu)	83	
Глава 3. ФАЗЫ СО СХОДНЫМИ КОНФИГУРАЦИЯМИ		
АНИОНОВ	95	
Купратобораты.....	95	
Метагерманат меди.....	99	

Ванадаты кальция.....	104
Титанил-фосфат калия.....	109
Литература.....	119

Часть II

ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ.....	143
------------------------------------	------------

Глава 4. КУПРАТЫ.....	145
Основные методические приемы.....	145
Купраты со структурным типом 123.....	146
Система Bi–Sr–Ca–Cu–O.....	149
Состав, строение и свойства кристаллов 2212.....	155
Несоразмерные фазы.....	166

Глава 5. БЕЗВОДНЫЕ БОРАТЫ.....	181
Техника эксперимента.....	181
Методические приемы и материалы.....	184
Спонтанная кристаллизация $YAl_3(BO_3)_4$, $NdAl_3(BO_3)_4$ и $GdAl_3(BO_3)_4$	189
Морфология и состав кристаллов $RM_3(BO_3)_4$	197
Кристаллизация РЗ хромовых боратов.....	203
Кристаллохимические особенности $RCr_3(BO_3)_4$	208
Выращивание монокристаллов на затравках.....	215
Оптические и спектрально-генерационные свойства кристаллов $RAI_3(BO_3)_4$	222
Стеклокристаллические композиты на основе $(Y,R)(Al,Ga)_3(BO_3)_4$	232

Глава 6. КРИСТАЛЛООБРАЗОВАНИЕ В РОДСТВЕННЫХ СИСТЕМАХ.....	243
Купратобораты.....	243
Морфология кристаллов $SrCu_2(BO_3)_2$	252
Фазовые соотношения в системе Na–Sr–Cu–B–O.....	255
Кальциевые ванадаты.....	257
Метагермангат меди.....	269
Титанил-фосфат калия.....	275
Литература.....	295

Часть III

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ФАЗОВЫХ СООТНОШЕНИЙ

В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ РАСПЛАВАХ 299

Глава 7. КУПРАТЫ, КУПРАТО-БОРАТЫ

И СЛОИСТЫЕ ВАНАДАТЫ 301

Базовые структурные модули..... 301

Структуры с островными (Cu–O)-мотивами (нульмерные)..... 303

Цепочечные и ленточные структуры (одномерные)..... 303

Слоистые купраты с CuO_2 -плоскостью (двумерные)..... 305

Купраты с плоскостью Cu_2O_3 (леддерные структуры)..... 307

Каркасные купраты (трехмерные)..... 310

Влияние типа катиона на конфигурацию (Cu–O)-мотива..... 310

Природные и синтетические оксосоли меди..... 313

Структурная аналогия купратов, титанатов и силикатов 329

Кристаллохимия купратоборатов..... 333

Щелочноземельные ванадаты 337

Глава 8. КРИСТАЛЛОГЕНЕЗИС В БОРАТНЫХ СРЕДАХ 340

Безводные ортобораты 340

Особенности фазовых соотношений в расплавах боратов..... 342

Роль катионных мотивов 343

Природные минералообразующие боратные системы 348

Глава 9. БОРАТЫ И ДРУГИЕ СТЕКЛООБРАЗУЮЩИЕ

СИСТЕМЫ КАК РАСПЛАВЫ-РАСТВОРИТЕЛИ 374

Кристаллизация танталатов из растворов-расплавов

на основе $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ 374

Система Nd_2O_3 – Ta_2O_5 – $\text{K}_2\text{V}_4\text{O}_7$ 376

Система Nd_2O_3 – Ta_2O_5 – $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ – V_2O_5 377

Особенности кристаллизации KTiOPO_4 из вязких расплавов 379

Литература 381

Заключение 388