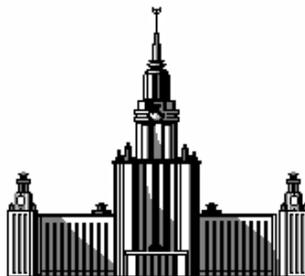


Московский государственный университет  
имени М.В. Ломоносова

Факультет наук о материалах  
Кафедра неорганической химии



Плачинда Павел Андреевич

**ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЖДУ ХИМИЧЕСКИМ СОСТАВОМ И НЕЛИНЕЙНО-  
ОПТИЧЕСКОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТЬЮ ГАЛОГЕН-БОРАТОВ СО СТРУКТУРОЙ  
ХИЛЬГАРДИТА  $M_2^{II}B_5O_9NaL$**

Научные руководители:  
д.х.н. Долгих В.А.  
д.ф-м.н. Стефанович С.Ю.

Москва - 2003 г.

<b>ВВЕДЕНИЕ .....</b>	<b>3</b>
<b>1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ .....</b>	<b>3</b>
1.1. Физические основы нелинейной оптики .....	3
1.2. Бораты как ключевой нелинейно-оптический материал для генерации излучения в УФ диапазоне .....	6
1.2.1. Бораты с каркасным типом структуры. ....	7
1.2.2. Структура хильгардитных и борацитных кристаллов .....	8
1.2.3. НЛО свойства хильгардитных соединений .....	9
1.2.4. Способы получения хильгардитов. ....	9
1.2.5. Методы выращивания монокристаллов борацитных фаз.....	10
1.3. Методы теоретической оценки компонент тензора $d_{ijk}$ для сложных соединений. ....	11
<b>2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ .....</b>	<b>15</b>
2.1. Методы исследования .....	15
2.2. Синтез исходных веществ.....	16
2.3. РФА исходных веществ и прекурсоров.....	16
2.4. Твердофазный синтез соединений с хильгардитной структурой.....	16
2.5. Диагностика соединений с хильгардитной структурой.....	16
2.6. Получение монокристаллов.....	19
2.7. Идентификация и диагностика продуктов ростовых опытов.....	19
<b>3. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....</b>	<b>20</b>
<b>4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....</b>	<b>20</b>
<b>5. ВЫВОДЫ .....</b>	<b>23</b>
<b>6. БЛАГОДАРНОСТИ .....</b>	<b>23</b>
<b>СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....</b>	<b>24</b>

# ВВЕДЕНИЕ

Создание лазера инициировало открытие целого ряда новых фундаментальных явлений, связанных с взаимодействием мощного светового потока с веществом, что предопределило становление новой отрасли науки - нелинейной оптики (НЛО), а позднее - нового направления материаловедения и химии твердого тела - нелинейно-оптические материалы. В этом ряду открытий исторически первым было обнаружение генерации второй оптической гармоники (ГВГ) - удвоения частоты луча, прошедшего через пластинку кварца.

С другой стороны, монохроматичный когерентный поток фотонов видится новым источником энергии для синтеза и производства материалов. Наиболее предпочтительным, с этой точки зрения, является коротковолновое излучение, т.к. энергия фотонов в УФ части спектра является достаточной для начала процесса разрушения связей во многих соединениях. Высоко мощные УФ потоки когерентного света в настоящий момент генерируются только эксимерными лазерами на галоидах благородных газов (XeCl ArF & KrF)[1]. Создание компактного твердотельного лазера составляет одну из насущных проблем материаловедения современной оптоэлектроники. Ввиду крайне невысокого времени жизни оптически активной среды и необходимости интенсивного возбуждения электронов, прямое генерирование лазера рассматриваемого частотного диапазона в твердотельной среде представляется затруднительным. Эффективной техникой создания УФ излучения может стать генерация второй гармоники при преобразовании света стандартных источников НЛО активными кристаллами.

Вполне очевидно, что эти кристаллы должны обладать прозрачностью во всем интервале рабочих частот. Сформулированному требованию удовлетворяют только боркислородные соединения, которые поэтому трактуются как единственно возможные на сегодняшний день кандидаты в материалы для рассматриваемых устройств. Между тем большинство известных боратов характеризуются относительно низкими НЛО параметрами. Лишь сравнительно недавно обнаружен борокосогалогенид свинца  $Pb_2B_5O_9Br$  со структурой типа хильгардита, нелинейная оптическая восприимчивость которого сопоставима с наблюдаемой у лучших НЛО кристаллов. Это открывает перспективу создания НЛО материала, сочетающего в себе отмеченное достоинство боратов с достаточно высокими НЛО характеристиками. В качестве первого этапа на этом пути должна стать структурная и НЛО диагностика различных представителей хильгардитных фаз, что создаст первичную эмпирическую базу для последующих обобщений как теоретической основы направленного синтеза НЛО материала для УФ преобразователей лазерного излучения.

В данной работе мы поставили задачу - провести синтез хильгардитных борокосогалогенидов с различными металлами и галогенами, чтобы очертить круг возможных катионов и галогенов, формирующих заданный структурный тип; вырастить монокристаллы изучаемых фаз; провести по единой методике ГВГ тестирование полученных поликристаллических образцов схожей дисперсности и монокристаллов; осуществить теоретический расчет ожидаемых величин НЛО восприимчивости для исследуемых соединений, с целью оценки пригодности предложенной в литературе схемы расчета для априорной оценки НЛО характеристик неорганических веществ.

## 1. Обзор литературы

### 1.1. Физические основы нелинейной оптики

Как мы отметили выше, появление мощных источников когерентного светового излучения (лазеров) привело к возникновению нового направления исследований, связанного с изучением взаимодействия мощных когерентных потоков электромагнитного излучения с веществом, получившего название "Нелинейная оптика".

Первый эксперимент по генерации второй гармоники света был выполнен Франклином и др. [2] в 1961 году. Луч рубинового лазера с  $\lambda = 694,3$  нм фокусировался на поверхность пластины из кристаллического кварца (рис. 1). Выходящее излучение анализировалось спектрометром. Было найдено, что в нем содержится компонента с удвоенной частотой (т.е. с  $\lambda = 347,15$  нм).

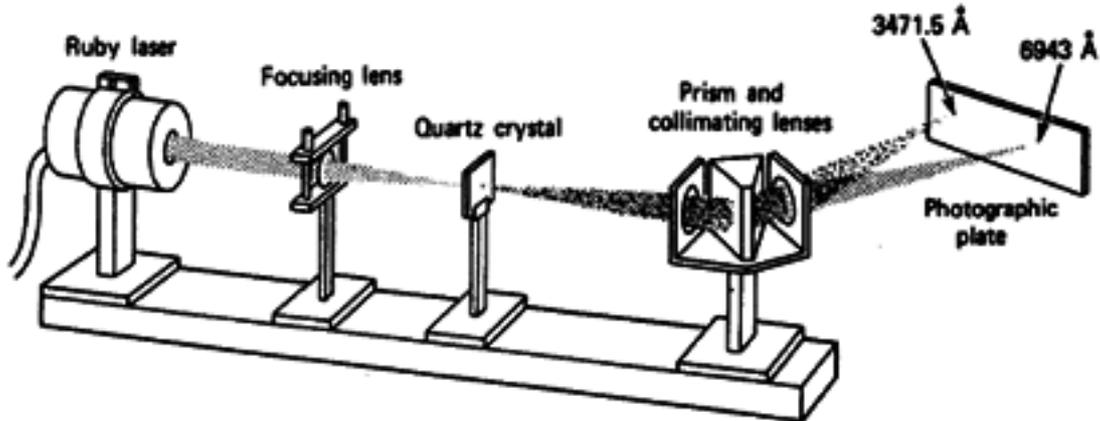


Рис.1 Опыт Франклина по удвоению частоты рубинового лазера  $\lambda=694.3\text{ нм} \rightarrow \lambda=347.1\text{ нм}$   
Поляризация  $P$ , возникающая в среде под действием электрического поля  $E$  может быть представлена в виде разложения по степеням напряженности электрического поля

$$P = \varepsilon_0(\chi^{(1)}E + \chi^{(2)}E^2 + \chi^{(3)}E^3 + \chi^{(3)}E^3 + \dots) \quad (1.1)$$

где  $\chi^{(i)}$  являются в общем случае тензорными величинами, например, вклад поляризации первого порядка выражается как

$$P_i = \varepsilon_0 \chi_{ij}^{(1)} E_j \quad (1.2)$$

Как следствие направление индуцированной поляризации может быть различным в зависимости от соотношения между компонентами приложенного электрического поля. В centrosymmetric средах, т.е. средах, имеющих центр инверсии мы получим  $\chi^{(2n)}=0$ . Т.е. все четные степени нелинейной восприимчивости равны нулю, отсюда следует, что в centrosymmetric кристаллах вторая гармоника возбуждаться никак не может. Нелинейный отклик в случае электромагнитной волны (периодического колебания) может быть представлен в виде разложения Фурье

$$P = \sum a_n \sin(n\omega t + \varphi_n) \quad (1.3)$$

Нелинейный отклик среды продуцирует более высокие, чем первая гармоники поляризации. Колебания поляризации  $P^{(2\omega)}$  возникают как следствие уравнений Максвелла

$$\nabla^2 E - \left(\frac{n}{c}\right)^2 \frac{\partial^2}{\partial t^2} E = \mu_0 \frac{\partial^2}{\partial t^2} P^{(2\omega)} \quad (1.4)$$

Основной моделью, описывающей причины возникновения нелинейных компонент в поляризации является модель Лоренца. В этой модели постулируется, что электроны подвергаются воздействию внешней электрической силы, и их положение восстанавливается силами связи. Как результат действия этих двух сил, гармоническое движение электрона в совокупном поле атома и внешней кулоновской силы может быть представлено в терминах затухающего гармонического осциллятора. Однако с учетом нелинейных эффектов движение электронов имеет негармонический отклик на приложенное поле. Уравнение движения электрона, таким образом, приобретает дополнительный член, пропорциональный  $r^2$ , т.е. рассматривается как ангармонический осциллятор. (Более подробно эта модель будет рассмотрена в разделе 1.7)

Уравнения (1.4), в случае учета токов проводимости принимающего вид

$$\nabla^2 \vec{E} = \mu_0 \sigma \frac{\partial}{\partial t} \vec{E} + \mu_0 \varepsilon \frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{E} + \mu_0 \frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{P}^{(2\omega)} \quad (1.5)$$

Мы рассмотрим одномерный случай распространения волны вдоль оси Z

Ограничимся рассмотрением взаимодействия колебаний трех частот и соответствующие поля возьмем в виде бегущих плоских волн:

$$E_i^{\omega_1}(z,t) = \text{Re}[E_{1i}(z) \exp i(\omega_1 t - k_1 z)], \quad (1.6)a$$

$$E_k^{\omega_2}(z,t) = \text{Re}[E_{2k}(z) \exp i(\omega_2 t - k_2 z)], \quad (1.6)b$$

$$E_j^{\omega_3}(z,t) = \text{Re}[E_{3j}(z) \exp i(\omega_3 t - k_3 z)], \quad (1.6)c$$

Предполагаем, что при взаимодействии конечного числа полей уравнение (1.5) должно удовлетворять по отдельности для компонент с различными частотами. Поставив (1.6)c в 1.5 и заметив, что  $\omega_1^2 \mu_0 \varepsilon = k_1^2$ , получим

$$\frac{dE_{3j}}{dz} = -\frac{\sigma_3}{2} \sqrt{\frac{\mu_0}{\varepsilon_3}} E_{3j} - \frac{i\omega_3}{2} \sqrt{\frac{\mu_0}{\varepsilon_3}} d_{ijk} E_{1i} E_{2k}^* \exp[-i(k_1 + k_2 - k_3)z]$$

Применим это уравнение для рассмотрения ГВГ. Это частный случай взаимодействия полей трех частот, когда две частоты  $\omega_1 = \omega_2 \Rightarrow \omega_3 = 2\omega_1$ . В целях упрощения будем считать, что потери мощности входного луча ( $\omega_1$ ) за счет преобразования во вторую гармонику малы, т.е.  $dE_{1i}/dz \gg 0$ . Если среда прозрачна на частоте  $\omega_3$ , то  $\sigma_3=0$  и

$$\frac{dE_{3j}}{dz} = -i\omega \sqrt{\frac{\mu_0}{\varepsilon}} d_{ijk} E_{1i} E_{1k} \exp(i\Delta k z) \quad (1.7)$$

где  $\omega = \omega_1 = 1/2 \omega_3$ ,  $\Delta k = k_3^{(j)} - k_1^{(i)} - k_1^{(k)}$ , а  $k_1^{(i)}$  - волновое число волны с частотой  $\omega_1$ , поляризованной по оси  $i$ . Если  $E_{3j}(0) = 0$ , т.е. вторая гармоника на входе отсутствует, и кристалл имеет длину  $l$ , решением (1.7) будет

$$E_{3j}(l) = -i\omega \sqrt{\frac{\mu_0}{\varepsilon}} d_{ijk} E_{1i} E_{1k} \frac{\exp(i\Delta k l) - 1}{i\Delta k}$$

где  $\varepsilon = \varepsilon_3$ . Чтобы получить выражение для мощности второй гармоники  $P^{2\omega}$  на выходе, воспользуемся соотношением

$$\frac{P^{2\omega}}{S} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\varepsilon}{\mu_0}} E_{3j} E_{3j}^*$$

где  $S$  - площадь поперечного сечения пучка. Приняв  $\varepsilon_1 \gg \varepsilon_3 \gg \varepsilon_0 n^2$  приходим к коэффициенту преобразования.

$$\frac{P^{2\omega}}{P^{\omega}} = 2 \left( \frac{\mu_0}{\varepsilon_0} \right)^{3/2} \frac{\omega^2 (d_{ijk})^2 l^2}{n^3} \left( \frac{P^{\omega}}{S} \right) \frac{\sin^2(\frac{1}{2} \Delta k l)}{(\frac{1}{2} \Delta k l)^2}$$

Из этого выражения мы можем видеть, что

1. эффективность преобразования пропорциональна плотности потока энергии, общая интенсивность второй гармоники пропорциональна  $[P^{(\omega)}]^2$ .
2. эффективность преобразования пропорциональна квадрату коэффициента  $d_{ijk}$ , иными словами пропорциональна  $[\chi^{(2)}]^2$
3. Эффективность преобразования пропорциональна  $l^2$  и 'sin<sup>2</sup>(x)/x<sup>2</sup>'-функции, в которую так же входит  $l$  из чего следует, что более длинные кристаллы могут генерировать более интенсивную вторую гармонику, однако мы увидим, что этот эффект ограничен отсутствием полного фазового синхронизма.
4. Наибольшего значения эффективность преобразования достигает при  $\Delta k=0$ . Однако это условие не может быть выполнено в обычной среде, т.к. в ней всегда наличествует дисперсия. Только в двулучепреломляющей среде оно переходит в условие  $k^{(2\omega)} = 2k^{(\omega)}$ , которое может быть выполнено посредством углового, либо температурного синхронизма.

В структуре уравнений Максвелла множитель  $\chi^{(2)}_{ijk}(\omega_1, \omega_2, \omega_3)$  используется как восприимчивость второго порядка. Здесь  $\chi^{(2)}$  удовлетворяет условиям тензора третьего ранга, имеющего, очевидно, в общем случае 27 независимых компонент. В экспериментальных исследованиях обычно используется другая величина, которая может быть определена как  $d_{ijk} = 1/2 \chi^{(2)}_{ijk}$ . Но чаще используется сокращенное представление для записи поляризации как

$$\begin{pmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x^2 \\ E_y^2 \\ E_z^2 \\ 2E_z E_x \\ 2E_x E_z \\ 2E_y E_x \end{pmatrix}$$

Это представление возможно, т.к. только 18 компонент являются линейно независимыми. В кристаллах с центром симметрии  $d_{ij}=0$ . Из существующих 32 кристаллографических точечных групп только 21 являются нецентросимметричной. Существует только один симметричный класс с наиболее низкой симметрией (P1 - триклинная сингония), имеющий все 18 независимых компонент. Дополнительные условия симметрии, предложенные Клейменом [3], гласят, что если нелинейная поляризация имеет только электрическую природу и если кристалл не поглощает в интересующей нас области, то индексы  $i, j, k$  могут быть свободно переставлены, что снижает количество независимых компонент с 18 до 10[4].

## 1.2. Бораты как ключевой нелинейно-оптический материал для генерации излучения в УФ диапазоне

Для того чтобы использоваться в качестве надежных лазерных конверторов частоты, НЛО активные кристаллы должны обладать следующими свойствами

1. Большой величиной восприимчивости второго порядка
2. Умеренным двойным лучепреломлением
3. Малым углом между оптическими осями (walkoff angle)
4. Широкой угловой, спектральной и температурной пропускной способностью
5. Высоким порогом интенсивности разрушающего излучения
6. Возможностью выращивания крупных монокристаллов оптического качества
7. Достаточной химической и
8. Механической прочностью.

До 1975 года основная масса НЛО кристаллов принадлежала семействам фосфатов, иодатов, ниобатов. Так,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (KDP), удовлетворяющий условиям (5)-(8), используется вплоть до настоящего времени в качестве материала для преобразования частоты высоко мощных лазеров. Он частично пригоден для использования в системах лазерной плавки, использующих НЛО устройства с большими размерами- до нескольких десятков см. Аналогично, ввиду удовлетворения свойствам (1), (2) и (9) кристаллы  $\text{LiNbO}_3$  или  $\text{KNbO}_3$  часто используются для удвоения частоты в полупроводниковых лазерах. Кристаллы  $\text{KTiOPO}_4$  (KTP), разработанные позже, в достаточной степени сочетают в себе свойства KDP и  $\text{LiNbO}_3$ , что делает KTP наиболее популярным для использования как в высоко мощных, так и в полупроводниковых лазерах.

Однако для функционирования в качестве лазерных конверторов в УФ диапазоне наибольший интерес представляют боратные производные, ввиду их высокой прозрачности в данном спектральном интервале и относительно высокой их стойкости к лазерному излучению. Первым боратом, примененным в этих целях, был  $\text{KB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (KB5)[5]. Однако интенсивные исследования боратов начались только после открытия  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$  (BBO)[6], когда были получены и охарактеризованы новые фазы, перспективные с рассматриваемых позиций:  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  (LBO) [7],  $\text{KB}_2\text{BO}_3\text{F}_2$  (KBBF) [8],  $\text{Sr}_2\text{Be}_2\text{VO}_7$  (SBVO) [9] и ряд других, перспективных с рассматриваемых позиций. Однако, если принять во внимание величину  $d_{33} = 64 \cdot 10^{-9}$  esu для  $\text{LiNbO}_3$  [10], то из данных таблицы 1, где приведена информация о НЛО параметрах некоторых боратных производных различных семейств, следует необходимость поиска среди них фаз с более высокими нелинейно-оптическими восприимчивостями. Прорыв в этом направлении, как указывалось во

введении, может быть связан с появившейся недавно информацией о свойствах  $Pb_2B_5O_9Br$ , продемонстрировавшего аномально высокий выход второй гармоники (до 1800 ед. по  $SiO_2$  эталону) [11].

Как правило, НЛО свойства боратов связывают со структурой их бор-кислородных каркасов, основными «строительными» единицами которых являются анионные группы  $(B_3O_6)^{3-}$ ,  $(B_3O_7)^{5-}$  и  $(BO_3)^{3-}$ , и нелинейная восприимчивость боратов трактуется согласно т.н. теории анионных групп, предложенной Чен и др. [12], которая призвана описать различия в НЛО параметров боратов. Однако, как видно из данных таблицы 1, где приведена информация о некоторых боратных производных различных семейств, часто весьма незначительное различие в строении анионных групп ведет к значительному расхождению в величинах тензоров НЛО восприимчивости. Теория анионных групп не дает ответа на этот вопрос. Очевидным ее недостатком является полное пренебрежение ролью катиона. В связи с этим, нам представляется более предпочтительным подход, развитый Филлипсом [13] - Ван-Вехтенем [14] - Левином [15,16], развитый применительно к соединениям сложного состава Ксусе [17,18,19,20 и др. работы]. На нем мы подробно остановимся позднее.

### 1.2.1. Бораты с каркасным типом структуры.

Упомянутый выше бороксогологенид свинца  $Pb_2B_5O_9Br$ , который может оказаться первым соединением удовлетворяющим всем сформулированным выше требованиям к НЛО конверторам УФ диапазона, принадлежит к немногочисленному семейству каркасных бороксидных производных, представленному двумя типами цеолитоподобных структур - борацитным ( $M_3B_7O_{13}X$ ) и хильгардитным ( $M_2B_5O_9X$ , M = двухвалентный катион, X = галоген). Имеющаяся в литературе информация о типе катионов, обнаруженных в фазах двух упомянутых структурных типов, суммирована в таблице 1

Таблица 1. Обнаруженные сочетания катионов и галогенов в хильгардитных и борацитных фазах.

Фазы с борацитной структурой		Фазы с хильгардитной структурой	
Катионы (M)	X	Катионы (M)	X
Cr, Co	F		
Mg, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd	Cl	Ca, Sr, Ba, Eu, Pb	Cl
Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Cd	Br	Ca, Sr, Eu, Pb	Br
Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Cd	I		

Таблица 2 Сравнение различных боратов с точки зрения строения и НЛО свойств

Боратная структура	Структурные характеристики	Компоненты тензора НЛО восприимчивости
$NdAl_3(BO_3)_4$ [21]	Изолированные плоские $[BO_3]^{3-}$ группы	$d_{11}$ (-5.81)
$Ca_4GdO(BO_3)_3$ [22]	Изолированные плоские $[BO_3]^{3-}$ группы	$d_{11}$ (-10.46); $d_{12}$ (-1.03); $d_{13}$ (-0.37); $d_{31}$ (-2.15); $d_{32}$ (-0.73); $d_{33}$ (-0.22)
$BiB_3O_6$ [23]	открытые $[B_3O_6]^{3-}$ группы с соединенные углами с 2 плоскими $[BO_3]^{3-}$ группами и 1 $[BO_4]^{5-}$ -тетраэдрической группой (1)	$d_{21}$ (5.95); $d_{15}$ (0.43); $d_{22}$ (0.72); $d_{23}$ (-6.74)
$Ba_3(B_3O_6)_2$ [24]	Почти плоские $[B_3O_6]^{3-}$ группы соединенные углами с 3 плоскими группами $[BO_3]^{3-}$ , образуют одиночное 6-членное В-О кольцо	$d_{11}$ (-0.07); $d_{22}$ (4.45); $d_{31}$ (-0.12); $d_{32}$ (-0.12); $d_{33}$ (-0.12)
$LiB_3O_5$ [25]	$[B_3O_7]^{3-}$ группы соединенные углами с 2 плоскими группами $[BO_3]^{3-}$ и 1 тетраэдрической группой $[BO_4]^{5-}$ , образуют одиночное 6-членное В-О кольцо	$d_{31}$ (-2.22); $d_{32}$ (2.06); $d_{33}$ (-0.43)

$K(B_5O_6(OH)_4 \cdot 2H_2O)$ [26]	$[B_5O_{10}]^{5-}$ группы соединенные углами с 4 плоскими группами $[VO_3]^{3-}$ и 1 тетраэдрической группой $[VO_4]^{5-}$ образуют 6-членное В-О кольцо	$d_{31}$ (-0.12); $d_{32}$ (0.02); $d_{33}$ (-1.03)
$Ca_2B_5O_9Cl$ [27]	$[B_5O_{12}]^{9-}$ группы соединенные углами с 2 плоскими группами $[VO_3]^{3-}$ и 3 тетраэдрическими группами $[VO_4]^{5-}$ , образуют двойное 6-членное В-О кольцо	$d_{31}$ (0.96); $d_{32}$ (0.74); $d_{33}$ (-0.03)
$Eu_2B_5O_9Br$ [28]	$[B_5O_{13}]^{11-}$ группы соединенные углами с 2 плоскими группами $[VO_3]^{3-}$ и 3 тетраэдрическими группами $[VO_4]^{5-}$ , образуют одиночное 6-членное В-О кольцо	$d_{31}$ (0.05); $d_{32}$ (0.04); $d_{33}$ (-0.38)

### 1.2.2. Структура хильгардитных и борацитных кристаллов

Основной структурной единицей хильгардитных кристаллов (родоначальник - минерал состава  $Ca_2B_5O_9Cl \cdot (H_2O)$ ), является пентаборатная группа  $B_5O_9$ , сформированная тремя тетраэдрами  $VO_4$  и двумя треугольниками  $VO_3$ [29]. Эти группы, обобщая кислородные вершины, создают каркас, содержащий сквозные каналы, в которых размещаются катионы и внекаркасные анионы, а иногда еще дополнительно и молекулы воды(рис.2)

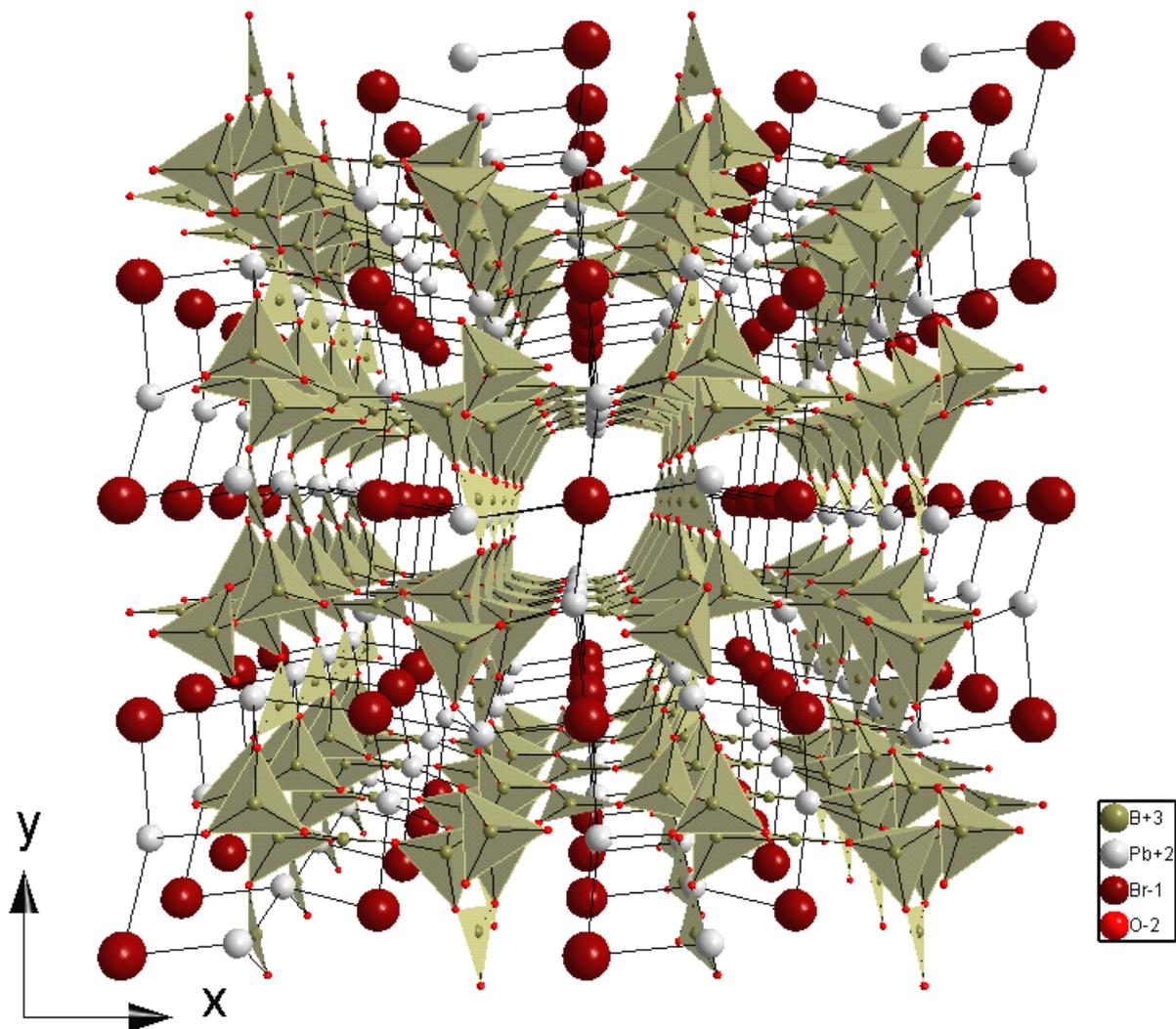


рис. 2 Структура  $Pb_2B_5O_9Br$

Борацитная структура имеет в качестве базовой единицы группировку  $B_7O_{13}$ , сформированную из шести тетраэдров  $BO_4$  и одного треугольника  $BO_3$ . Эти группы, обобщая сложным образом, свои кислородные вершины, создают ажурный каркас с разновеликими каналами, в которых локализуются атомы металла и галогена.

Семейство синтетических фаз, обладающих структурой хильгардита (Таблица 3), пока что достаточно ограничено.

**Таблица 3 (фазы со структурой хильгардита)**

N	Состав	Пр. группа	a(Å)	b(Å)	c(Å)	Reference
1	$Ca_2B_5O_9Cl$	Pnmm	11.2600	11.13	6.30	[34]
5	$Ca_2B_5O_9Br$	Pnn2	11.397	11.256	6.293	[27]
6	$Sr_{1.94}Eu_{0.06}B_5O_9Cl$	$P4_12_12_1$	11.35	11.35	6.50	[34]
7	$Sr_{1.94}Eu_{0.06}B_5O_9Br$	Pnmm	11.50	11.38	6.48	[34]
9	$Ba_{1.94}Eu_{0.06}B_5O_9Cl$	$P4_12_12_1$	11.58	11.58	6.69	[34]
10	$Ba_2B_5O_9Cl$	Pnmm	11.716	11.574	6.700	[30]
11	$Eu_2B_5O_9Cl$	Pnn2	11.364	11.301	6.504	[28]
12	$Eu_2B_5O_9Br$	Pnn2	11.503	11.382	6.484	[28]
13	$Pb_2B_5O_9Cl$	Pmm2	11.320	11.320	6.536	[27]
14	$Pb_2B_5O_9Br$	Pnn2	11.524	11.431	6.5399	[11]

### 1.2.3. НЛО свойства хильгардитных соединений

Кристаллы природного хильгардита (пространственная группа Aa) генерируют (YAG:Nd<sup>3+</sup> –лазер) сигнал второй гармоники с интенсивностью сравнимой наблюдаемой у кварца. На порядок более высокий выход второй гармоники ( $I_{2\omega}=10-12$  ед. SiO<sub>2</sub>) зарегистрирован при облучении кристаллов  $Ba_2B_5O_9Cl \cdot 0.5H_2O$  [30].

Проявление оптической нелинейности связывается традиционно с наличием в структурах сильно асимметричных связей, когда поляризуемая электронная плотность находится большей частью по одну сторону от центрального атома [31]. в структуре  $Pb_2B_5O_9Br$  выделяют два кристаллографически неэквивалентных атома свинца Pb(1) и Pb(2). Анализ длин связей и их распределения вдоль полярной оси *c* показывает, что наиболее короткие связи Pb-O как у Pb(1), так и у Pb(2) не демонстрируют полярного распределения, однако связи Pb(2) с атомами Br<sup>-</sup> резко асимметричны

Варьируя ‘наполнение’ цеолитных каналов можно проследить изменение НЛО свойств кристаллов и тем самым оценить, сколь существенное воздействие оказывает химическая природа ‘наполнителя’ на НЛО свойства хильгардитов.

Какой-либо информации о НЛО свойствах борацитных кристаллов мы не обнаружили, хотя пространственные группы, к которым принадлежат низкотемпературные модификации этих соединений, свидетельствуют о возможности обнаружения среди них фаз, перспективных с рассматриваемых позиций.

### 1.2.4. Способы получения хильгардитов.

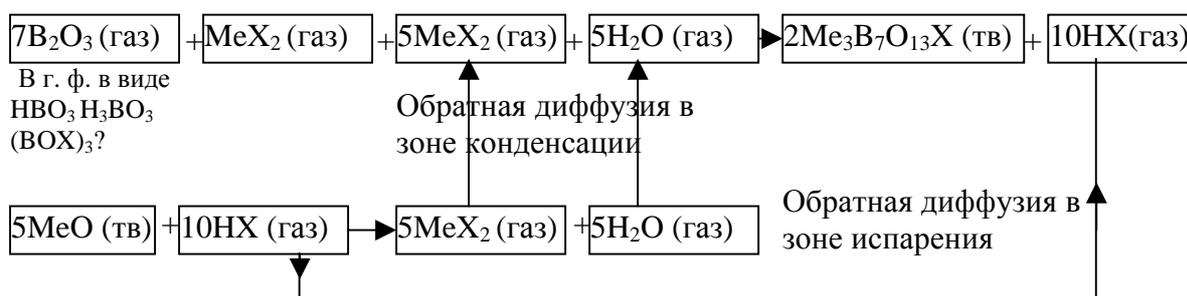
В природе хильгардит кристаллизуется из хлоридных рассолов. Как модельное воспроизведение этого процесса предлагается метод гидротермального получения [32,33] хильгардитных фаз, в частности описанных выше кристаллов  $Pb_2B_5O_9Br$ , из растворов хлоридов щелочных металлов. Однако этот способ имеет ряд недостатков, главным из которых является присутствие в составе исходного раствора ионов Na<sup>+</sup>, которые, как и молекулы воды, могут входить в структуру, внося в нее значительные искажения [20]. Для

ЩЗМ производных рассматриваемого типа предложен [34] метод твердофазного синтеза при высоких (выше 1000°C) температурах в инертной атмосфере.

### 1.2.5. Методы выращивания монокристаллов борацитных фаз.

В отличие от хильгардитных соединений основной способ получения монокристаллов борацитных фаз ( $M_3B_7O_{13}X$ ) - химический транспорт. Учитывая близость составов хильгардитных и борацитных производных, мы сочли целесообразным включить в данный обзор рассмотрение методики проведения газотранспортного синтеза борацитов.

Химическая реакция, лежащая в основе борацитного синтеза, может быть схематично представлена в виде:  $5MeO + 7B_2O_3 + MeX_2 = 2Me_3B_7O_{13}X$ . При ее реализации в вакуумированных ампулах, размещенных в градиенте температур, следы воды играют роль переносчика малолетучего оксида металла (а также оксида бора), благодаря обратимой реакции  $MeO(г) + 2HX(г) = MeX_2 + H_2O$ . Галогенид металла имеет достаточно высокое парциальное давление пара. Общая схема рассматриваемого процесса предлагается в следующем виде



Эта схема в работе [35] была реализована следующим образом. В кварцевую ампулу, внутренним диаметром 30мм и длиной 150мм, были помещены 3 кварцевых тигля как это изображено на рис.3 . В самый нижний тигель помещали предварительно переплавленный застеклованный  $B_2O_3$ , после чего припаивали верхнюю часть ампулы (рис.3). После повторной переплавки  $B_2O_3$  в динамическом вакууме при температуре 1100 градусов нижняя часть ампулы

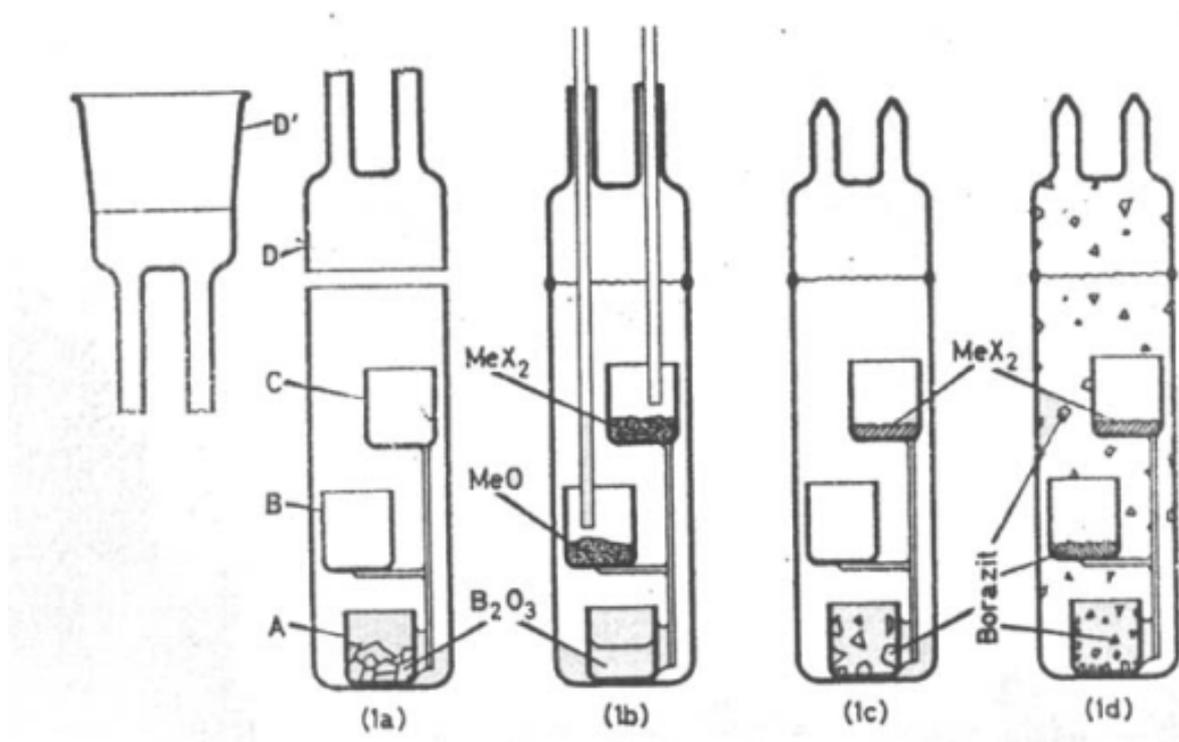


Рис.3 Схема ампул для роста кристаллов борцита

помешали в разогретую до 200 градусов тигельную печь с целью предотвращения растрескивания тигля с  $V_2O_5$ . В атмосфере азота производили засыпание оксида и галогенида металла в средний и верхний тигель, соответственно. Необходимое для переноса оксида количество воды вводилось либо в виде кристаллогидрата  $MX_2 \cdot nH_2O$  или  $H_3VO_4$ , помещаемых в верхний тигель. Далее ампулу вакуумировали и отпаивали. Дозированием количества  $HX/H_2O$  создавалось определенное давление в ампуле при температуре роста. Оптимальным является давление, при котором не наблюдается значительного переноса вещества в тигель с оксидом, и образование борацита происходит в основном в тигле с  $V_2O_5$ . При недостаточном переносе оксида отсутствует образование кристаллов, либо присутствуют крайне мелкие. При избыточном переносе  $V_2O_5$  образование кристаллов происходит преимущественно в верхней части ампулы, но мелкокристаллический борацит осаждается по всей ампуле. Оптимальные температурные условия: 900 градусов в зоне испарения и градиент 5град./20мм.

### 1.3. Методы теоретической оценки компонент тензора $d_{ijk}$ для сложных соединений.

Строгий подход к оценке компонент тензора  $d$  должен базироваться на точном расчете зонной структуры кристаллических веществ, что применительно к сложным фазам сделать пока что крайне затруднительно. Поэтому на сегодняшний день для заявленного расчета представляется неизбежным использование упрощенных моделей, наиболее последовательно развитой из которых, на наш взгляд, является предложенная в [14,15].

Эта модель оперирует с усредненной шириной запрещенной зоны между валентным и проводящим состояниями и усредненным эффектом всех перекрытий волновых функций кристалла, представляемым одним комплексным параметром  $\Xi_g = E_h + iC$  (1.4.1), так что эффективная ширина запрещенной зоны  $E_g$  есть  $E_g^2 = \Xi_g \Xi_g^* = E_h^2 + C^2$  (2). Пенн [36] рассчитал зависимость диэлектрической проницаемости от величины волнового вектора для этой модели. Статический предел этого выражения есть

$$\epsilon(0) = 1 + [(\hbar\omega_p)^2 / E_g^2] (1 - B + \frac{1}{3}B^2) = 1 + (\hbar\omega_p)^2 A / (E_h^2 + C^2) \quad (1.4.3), \text{ где } B = E_g / 4E_f, A = 1 - B + \frac{1}{3}B^2,$$

$E_f$  – энергия Ферми, и  $\omega_p$  – плазменная частота свободных электронов  $\omega_p = \sqrt{\frac{Ne^2}{m}}$ .

Согласно модели, предложенной Д.Пенн и Х.Нара [40,37]  $[\epsilon_1(0) - 1]^{-1} = \alpha_\gamma + \beta_\gamma (\Delta Z)^2$ . Из

уравнения (1.4.3) видно, что  $\alpha_\gamma = \frac{E_g^2}{(\hbar\omega_p)^2 A}$ ,  $\beta_\gamma (\Delta Z)^2 = \frac{C^2 \alpha_\gamma}{E_h^2}$ , т.о. можно видеть, что

величина  $C$  из уравнения (1.4.2) пропорциональна  $|Z_\alpha - Z_\beta|$ , где атомы  $\alpha$  и  $\beta$  принадлежат одному и тому же периоду. В силу того, что  $C$  есть мера энергии, можно предположить, что

$$C_{\alpha\beta} \propto \left( \frac{Z_\alpha}{r_\alpha} - \frac{Z_\beta}{r_\beta} \right) \quad (1.4.4). \text{ Уравнение (1.4.4) находится в хорошем согласии с}$$

экспериментом, несмотря на то, что представляет средний антисимметричный потенциал тяжелых ионов, притом, что реальный антисимметричный потенциал включает в себя экранирование валентных электронов. Наиболее простой подход к экранированию валентных электронов может быть получен из теории Томаса-Ферми. Из которой следует

линейный экранирующий волновой вектор может быть записан в виде  $k_s = \sqrt{\left( \frac{4k_f}{\pi a_0} \right)}$ , где

$k_f$  – волновой вектор Ферми для электронного газа валентных электронов,  $k_f^3 = 3\pi^2 N$ . С учетом экранирования уравнение (1.4.4) примет вид

$$C_{\alpha\beta} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} b e^2 \left( \frac{Z_\alpha}{r_\alpha} - \frac{Z_\beta}{r_\beta} \right) e^{-k_s R} \quad (1.4.5), \text{ где } R = \frac{1}{2}(r_\alpha + r_\beta), b \text{ есть безразмерная константа}$$

порядка единицы. Экспоненциальный экранирующий множитель меняется от 0.14 до 0.7 от 1 до 4 рядов. Вообще, как было сказано ранее, атомы  $\alpha$  и  $\beta$  принадлежат одному и тому же периоду, однако экранирующий множитель, отличающий (1.4.5) от (1.4.4) снимает это ограничение. На основании уже упомянутой модели Пенна [40] можно сделать вывод о

пропорциональности  $E_h \propto r^{-s}$  (1.4.6), где  $r$  есть расстояние до ближайшего соседнего атома. Из наблюдаемых величин для С (алмаз) и Si ( $\epsilon_1=5.7$  и  $12.0$  соответственно) можно получить, что  $s=2.48$ .

Для волн, длина которых существенно превышает размер элементарной ячейки, основным источником нелинейно-оптических эффектов является искажение электронной волновой функции. Нами за основу берется простая электродинамическая модель расчета восприимчивости второго порядка ( $\chi^{(2)}$ ), которая автоматически включает в себя все эффекты локального поля, и указывает на критическую роль, играемую степенью ионности кристалла. Эта модель описывает НЛО составляющую восприимчивости кристалла с позиций ангармонического движения заряда связи  $q$ , расположенного приблизительно посередине между атомами, составляющими связь.

Рассмотрим уравнение движения электрона под действием приложенного внешнего осциллирующего электрического поля [38]  $m \frac{dv'}{dt} = eE = eE_0 e^{-i\omega t}$ , где  $m$  – масса электрона,  $e$  – его заряд,  $v'$  – дополнительная скорость, приобретаемая электроном в поле волны, отсюда  $v' = ieE/m\omega$ , смещение же  $r$  электрона связано с  $v'$  как  $\dot{r} = v'$ , поэтому  $r = eE/m\omega^2$  проведя суммирование поляризации, отнесенной у единице объема, по всему объему получим, что  $P = \sum er = e^2 \epsilon_0 E / m\omega^2$ , откуда следует, что  $\chi = e^2 \epsilon_0 / m\omega^2$  (1.4.7).

Рассмотрим теперь ангармонический осциллятор [39]  $\ddot{Z} + \omega_0^2 Z + \nu Z^2 = (eE_z \cos \omega t)/m$  (1.4.8)

Легко видеть, что в решении (1.4.9) присутствует компонента, пропорциональная  $\cos(2\omega t)$ ,

определяемая (при условии  $\omega \ll \omega_0$ ) как  $z(2\omega) = -\frac{1}{2} \frac{\nu e^2}{m^2 \omega_0^6} E_z^2 \cos 2\omega t$  (1.4.9) таким образом,

поляризация единицы объема, связанная с этой компонентой будет определяться

как  $P_z(2\omega) = ez(2\omega) = \beta_{zzz} E_z^2 \cos 2\omega t$ , где  $\beta_{zzz} = -\frac{1}{2} \frac{\nu e^3}{m^2 \omega_0^6}$  (1.4.10), что легко видно из

уравнения (1.4.9). Рассмотрим изменение резонансной частоты осциллятора при приложении внешнего поля  $\Xi_z$ . Для определенности положим, что  $\Xi_z \gg E_z$ . В таком случае  $E_z$  является бесконечно малыми колебаниями. Положение равновесия осциллятора в

результате приложения внешнего поля изменится от  $z=0$  на  $z_0 = \frac{e\Xi_z}{m\omega_0^2}$ , тогда как частота

осциллятора ( $\omega_0'$ ) при бесконечно малом смещении  $\Delta z$  из этого нового положения

$$-(\omega_0')^2 \Delta z + \omega_0^2 \Delta z + 2\nu z_0 \Delta z = 0$$

равновесия изменится согласно  $(\omega_0')^2 = \omega_0^2 + 2\nu z_0 = \omega_0^2 + 2\nu e \Xi_z / m \omega_0^2$ . Используя выражение

для восприимчивости единицы объема  $\chi = e^2 \epsilon_0 / m \omega_0'^2$  получим, что изменение

восприимчивости, вызванное полем  $\Xi_z$  составит  $\Delta \chi_{zz} = \frac{-2\nu e^3 \Xi_z \epsilon_0}{m^2 \omega_0^6}$ , сравнивая этот

результат с уравнением (1.4.10) получим, что  $\beta_{zzz} = \frac{1}{4} \frac{\Delta \chi_{zz}}{\Xi_z \epsilon_0}$ .

Как следует из уравнения (1.4.3) и учетом замечания (1.4.7) можно записать, что

$\chi = \frac{(\hbar \Omega_p)^2}{E_g^2}$ , где  $(\hbar \Omega_p)^2 = (Ne^2/m) DA = (\hbar \omega_p)^2 f$  (1.4.11), где  $f$  – множитель, учитывающей

локальные эффекты поля. Теперь попытаемся определить вид зависимости  $\chi(\Xi)$  исходя из уравнения (1.4.11). Как уже было сказано, уравнение (1.4.11) учитывает все локальные

эффекты, поэтому мы можем сразу оперировать макроскопической, легко измеряемой величиной  $\chi = (n_{ref}^2 - 1)$ , где  $n_{ref}$  – коэффициент преломления. Поляризация, возникающая в веществе под действием поля  $\Xi$ , будет выражаться как  $P = \varepsilon_0 \chi \Xi = q \Delta r$  (1.4.12), где  $\chi$  – восприимчивость единицы объема, измеренная в направлении приложения поля. Необходимо отметить, что заряд  $q$  не обязательно должен быть точечным, и даже сферическим, все, чего требует уравнение (1.4.12) – это то, чтобы движение  $q$  было жестко связано с откликом на  $\Xi$ . Смещение  $\Delta r$  вызывает изменение и в  $E_h(\Delta E_h)$  и в  $C(\Delta C)$ , ведущее к изменению  $\chi$  на  $\chi \pm \Delta \chi$ .

Исходя из уравнения (1.4.11) можно получить, что  $\Delta \chi = -\frac{\chi_b}{E_g^2} [\Delta(E_h)^2 + \Delta(C)^2]$  (1.4.13). При

выведении следствий из уравнения (1.4.13) мы пользовались тем, что  $\frac{1}{2}(r_\alpha + r_\beta) = r_0$ ,  $\Delta d = \Delta r_\alpha + \Delta r_\beta = 0$ , также  $\Omega_p = const$  из очевидных соображений полагалась константой. Будем искать приращение величины  $C$  из уравнения (1.4.5)

$$\Delta C = \frac{\partial C}{\partial r_\alpha} \Delta r_\alpha = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0} b e^{-k_\alpha r_0} (Z_\alpha + Z_\beta) \frac{\Delta r_\alpha}{r_\alpha^2} e^2, \text{ в предположении, что } r_\alpha \approx r_\beta \approx r_0 = \frac{1}{2}(r_\alpha + r_\beta) = \frac{1}{2}d \text{ и}$$

$$\Delta r = \Delta r_\alpha \text{ получим с учетом уравнения (1.4.12) } \Delta C = -b e^{-k_\alpha r_0} (Z_\alpha + Z_\beta) \chi_b \Xi e^2 / q d^2, \text{ или}$$

$$\Delta C = -\left( \frac{Z_\alpha + Z_\beta}{Z_\alpha - Z_\beta} \right) C \frac{\Delta r}{r_0} = -2 \left( \frac{Z_\alpha + Z_\beta}{Z_\alpha - Z_\beta} \right) C \frac{\varepsilon_0 \chi_b \Xi}{q d}, \Delta(C)^2 = 2C \Delta C, \text{ откуда}$$

$$-\frac{\chi_b}{E_g^2} \Delta(C)^2 = 4 \left( \frac{Z_\alpha + Z_\beta}{Z_\alpha - Z_\beta} \right) f_i \frac{\varepsilon_0 \Xi \chi_b^2}{dq} \quad (1.4.14).$$

Рассмотрим теперь симметричную часть уравнения (1.4.3)  $E_h$  из (1.4.6) не может корректно посчитана, с использованием только среднего радиуса вместо реальных  $r_\alpha$  и  $r_\beta$ . Как легко видеть из уравнения (1.4.6)  $E_h$  является константой на всем протяжении связи, хотя ожидается, что она будет функцией от положения заряда (как и  $C$ ). Другими словами, несмотря на то, что численные значения для  $E_h$  полученные из предположения (1.4.6) хорошо согласуются с экспериментом, для определения  $d_{ijk}$  необходима корректировка функциональной зависимости  $E_h$  от  $r_\alpha$  и  $r_\beta$  для того, чтобы определить ее в зависимость от электрического поля. Теперь обобщим симметричную часть запрещенной зоны так, чтобы включить в нее зависимость от  $r_\alpha$  и  $r_\beta$ . Естественно, требование симметричности функции  $E_h$  от  $r_\alpha$  и  $r_\beta$  приводит к зависимости  $E_h$  от  $(r_\alpha - r_\beta)^2$ . Несмотря на то, что уравнение (1.4.6) удовлетворительно описывает линейную восприимчивость, данное уточнение является эффектом второго порядка малости, но с другой стороны, нелинейная восприимчивость сама является эффектом второго порядка малости, так что данное уточнение на самом деле является эффектом первого порядка. Вклад атома  $\alpha$  в  $E_h$ , обозначенный как  $(E_h)_\alpha$  является обобщением уравнения (1.4.6)  $(E_h^-)_\alpha \propto (r_\alpha - r_c)^{2s}$  (1.4.15), где  $r_c$  – соответствующий радиус ядра. Эта величина должна быть включена в выражение, т.к. волновые функции валентных внешних валентных электронов перпендикулярны волновым функциям внутренних электронов. Поэтому вероятность нахождения валентного электрона внутри оболочки мала, что делает эффективную длину связи короче. Уравнение (1.4.15) – простейший способ учета этого эффекта. Радиус ядра  $r_c$  не входит в полуклассическое выражение для ионной составляющей ширины запрещенной зоны, т.к. кулоновский потенциал заряженной сферы идентичен кулоновскому потенциалу точечного заряда, в то время, как для квантово-механической ковалентной составляющей ширины запрещенной зоны это не так. Как было показано Филлипсом и Ван Вехтенем, [11,12] коэффициент пропорциональности между  $r_c \propto r_0$  равен 0.35. Для вычисления общей зависимости  $E_h^2$  от  $(E_h)_\alpha^2$  и  $(E_h)_\beta^2$  мы предположим, что средняя ковалентная восприимчивость является аддитивной, т.е.

$$(\chi_h)_{av} = \frac{1}{2} [(\chi_h)_\alpha + (\chi_h)_\beta], \text{ тогда из уравнения (1.4.11) с учетом уравнения (1.4.2) получим,}$$

что  $E_h^{-2} = \frac{1}{2} \left[ (E_h^{-2})_\alpha + (E_h^{-2})_\beta \right]$  (1.4.16). Комбинируя уравнение (1.4.16) и уравнением (1.4.15)

получим, что  $(E_h^{-2})_{\alpha\beta} \propto (r_\alpha - r_0)^{2s} + (r_\beta - r_0)^{2s}$ , или  $E_h^{-2} = (E_h^{-2})_0 \frac{(r_\alpha - r_c)^{2s} + (r_\beta - r_c)^{2s}}{2(r_0 - r_c)^{2s}}$  (1.4.17),

где  $(E_h^{-2})_0$  - ширина в предположении, что  $r_\alpha \approx r_\beta \approx r_0$ . Таким образом, вычисляя  $\Delta E_h^2$ , получим

$\Delta E_h^2 = -s(E_h^2)_0 \frac{(r_\alpha - r_c)^{2s-1} + (r_\beta - r_c)^{2s-1}}{(r_0 - r_c)^{2s}} \Delta r$ , если ввести переменную  $\rho = \frac{r_\alpha - r_\beta}{r_\alpha + r_\beta}$  и пренебрегая

членами выше  $\rho^3$  получим, что  $\Delta E_h^2 = -4s(2s-1) \left( \frac{r_0}{r_0 - r_c} \right)^2 \frac{E_h^2 \chi_b \rho \Xi}{dq}$  (1.4.18). Комбинируя

уравнение (1.4.18) и уравнением (1.4.14) и подставляя в уравнение (1.4.13) получим, что

$$\Delta \chi = \left( \left( \frac{Z_\alpha + Z_\beta}{Z_\alpha - Z_\beta} \right) f_i + s(2s-1) \left( \frac{r_0}{r_0 - r_c} \right)^2 f_c \rho \right) \frac{4\varepsilon_0 \Xi \chi_b^2}{dq}, \text{ а } \beta_{zzz} = \left( \left( \frac{Z_\alpha + Z_\beta}{Z_\alpha - Z_\beta} \right) f_i + s(2s-1) \left( \frac{r_0}{r_0 - r_c} \right)^2 f_c \rho \right) \frac{\chi_b^2}{dq}.$$

Рассмотрим вопрос о связи  $\beta_{zzz}$  с  $d_{ijk}$ .

$d_{ijk} = \sum_\mu F^\mu d_{ijk}^\mu = \sum_\mu G_{ijk}^\mu N_b^\mu \beta_{zzz}^\mu$ , где  $\beta_{zzz}^\mu$  - результат применения изложенного формализма к

отдельной связи типа  $\mu$ ,  $F^\mu$  - доля связей типа  $\mu$  в кристалле,  $N_b^\mu$  - количество связей этого

типа на единицу объема, а  $G_{ijk}^\mu = \frac{1}{n_b^\mu} \sum_\lambda \alpha_i^\mu(\lambda) \alpha_j^\mu(\lambda) \alpha_k^\mu(\lambda)$  - сумма по всем связям типа  $\mu$

произведений направляющих косинусов связи  $\lambda$ , принадлежащей с семейству связей типа  $\mu$ , отнесенное к количеству связей типа  $\mu$  на элементарную ячейку; как легко видеть при таком введении геометрического множителя, мы получаем  $d_{ijk}$  автоматически удовлетворяющим условию Клеймена (т.е. полной перестановки по всем индексам). Окончательно получим следующее выражение для компонент тензора нелинейно-оптической восприимчивости в виде

$$d_{ijk} = \sum_\mu F^\mu \left( \left( \frac{Z_\alpha^\mu + Z_\beta^\mu}{Z_\alpha^\mu - Z_\beta^\mu} \right) f_i^\mu + s(2s-1) \left( \frac{r_0^\mu}{r_0^\mu - r_c^\mu} \right)^2 f_c^\mu \rho^\mu \right) \frac{\varepsilon_0 (\chi_b^\mu)^2}{d^\mu q^\mu} G_{ijk}^\mu N_b^\mu \quad (1.4.19)$$

Модель Левина позволяет изучить параметры связей и сделать предположения о нелинейно-оптических свойствах только бинарных кристаллов, хотя с помощью этой модели достаточно трудно рассчитать свойства кристалла со многими типами связей. Поэтому, при расчетах Левин принимал во внимание только анионные группы. Т.к. многие соединения имеют сложную кристаллическую структуру, область применимости такого метода весьма ограничена. Мы полагаем, что модель, описывающая физические свойства кристалла должна включать в себя рассмотрение всех связей, слагающие наш кристалл. Основываясь на этой идее, Жанг распространил [15] левинскую модель на сложные кристаллы.

Согласно теории химической связи для сложных кристаллов [40], кристалл задается его кристаллохимической формулой, и является комбинацией многих химических связей, различающихся своим положением и длиной. Соотношение элементов химических элементов задается определенной формулой, называемой «подформулой связи» (bond subformula), которая для любой связи А-В в сложном кристалле  $A_a B_b C_c D_d G_g \dots$  может быть

записана как  $\left[ \frac{N(B-A)a}{N_{Ca}} \right] A \left[ \frac{N(A-B)b}{N_{Cb}} \right] B$  (1.4.20), где А,В,С,Д,Г... обозначают различные

элементы, или различные позиции одного элемента,  $N(B-A)$  – количество ионов В в к.ч. иона А,  $N_{Ca}$  - к.ч. иона А. Формула (20) может быть так же записана в виде

$\frac{N(B-A)a}{N_{CA}} AB \frac{N(A-B)bN_{CA}}{N(B-A)aN_{CB}}$ , где  $n = \frac{N(A-B)bN_{CA}}{N(B-A)aN_{CB}}$  (1.4.20) представляет соотношение между

элементами А и В. С учетом сказанного ранее формула (1.4.19) приобретает вид

$$d_{ijk} = \sum_{\mu} F^{\mu} \left( \left( \frac{Z_{\alpha}^{\mu} + nZ_{\beta}^{\mu}}{Z_{\alpha}^{\mu} - nZ_{\beta}^{\mu}} \right) f_i^{\mu} + s(2s-1) \left( \frac{r_0^{\mu}}{r_c^{\mu} - r_c^{\mu}} \right)^2 f_c^{\mu} \rho^{\mu} \right) \frac{\varepsilon_0 (\chi_b^{\mu})^2}{d^{\mu} q^{\mu}} G_{ijk}^{\mu} N_b^{\mu} \quad (1.4.19')$$

## 2. Экспериментальная часть

### 2.1. Методы исследования

2.1.1. **Рентгенофазовый анализ** Съёмку поликристаллических продуктов проводили на основе массива дифракционных данных, полученных при съёмке образцов в фокусирующей камере-монокроматоре высокого разрешения типа Гинье-де-Вольфа FR-552 производства фирмы "Enraf Nonius Delft" (Нидерланды) или на дифрактометре STOE STADI/P на CuK $\alpha$ 1-излучении. Перетертые образцы помещали в кювету или наносили на кальку, используя вазелиновое масло, осушенное над твердой щелочью. Гигроскопичные образцы готовили в сухой камере. Съёмку всех образцов в камере Гинье осуществляли с использованием германия в качестве внутреннего стандарта. Интенсивности линий на рентгенограммах оценивали визуально по 100 или 10 балльной шкале. Рентгенограммы промеряли на компараторе ИЗА-2, обеспечивающем точность определения расстояний между линиями  $\pm 0.002$  мм. Последующую обработку промеров осуществляли с помощью пакета программ Powder-2, а дифрактограмм - пакета программ WinXrow. Идентификацию фаз проводили на основе базы данных PCPDF.

2.1.2. **Изучение генерации второй гармоники лазерного излучения (ГВГ ЛИ)** (итрий - алюминиевый гранат, Nd-лазер,  $\lambda = 1.064$  мкм, длительность импульса 10 нс, частота повторения 25 имп/с) проводили как на поликристаллических образцах, так и на монокристаллах при комнатной температуре. Излучение второй гармоники с длиной волны 0.532 мкм регистрировали по схеме "на отражение" при помощи фотоумножителя ФЭУ-77. В качестве эталона использовали порошковый препарат  $\alpha$ -кварца со средним размером кристаллитов 3 мкм. При тестах принимали, что если интенсивность длины волны с удвоенной частотой не превышает 0.1-0.3 % относительно интенсивности входного пучка (т.е. находится на уровне фона), то вещество имеет структуру с центром симметрии. В некоторых случаях определяли температурную зависимость интенсивности сигнала ГВГ ЛИ относительно кварцевого эталона. Измерения выполнены под руководством д.ф.-м.н. С.Ю. Стефановичем (НИФХИ им. Л.Я. Карпова).

2.1.3. **Дифференциальный термогравиметрический анализ (ДТГ)** осуществляли на дериватографе DELTA SERIES TGA7 фирмы PERKIN-ELMER в атмосфере воздуха с использованием стандартной платина-платинародиевой термпары. Скорость нагрева печи 10 град/мин. В качестве эталона использовали прокаленный оксид алюминия, контейнерами для образцов служили алундовые тигли. Навески веществ составляли десятки миллиграмм. Точность измерения температур  $+0.5^{\circ}\text{C}$ , определения потери в весе  $+0.01$  мг. Дифференциальный термический анализ (ДТА) проводили на приборе ПРТ-1000 с записью кривых нагревания и охлаждения в компьютере. Исследуемое вещество помещали в вакуумированный и запаянный сосудик Степанова.

## 2.2. Синтез исходных веществ

В качестве исходных веществ использовали  $B_2O_3$ ,  $H_3BO_3$ , оксиды кальция, стронция, свинца,  $PbBr_2$  и  $PbCl_2$  (все реактивы ХЧ). Галогениды ЩЗМ и кадмия готовили по методикам [41]

2.2.1. Синтез прекурсоров. Ввиду крайней гигроскопичности  $B_2O_3$  мы провели синтез устойчивых на воздухе прекурсоров состава  $MB_4O_7$ , где  $M=Ca, Sr, Ba, Pb$ . Методика его синтеза заключалась в следующем: стехиометрическую навеску  $B_2O_3$  и оксида свинца (желтая модификация), либо оксида кальция, стронция, карбоната бария, взвешенную на весах “Сорториус” с точностью до  $10^{-4}$ г., помещали в алундовый тигель и подвергали отжигу на воздухе в печах с регуляторами температур И-Т-62 при температуре  $400^\circ C$  в течение 56 часов

2.2.2. Синтез галогенидов ЩЗМ. Получение галогенидов ЩЗМ осуществляли путем дегидратации соответствующих кристаллогидратов при температуре порядка  $300^\circ C$  в условиях динамического вакуума ( $10^{-1}-10^{-3}$  мм Hg ст.)

2.2.3. Синтез  $CdBr_2$  и  $CdCl_2$ . Указанные галогениды кадмия получали растворением оксида кадмия в соответствующих галогеноводородных кислотах. Через несколько суток экспозиции выпадал осадок кристаллогидрата галогенида кадмия. Дегидратацию осуществляли по методике, описанной в 2.2.2.

## 2.3. РФА исходных веществ и прекурсоров

Идентификацию всех полученных веществ проводили методом РФА с использованием базы данных PCPDF. На рентгенограммах всех продуктов наблюдали хорошее совпадение между экспериментальными и эталонными наборами межплоскостных расстояний (положений рефлексов)

## 2.4. Твердофазный синтез соединений с хильгардитной структурой.

Используя описанные выше исходные вещества, готовили стехиометрические смеси, отвечающие составу  $M_2B_5O_9Br$  ( $M=Ca, Sr, Ba, Cd, Pb$   $X=Cl, Br, I$ )

Условия синтеза суммированы в таблице 3. Как видно из приведенных данных, нам удалось получить в указанных условиях опытов №1-7 монофазные препараты хильгардитных фаз. В случаях опытов № 8-11, 14 нам не удалось повести синтез желаемых веществ, таким образом, в связи с чем, был использован другой метод, описанный ниже. В случае с кадмием, мы установили, что ион  $Cd^{2+}$  стабилизирует борацидную структуру. Ввиду, как уже было сказано, трудностей с синтезом бариевых производных, связанных со стеклованием нами по методике, предложенной [35], был проведен синтез в потоке высушенного над серной кислотой и оксидом фосфора аргона. Для этого в стехиометрическую смесь, отвечающую составу  $Ba_2B_5O_9Br$  был добавлен 20-ти кратный избыток  $BaBr_2$ . Полученная смесь помещалась в лодочку. Нагревание проходило в кварцевом реакторе в трубчатой печи. Температура синтеза была ниже описанной [35] и составляла  $800^\circ C$ . В результате был получен продукт, в рентгенограмме которого наблюдались линии, свидетельствующие о присутствии в конечном продукте искомой фазы.

## 2.5. Диагностика соединений с хильгардитной структурой

Все полученные образцы были протестированы методом ГВГ ЛИ. Полученные результаты показали существенные различия способности к ГВГ в семействе хильгардитов. Измерения проводились на порошке по схеме “на отражение”[42]. Т.к. интенсивность сигнала второй гармоники сильно зависит от степени дисперсности, то мы стремились обеспечить идентичные условия синтеза и перемола продукта, полагая, что это приведет к относительной однородности частиц по их размеру.

Чтобы убедиться в приемлемости такого подхода, в ряде случаев прибегали к просеиванию частиц через сита. Именно по такой методологии были сформированы различные по степени дисперсности фракции  $Pb_2B_5O_9Br$ , на которых протестировали зависимость  $d$  от размера частиц (Приложение 7.5). В соответствии с этой кривой

стандартная методика приготовления образцов обеспечивала усредненный размер частиц  $\approx 50$  мкм.

Поэтому приведенные в таблице 4 экспериментальные значения интенсивности сигнала ГВГ для различных хильгардитных фаз отражают влияние на нее катионного и галогенного состава, поскольку поправка на геометрическую разнородность тестируемых фракций должна быть мала. Таким образом, из данных таблицы 4 ясно следует, во-первых, справедливость нашего постулата о существенном вкладе в НЛО характеристики бороксидных производных не только основного каркаса, но и внекаркасных «наполнителей», и во-вторых, - уникальность бром-свинцовой фазы.

Таблица 4

Интенсивности сигнала ( $I/I_{(SiO_2)}$ ) второй оптической гармонике, генерируемого поликристаллическими хильгардитными фазами

Соединение	$(I/I_{(SiO_2)})$
$Sr_2B_5O_9Br$	30
$Sr_2B_5O_9Cl$	6
$Pb_2B_5O_9Br$	800
$Pb_2B_5O_9Cl$	200

Для последней провели измерение температурной зависимости интенсивности сигнала ГВГ, график которой имеет ступеньку, обычно интерпретируемую как фазовый переход пирофазы в пьезофазу, как, например, это наблюдается у борацитов (переход из кубической в ромбическую модификации).

Для решения вопроса о возможности существования подобного перехода в исследуемых соединениях нами был предпринят ряд дополнительных экспериментов, в первую очередь – измерение температурной зависимости диэлектрической проницаемости  $Pb_2B_5O_9Br$ . Измерения проводили на керамическом образце, полученном отжигом ( $750^\circ C$  56ч.) таблетки (диаметр 8 мм), спрессованной под давлением 2 т/мм<sup>2</sup>. Экспериментальный график  $\epsilon(T)$  (рис. 4) не содержит каких-либо скачков или изломов, т.е. не демонстрирует тенденции кристаллической структуры исследуемой фазы к изменению своей симметрии. Нами была проведена ДТГ запись образца на воздухе (приложение 7.6). Результаты ДТГ анализа изучаемого оксобронида

свидетельствуют о наличии термического эффекта при  $727^\circ C$ , что соответствует по температуре упомянутой аномалии на кривой ГВГ. Однако этот эффект может также быть связан с процессами окисления. Поэтому нами была проведена запись ДТГ в инертной атмосфере аргона (приложение 7.7), которая качественно совпала с только что описанной. Тем самым, во-первых, была продемонстрирована правомочность проведения температурных измерений различных свойств свинцового хильгардита на воздухе, а, во-вторых, доказана непричастность процессов окисления к эффекту при температуре  $727^\circ C$ . Не исключено: что он связан с фазовым переходом, который однако, в отличие от случая борацитов, не носит характера перехода пьезофаза - пирофаза.

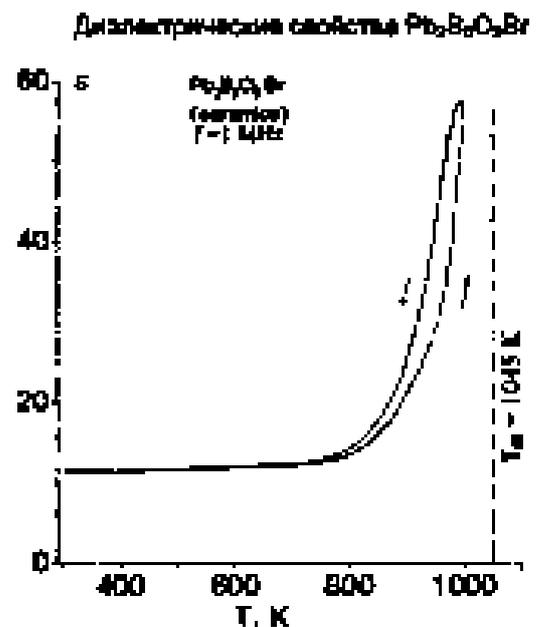


рис. 4 Диэлектрические свойства  $Pb_2B_5O_9Br$

№	Состав исходной шихты	Контейнер	Условия синтеза							Данные РФА
			T1	t1	T2	t2	T3	t3	T4	
1	2PbBr <sub>2</sub> *1PbO*3PbV <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	ал. тиг. в ам <sup>1</sup> .	0->24h->450->2h->650->3сут->400 доотжиг 750							иск <sup>2</sup>
2	2PbBr <sub>2</sub> *1PbO*3PbV <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	ал. тиг. в ам.	0->24h->760->4h->760->48h->600->12h->25							иск
3	2PbBr <sub>2</sub> *1PbO*3PbV <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	ал. тиг. в ам.	Выход на 450 за 90мин отжиг 450 17ч							иск.
4	2PbCl <sub>2</sub> *1PbO*3PbV <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	кв. ампула	0->2h->450->2h->600->24h доотжиг 750							иск
5	2SrBr <sub>2</sub> *1SrO*3SrV <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	кв. ампула	0->2h->450->2h->600->24h доотжиг 750							иск
6	2SrCl <sub>2</sub> *1SrO*3SrV <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	кв. ампула	0->2h->450->2h->600->24h доотжиг 750							иск
7	2BaBr <sub>2</sub> *1BaCO <sub>3</sub> *3BaV <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	кв. ампула	выход на 710 за 2 ч нагрев неделя							иск +BaB2O4
8	2BaBr <sub>2</sub> *1BaCO <sub>3</sub> *3BaV <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	кв. ампула	0->2h->450->2h->600->24h доотжиг 750							Рентгеноаморф. Продукт
9	2BaBr <sub>2</sub> *1BaCO <sub>3</sub> *3BaV <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	ал. тигель	за 5ч 450 за 5ч 600 2сут 600 за 3сут 450 откл							“
10	3BaCO <sub>3</sub> *1BaBr <sub>2</sub> *5H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	ал. тигель	0->5.5h->400->4h->400->9.5h->900->8.6h							“
11	3BaCO <sub>3</sub> *1BaBr <sub>2</sub> *5H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	ал. тигель	0->2h->200->2h->400->4h->400->10h->100							“
12	3BaCO <sub>3</sub> *1BaCl <sub>2</sub> *5H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	ал. тигель	0->2h->200->2h->400->4h->400->10h->100							BaB2O4+X
13	3CaCO <sub>3</sub> *1CaCl <sub>2</sub> *5H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	ал. тигель	0->5.5h->400->4h->400->9.5h->900->8.6h							смесь боратов
14	1CdBr <sub>2</sub> *3CdO*5B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	кв. ампула	0->2h->450->2h->600->24h доотжиг 750							Борацит
15	1CdBr <sub>2</sub> *3CdO*5B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	кв. ампула	выход на 710 за 2 ч нагрев неделя							Борацит
16	1CdCl <sub>2</sub> *3CdO*5B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	кв. ампула	выход на 710 за 2 ч нагрев неделя							Борацит+X
17	1CdCl <sub>2</sub> *3CdO*5B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	кв. ампула	за 5ч 450 за 5ч 600 2сут 600 за 3сут 450 откл							Борацит+X
18	2PbCl <sub>2</sub> *2PbO*3PbV <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	кв. ампула	вых на 450 за 90мин отжиг 17ч							иск+ Pb2SiO4
19	2PbI <sub>2</sub> *2PbO*3PbV <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	ал. тиг. в ам.	0->2h->450->2h->600->24h доотжиг 750							X
20	1PbI <sub>2</sub> *3PbO*10H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	ал. тиг. в ам.	0->12ч->600->72ч->600->48ч->300							X
21	2PbI <sub>2</sub> *2PbO*3PbV <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	кв. ампула	0->2ч->400->56ч->700->56ч							X

Таблица 3 Условия отжига и данные РФА обнаруженных продуктов

<sup>1</sup>Алундовый тигель в вакуумированной кварцевой ампуле

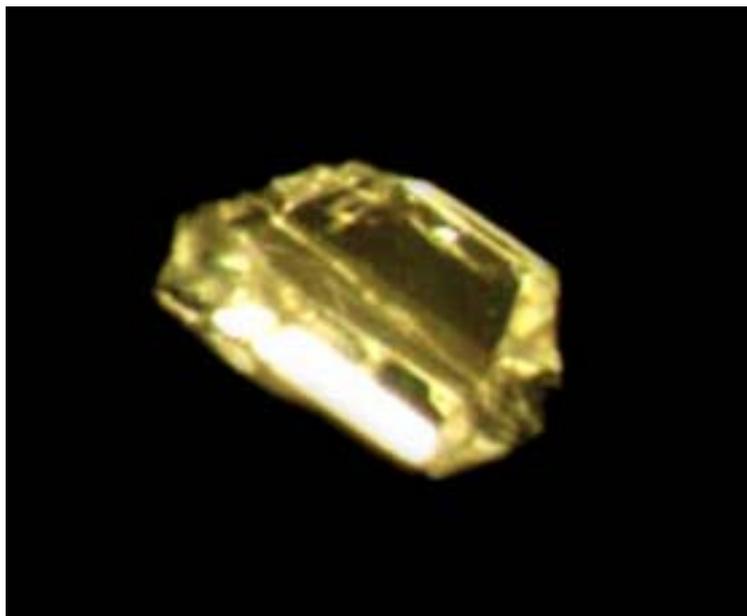
<sup>2</sup>Искомая хильгардитная фаза

## 2.6. Получение монокристаллов

В связи с тем, что для НЛО кристаллов имеет место анизотропия свойств, возникает необходимость тестирования их ГВГ характеристик на монокристаллах. С другой стороны, теоретический расчет  $d$  требует точного знания кристаллической структуры вещества. Между тем такая информация отсутствует для многих хильгардитных соединений, в том числе для хлор-свинцового. В связи с этими обстоятельствами нами был предпринят рост монокристаллов  $Pb_2V_5O_9X$  ( $X = Cl, Br$ ) – "рекордсмена" по НЛО восприимчивости (бромида) и его ближайшего химического аналога (хлорида).

Основной трудностью на пути синтеза хильгардитных фаз, как было сказано выше, является стеклообразование. Именно по этой причине мы отказались от методики роста их кристаллов из расплава, а предприняли попытку адаптации методики роста посредством химического транспорта, разработанной для борацитов.

В кварцевую ампулу помещали 3 тигля с  $PbO$ ,  $PbBr_2$  (или  $PbCl_2$ ) и  $V_2O_5$ , в тигель с оксидом металла добавляли еще  $H_3VO_3$ , количество которой рассчитывали, исходя из посылки о необходимости создать при рабочей температуре давление паров воды около 0,5 атм. Ампулу вакуумировали, отпаивали и помещали в вертикальную двухзонную печь, градиент температур в которой составлял 10-20С. Температуру зоны испарения варьировали от 680С до 710С. Во всех случаях наблюдали интенсивную конденсацию вещества практически по всей длине ампулы. Конденсат представлял собой хаотическое нагромождение прозрачных кристаллитов. Хорошо ограниченные кристаллы с линейными размерами от 0.5 до 3мм вырастали в поперечнике тигля с оксидом бора. (см. фото)



РФА поликристаллического налета и тщательно перетертых кристаллов показал принадлежность обоих продуктов к искомой хильгардитной структуре.

К сожалению, кристаллы указанных размеров еще не достаточны для успешного исследования зависимости величины нелинейной восприимчивости второго порядка от направления, но они вполне пригодны для проведения рентгеноструктурных исследований.

## 2.7. Идентификация и диагностика продуктов ростовых опытов

В связи с тем, что по схеме [37] в процессе роста в качестве транспортера использовалась вода, то можно ожидать [20] вхождения кристаллогидратной воды в состав полученного продукта, или замещения галогена в канале на ОН группу. Для ответа на этот вопрос проведено ИК спектральное изучение полученных кристаллов. Спектр поглощения.. (Приложение 7.3-7.4) записали на приборе спектрофотометр SPECORD UVVIS В качестве образцов служила взвесь тщательно перетертых кристаллов в вазелиновом масле В спектрах обоих веществ отсутствовали полосы поглощения, которые могли бы быть отнесены к кристаллогидратным молекулам воды, но четко прописывались полосы ( $3200\text{ см}^{-1}$ ), соответствующие группе ОН:, что, вероятно, свидетельствует о частичном замещении ионов галогена в цеолитоподобных каналах. Аналогичным исследованием бромных образцов, полученных твердофазным синтезом, показали отсутствие в продукте, как кристаллогидратной воды, так и ОН групп. ГВГ ЛИ исследования, проведенные на полученных монокристаллических образцах показали, что в указанных условиях

получаются хорошо закристаллизованные образцы, о чем свидетельствует существенно возросший по сравнению с порошковыми экспериментами интенсивностью излучения (для  $Pb_2B_5O_9Br$  - 1800 отн. ед. по  $SiO_2$  эталону, для  $Pb_2B_5O_9Cl$  - 680 отн. ед. по  $SiO_2$  эталону).

### 3. Теоретическая часть.

Применим все описанное в лит. обзоре (п. 1.7) для расчета компонент тензора НЛО восприимчивости второго порядка  $Pb_2B_5O_9Br$ . Используя уравнению валентных связей получим[43]:

$$Pb_2B_5O_9Br = 2/9Pb(1)O(1)_{9/4} + 2/9Pb(1)O(2)_{9/3} + 2/9Pb(1)O(3)_{9/4} + 2/9Pb(1)O(5)_{9/3} + 2/9Pb(1)O(6)_{9/4} + 2/9Pb(1)O(7)_{9/4} + 2/9Pb(1)O(9)_{9/4} + 2/9Pb(1)Br(1)_{9/2} + 2/9Pb(1)Br(2)_{9/2} + 2/9Pb(2)O(1)_{9/4} + 2/9Pb(2)O(1)_{9/4} + 2/9Pb(2)O(1)_{9/4} + 2/9Pb(2)O(3)_{9/4} + 2/9Pb(2)O(4)_{9/3} + 2/9Pb(2)O(6)_{9/4} + 2/9Pb(2)O(7)_{9/4} + 2/9Pb(2)O(8)_{9/3} + 2/9Pb(2)Br(1)_{9/2} + 2/9Pb(2)Br(2)_{9/2} + B(1)O(1) + B(1)O(5)_{4/3} + B(1)O(6) + B(1)O(7) + B(2)O(3) + B(2)O(2)_{4/3} + B(2)O(7) + B(2)O(4)_{4/3} + B(3)O(1) + B(3)O(3) + B(3)O(9) + B(3)O(8)_{4/3} + B(4)O(4) + B(4)O(4) + B(4)O(8)_{3/4} + B(5)O(2) + B(5)O(5) + B(5)O(9)_{3/4}$$

Для оценки коэффициента преломления воспользуемся формулой, предложенной

Пинноу [44]  $\frac{n-1}{\rho} = \sum_i \mathcal{G}_i \omega_i$ , где  $\omega$  - мольная доля  $i$ -ого компонента в веществе, а  $\mathcal{G}_i$  -

удельная рефракция  $i$ -ого компонента. Представляя рассматриваемый оксобромид как стехиометрическую композицию простых ингредиентов по схеме  $2Pb_2B_5O_9Br = 3PbO + 5B_2O_3 + PbBr_2$ , получим, что искомым коэффициент преломления равен  $n = 1.782$

Остальные параметры, фигурирующие в расчетной схеме, могут быть найдены по формулам, приведенным в параграфе 1.7. Их значения и величины, рассчитанных  $d$  приведены в приложении 7.5 ( $d^{\mu}$  в Å;  $E_h^{\mu}$ ,  $C^{\mu}$  в eV;  $q^{\mu}$  в e;  $\delta_{3xx}^{\mu}$  в pm/V)

Суммарные величины для  $Pb_2B_5O_9Br$

$$\delta_{311} = 2.32 \cdot 10^{-1} \text{ pm/V}, \delta_{322} = 6.74 \cdot 10^{-1} \text{ pm/V}, \delta_{333} = -9.01 \cdot 10^{-1} \text{ pm/V}.$$

Аналогичный расчет для  $Eu_2B_5O_9X$  ( $X = Cl, Br$ ) привел к

$$\delta_{311} = 3.00 \cdot 10^{-1} \text{ pm/V}, \delta_{322} = 5.66 \cdot 10^{-1} \text{ pm/V}, \delta_{333} = -6.54 \cdot 10^{-1} \text{ pm/V} \text{ (бромид) и}$$

$$\delta_{311} = 2.79 \cdot 10^{-1} \text{ pm/V}, \delta_{322} = 5.30 \cdot 10^{-1} \text{ pm/V}, \delta_{333} = -6.56 \cdot 10^{-1} \text{ pm/V} \text{ (хлорид),}$$

откуда следует, что НЛО восприимчивости различных хильгардитных соединений различаются значительно.

### 7. Обсуждение результатов.

В процессе выполнения настоящей работы нами были получены разными методами кристаллические хильгардитные соединения щелочно-земельных металлов и свинца. В то же время отжиг кадмиевой композиции привел к образованию борацитной фазы. Отсюда можно заключить, что ионный радиус катиона не является основополагающей величиной, определяющей возможность стабилизации хильгардитной структуры тем или иным металлом, поскольку радиус  $Cd^{2+}$  (1,24Å при КЧ = 8) не намного меньше, чем радиус  $Ca^{2+}$  (1,26Å при КЧ = 8)[<sup>1</sup>], т.е. наряду с геометрическим фактором, очевидно, необходимо ввести параметр, учитывающий химические особенности катиона. В качестве такого параметра в других классах боратов предлагается сила льюисовской кислоты ( $F_L$ ) катиона, которая в данном случае трактуется как некое опосредованное выражение более общего правила

«согласования валентных усилий», предложенного Брауном [40]. Действительно, если построить диаграмму " $R_A/R_B - F_L$ " (где  $R_A$  – ионный радиус катиона,  $R_B$  – ионный радиус бора) для различных металлов (воспользовавшись табличными данными [45] для  $R_A$ ,  $R_B$  и для  $F_L$ ), то оказывается возможным (рис. 5) выделить два участка диаграммы, в один из которых попадают все известные «хильгардитные» катионы, а в другой – «борацитные». Поэтому поиск новых хильгардитоподобных фаз представляется возможным только по пути усложнения катионного состава с таким расчетом, чтобы усредненные значения  $R_A$  и  $F_L$  комплексного «катиона» попадали в «поле устойчивости» хильгардитной структуры (например,  $Na+Pb+Ln$ ). В данной работе мы такой цели не ставили.

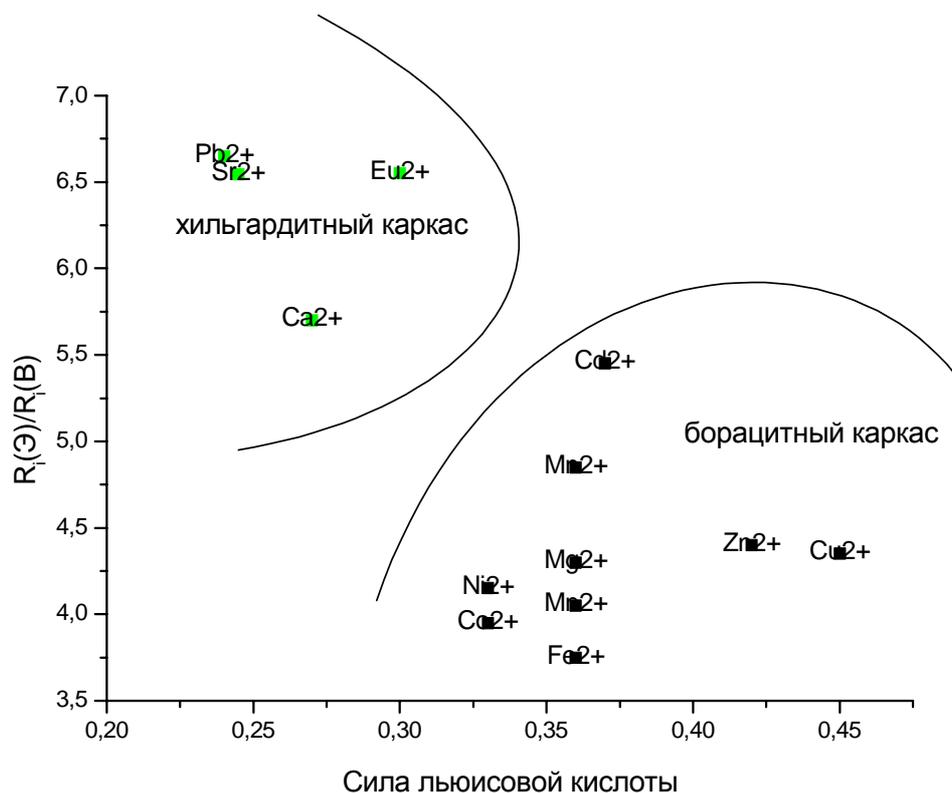


Рис. 5 Диаграмма " $R_A/R_B - F_L$ ".

С другой стороны, в случае рассматриваемых каркасных структур можно говорить не о катионном наполнении каркаса, а о «вписывании» в него соответствующих полиэдров, центральным атомом которых является атом металла. При таком толковании структур в борацитных фазах катион должен иметь КЧ=4, а в хильгардитных - КЧ = 9. С этих позиций представляется вероятным, что именно из-за несклонности 3d металлов к 9-координационному окружению, предпочтительным каркасом для них является борацитный.

Проведенное нами экспериментальное тестирование полученных хильгардитных соединений методом ГВГ подтверждает, что внекаркасные катионы и анионы не являются инертными по отношению к НЛО свойствам фаз. Для оценки характера и степени влияния природы «наполнителя» на величину НЛО восприимчивости кристалла, мы провели теоретический расчет последней для  $Pb_2B_5O_9Br$  по модели Филипса - Ван Вехтена – Левина - Ксусе [11-18], требующей точных структурных данных. Отсутствие решенных структур для  $Pb_2B_5O_9Cl$  и его щелочно-земельных аналогов делает затруднительным проведение подобного расчета для всех исследуемых нами фаз. Это и обуславливает необходимость получения монокристаллов рассматриваемых соединений, которые мы пытались вырастить методом химического транспорта по методике аналогичной описанной для борацитных производных. Нами были найдены условия получения кристаллов  $Pb_2B_5O_9Cl$ , пригодных

для рентгеноструктурного анализа (РСтА). Однако участие в процессе переноса воды привело к вхождению ОН группы в цеолитоподобные каналы. Практическое совпадение параметров элементарных ячеек фаз, найденных из обработки рентгенограмм перетертых кристаллов и керамических образцов  $Pb_2B_5O_9Cl$ , свидетельствует скорее о лишь частичном замещении атомов галогена гидроксильной группой. Окончательный ответ может дать РСтА кристаллов, который сейчас находится в стадии выполнения. Тем не менее, по-видимому, при выращивании монокристаллов необходимо отказаться от химического транспорта и ограничиться методом возгонки, хотя для производных Sr, Ca и Ba этот процесс может оказаться нереализуемым из-за низкой летучести оксидов этих металлов, но применительно к производным свинца можно ожидать положительных результатов.

Таким образом, из рассмотренных выше соединений только  $Pb_2B_5O_9Br$  обладал всем набором данных, необходимых для проведения расчета  $d_{ijk}$ , чем и обусловлен выбор этого соединения в качестве объекта для теоретического описания НЛО характеристик хильгардитных фаз. Чтобы убедиться, во-первых, в наличии корреляции между рассчитанными по выбранной нами модели и экспериментальными величинами  $d_{ijk}$ , а во-вторых, в существовании общих закономерностей в НЛО поведении хильгардитов, мы осуществили также расчет, аналогичный описанному в §3, применительно к  $Eu_2B_5O_9X$  ( $X = Cl, Br$ ), структура и экспериментальные НЛО параметры которых описаны в литературе [28]. Эти расчеты дали положительный ответ на первый из только что сформулированных вопросов.

**Рисунок 6 .Вклад различных связей в хильгардитных фазах  $M_2B_5O_9X$  ( $M = Eu, X = Cl, Br; M = Pb, X = Br$ ) в величину  $d_{311}$ .**

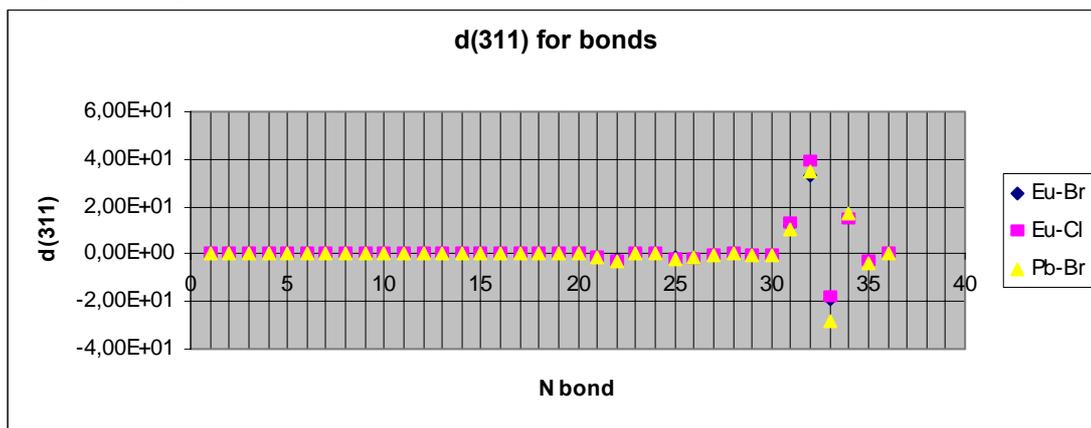


Рисунок 6 иллюстрирует общность закономерностей в описании парциальных вкладов различных химических связей в итоговую НЛО восприимчивость хильгардитных кристаллов на примере  $d_{311}$ .

К очевидным особенностям упомянутых закономерностей следует отнести то обстоятельство, что во всех случаях (рис.6) конечная величина  $d_{ijk}$  определяется в основном связями №31-34, которые отвечают связям В(4)-О и В(5)-О, т.е. связям атомов бора, находящихся в центре координационных треугольников. Тем самым в хильгардитных фазах специфическим образом реализуется основной постулат теории Чена. Роль внекаркасных атомов в таком случае, очевидно, заключается в различном влиянии на геометрическое расположение треугольников  $BO_3$  относительно полярной оси, что через геометрический фактор  $G_{ijk}$  оказывает существеннейшее воздействие на  $d_{ijk}$  при смене типа М или Х.

Более подробное обсуждение высказанной гипотезы, в том числе и рассмотрение степени ее общности, требует значительного расширения набора экспериментальных данных по интересующему нас классу соединений. На решение этой задачи и будет направлена наша последующая работа.

## 8. Выводы

- Твердофазным синтезом получены и охарактеризованы методами РФА и ГВГ хильгардиты состава  $Pb_2B_5O_9Cl$ ,  $Pb_2B_5O_9Br$ ,  $Sr_2B_5O_9Cl$ ,  $Sr_2B_5O_9Br$ . Подтверждена высокая эффективность ГВГ кристаллами  $Pb_2B_5O_9Br$ .
- Апробирована методика получения монокристаллов  $Pb_2B_5O_9X$  ( $X = Cl, Br$ ) с помощью химического транспорта с использованием воды в качестве транспортера. Показана эффективность метода для выращивания кристаллов для РСТА. Установлена возможность частичного замещения в кристаллах атомов галогенов группами ОН.
- Адаптирована применительно к хильгардитным фазам схема априорных расчетов восприимчивости второго порядка. Показана существенная зависимость НЛО восприимчивости от природы катионного и анионного наполнения В-О каркаса. Высказана гипотеза о доминирующем влиянии на величину  $d_{ijk}$  различных фаз  $M_2B_5O_9X$  геометрического фактора

## 9. Благодарности

Автор выражает благодарность:

А.П. Бобылеву за проведение съемки ИК спектра

А.А. Елисееву за проведение съемки видимого и ближнего УФ спектра

М.Г. Жижину за проведение ДТГ измерений

З.Я. Куликовой за рентгеновскую съемку

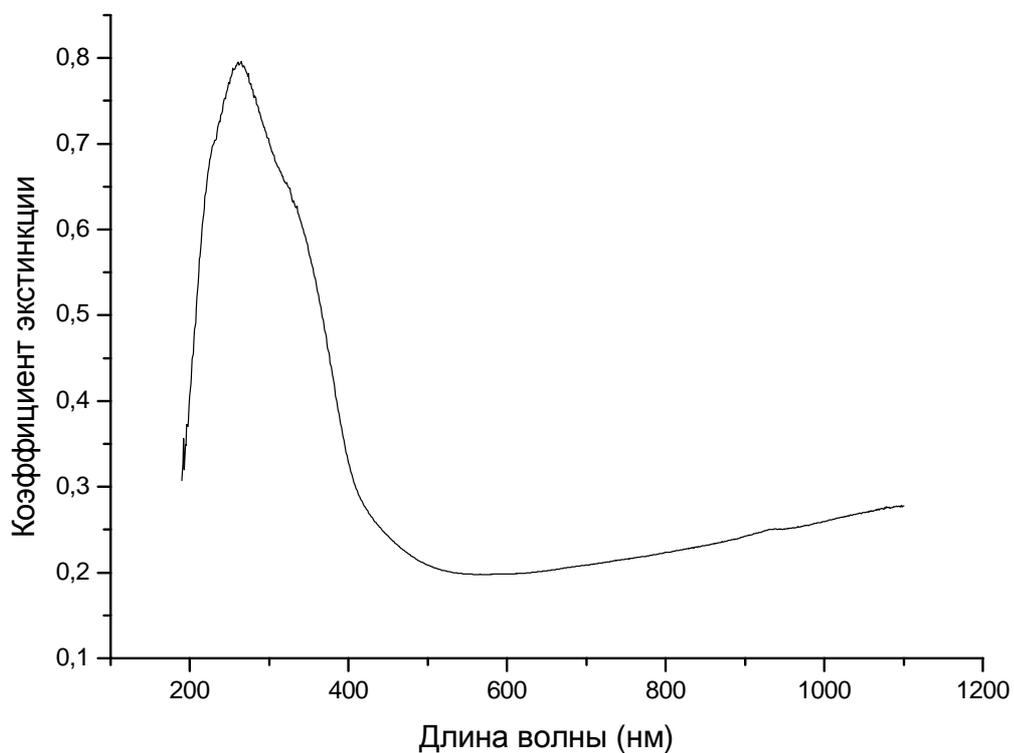
## Список использованной литературы.

- [1] Takatomo Sasaki, Yusuke Mori, Masashi Yoshimura, Yoke Khin Yap, Tomosumi Kamimura, Recent development of nonlinear optical borate crystals: key materials for generation of visible and UV light *Materials Science and Engineering*, 30 (2000) 1-54
- [2] P.A. Franklin, A.E. Hill, C.W. Peters and G. Weinreich, *Phys. Rev. Lett.* **7** (1961) 118
- [3] D. A. Kleiman, *Phys. Rev.* **126**, 1977 (1962)
- [4] Non linear optics lecture notes 2001 Prof. W. Ubachs  
laser centre Vrije Universiteit Amsterdam department of physics and astronomy (уч. пособие)
- [5] C.F. Dewey Jr., W.R. Cook Jr., R.T. Hodgson, J.J. Wynne, *Appl. Phys. Lett.* **26** (1975) 714.
- [6] C. Chen, B. Wu, A. Jiang, G. You, *Sci. Sin.* **B7** (1984) 598.
- [7] R. Komatsu, T. Sugawara, K. Sassa, N. Sarukura, Z. Liu, S. Izumida, Y. Segawa, S. Uda, T. Fukuda, K. Yamanouchi, *Appl. Phys. Lett.* **70** (1997) 3492; S. Uda, R. Komatsu, T. Sugawara, N. Sarukura, T. Fukuda, T. Sasaki, in: T. Sasaki (Ed.), *Proceedings of the International Symposium on Laser and Nonlinear Optical Materials*, Singapore, 3-5 November 1997, Oxford Grap. Print, Singapore, 1997, p. 320.
- [8] L. Mei, Y. Wang, C. Chen, B. Wu, *J. Appl. Phys.* **74** (1993) 7014.
- [9] C. Chen, Y. Wang, B. Wu, K. Wu, W. Zeng, L. Yu, *Nature (London)* **322** (1995) 373.
- [10] Ю.С. Кузьминов // Ниобат и танталат лития. Материалы для нелинейной оптики, М., “Наука”, 1975 г., 223 стр.
- [11] Е.Л. Белоконева, Ю.К. Кабалов, О.В. Дмитриев, С.Ю. Стефанович. Новый полиборат с высокой оптической нелинейностью  $Pb_2[B_5O_9]Br$  из группы хильгардита. // *Кристаллография. 2002, том 47, №6, с 1013-1017*
- [12] C. Chen, Development of new nonlinear optical crystals in the borate series, in: *Laser Science and Technical International Handbook*, Vol. 15, Harwood, New York, 1993
- [13] J. C. Phillips. Ionicity of the chemical bond in crystals. *Rev. Mod. Phys.*, **42**:317–356, 1970.
- [14] J. A. Van Vechten. Quantum dielectric theory of electronegativity in covalent systems. I. Electronic dielectric constant. *Phys. Rev.*, **182**:891–905, 1969.
- [15] B. F. Levine. Bond-charge calculation of nonlinear optical susceptibilities for various structures. *Phys. Rev.*, **B7**:2600–2626, 1973.
- [16] B. F. Levine. Bond susceptibilities and ionicities in complex crystal structures. *J. Chem. Phys.*, **59**:1463–1486, 1973.
- [17] S. Zhang, *Chin. J. Chem. Phys.* **47**, 109 (1991).
- [18] D. Xue and S. Zhang, *J. Phys.: Condens. Matter* **8**, 1949 (1996).
- [19] D. Xue, S. Zhang, *J. Phys. Condens. Matter* **9** (1997) 7515
- [20] D. Xue and S. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 57 (1999).
- [21] D. Xue and S. Zhang. Calculation of the nonlinear optical coefficient of  $NdAl_3(BO_3)_4$  crystal. *J. Phys.: Condens. Matter*, **8**:1949–1956, 1996.
- [22] D. Xue and S. Zhang. Structural analysis of nonlinearites of  $Ca_4ReO(BO_3)_3$  (Re = La, Nd, Sm, Gd, Er, Y). *Appl. Phys.*, **A68**:57–61, 1999.
- [23] D. Xue, K. Betzler, H. Hesse, and D. Lammers. Origin of the large nonlinear optical coefficients in bismuth borate  $BiB_3O_6$ . *phys. stat. sol. (a)*, **176**:R1–R2, 1999.
- [24] D. Xue and S. Zhang. Structure and non-linear optical properties of beta-barium borate. *Acta Cryst.*, **B54**:652–656, 1998.

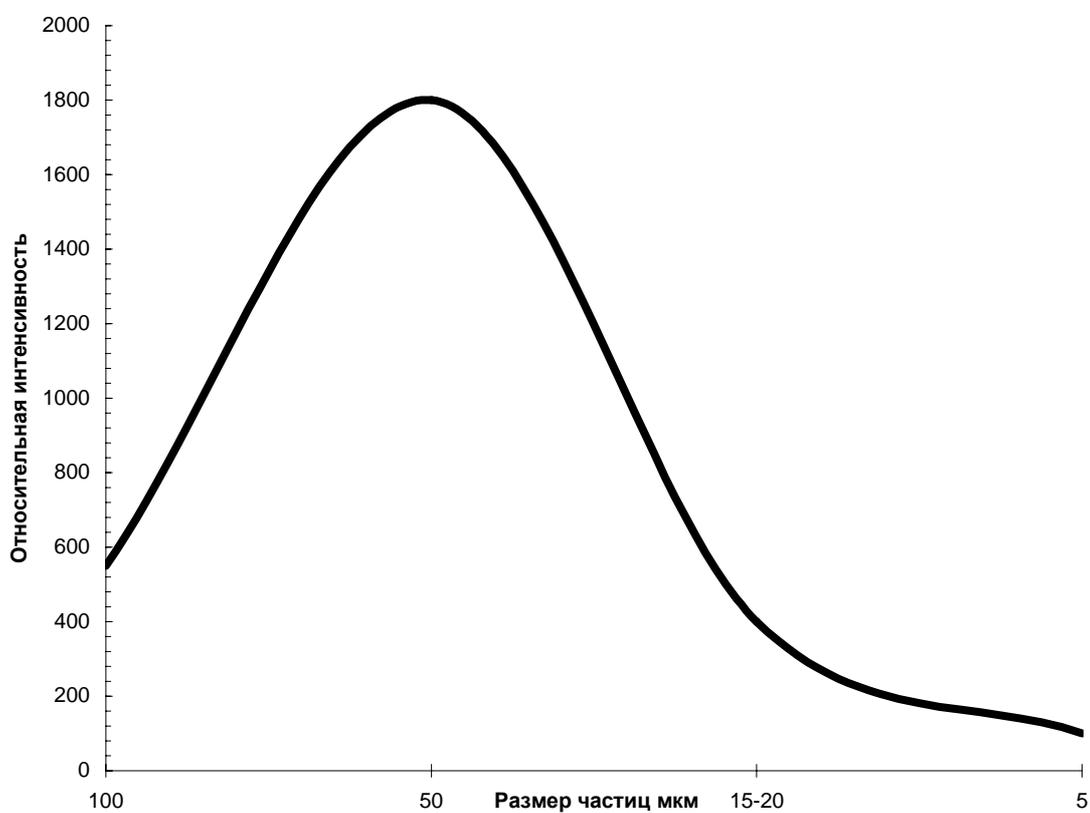
- 
- [25] D. Xue and S. Zhang. Nonlinear optical properties of  $(B_3O_7)^{5-}$  and  $(B_3O_6)^{3-}$  groups. *Appl. Phys.*, A65:451–456, 1997.
- [26] D. Xue and S. Zhang. The origin of nonlinearities in  $K[B_5O_6(OH)_4] \cdot 2H_2O$  crystal. *Phys. Stat. Sol (b)*, 200:351–358, 1997.
- [27] M.M. D. J. Lloyd, A. Levasseur, and C. Fouassier. Crystal structure for the bromoborate  $(Ca_2B_5O_9Br)$ . *J. Solid State Chem.*, 6:179–186, 1973.
- [28] K. Machida, G. Adachi, Y. Moriwaki, and J. Shikawa. The crystal structure and luminescence properties of europium (ii) haloborates. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 54:1048–1051, 1981.
- [29] Е.Л. Белоконева, Т.А. Корчемкина, О.А. Дмитрова. Структурно-генетическое единство пентаборатов как членов OD-семейства с различной степенью конденсации фундаментальных строительных блоков. *ЖНХ*. Том 45. №11. (2000)
- [30] Ferro O., Merlino S., Vinogradova S.A. et al. // *J. Alloys and Compounds*. 200. V.305.P.63.
- [31] Corker D.L., Glazer A.M. // *Acta Cryst B*. 1996 V.52 P.260
- [32] Ghos S., Wan C. // *Am. Mineral*. 1979. V.64. P. 187.
- [33] Wan C., Ghos S. // *Am. Mineral*. 1983. V.68. P. 604.
- [34] T.E. Peters, J. Baglio // *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32, 1089 (1970)
- [35] H. Schmid. Die Synthese von Boraziten mit Hilfe chemischer Transportreaktionen // *J. Chem. Solids* (1965) Vol.26, pp. 973-988
- [36] D. Penn, *Phys Rev*. 128, 2093 (1962)
- [37] H. Nara, *J. Phys. Soc. Japan* 20, 778 (1965)
- [38] Л.Д. Ландау. Е.М. Лифшиц Теоритическая физика том VIII (Электродинамика сплошных сред), М. «Физматлит» 2001 глава IX §78
- [39] B. F. Levine. Electrodynamical bond-charge calculation of nonlinear optical susceptibilities *Phys. Rev. Letters* vol. 22, 15 (1969)
- [40] I. D. Brown. Chemical and steric constraints in inorganic solids. *Acta Cryst.*, B48:553–572, 1992.
- [41] Брауер Г. Руководство по препаративной неорганической химии, М.: Иностран. лит., 1956, с.224
- [42] С.Ю. Стефанович. Докторская диссертация
- [43] Pauling L. // *J. Am. Chem. Soc.* 49, 765-790 (1927)
- [44] Pinnov D.A. Guide lines for selection of acoustooptic materials *Journal of quantum electronics*, 1970, V. 6 N4 p.223–238
- [45] R.D. Shannon. *Acta Cryst.* 1976. A32, p.751-767

## 7. Приложение

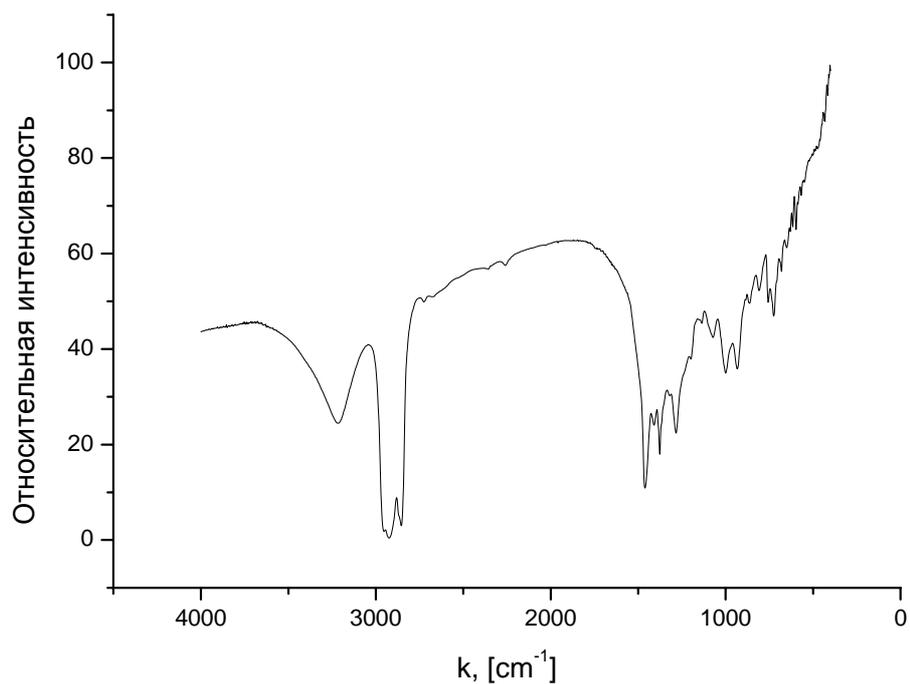
### 7.1. Спектр поглощения $\text{Pb}_2\text{V}_5\text{O}_9\text{Br}$ в видимой области



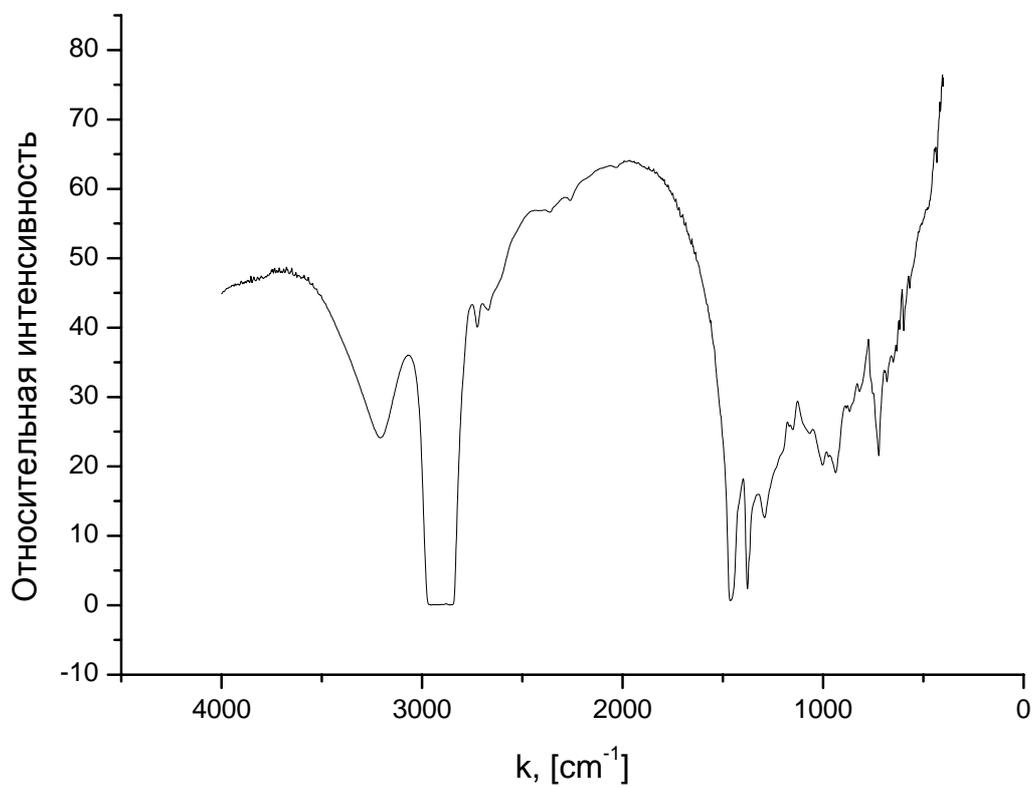
### 7.2. Зависимость интенсивности выхода второй от степени дисперсности образца



7.3. Спектр поглощения  $Pb_2B_5O_9Br$ , полученного методом хим. транспорта, в ИК области в вазелиновом масле



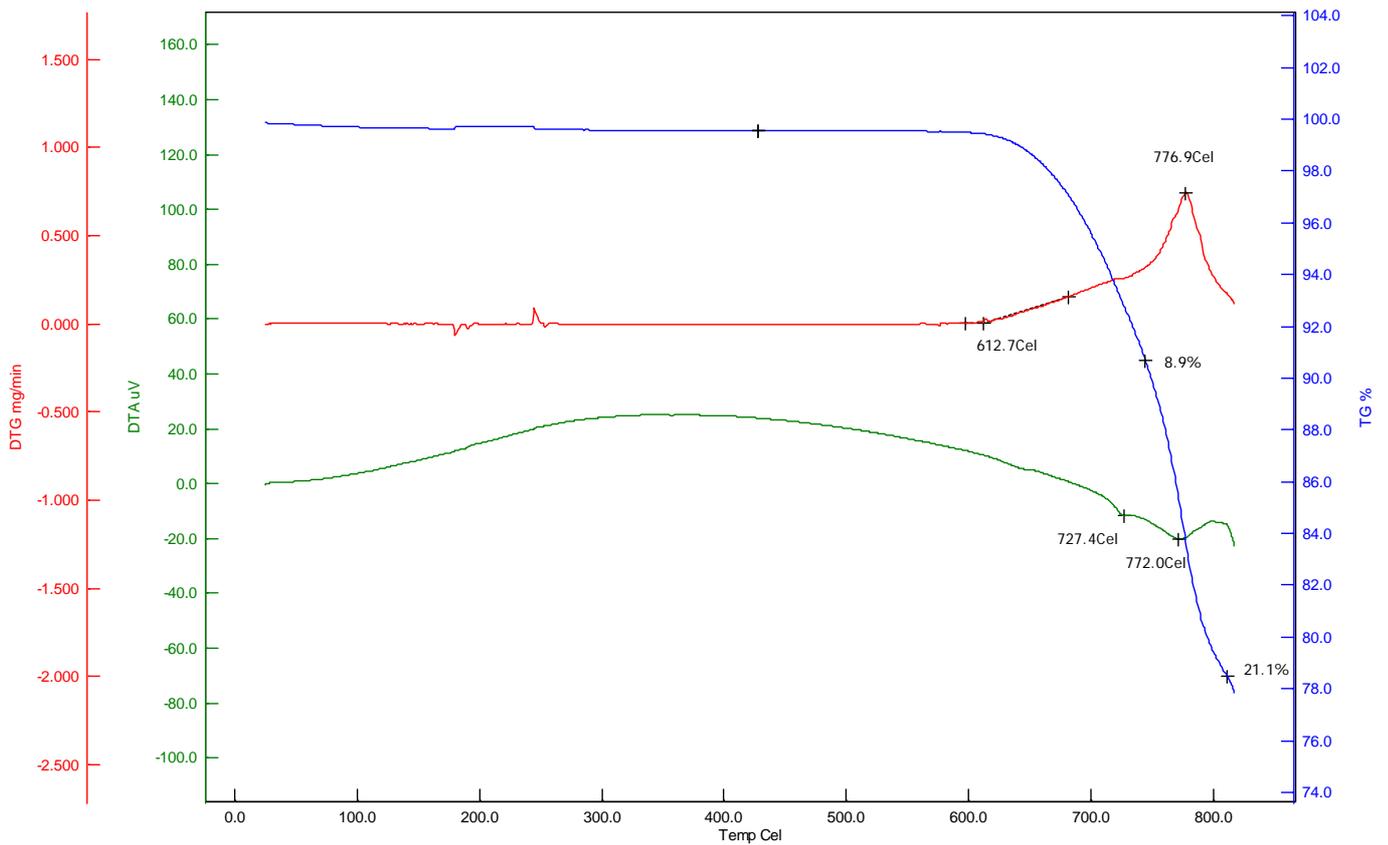
7.4. Спектр поглощения  $Pb_2B_5O_9Cl$ , полученного методом хим. транспорта, в ИК области в вазелине



### 7.5. Основные рассчитанные параметры для $\text{Pb}_2\text{V}_5\text{O}_9\text{Br}$

$d''$	$E_h''$	$C''$	$f_c''$	$\chi''$	$q''$	$G_{311}''$	$\delta_{311}''$	$G_{322}''$	$\delta_{322}''$	$G_{333}''$	$\delta_{333}''$
2.6455	3.5596	35.9534	9.71E-03	0.0946	1.5722	-2.50E-04	-2.25E-09	-0.2112	-1.90E-06	-0.011	-9.89E-08
2.5105	4.0534	33.2945	0.0146	0.2177	1.8227	0.0162	6.17E-07	0.2353	8.97E-06	0.5847	2.23E-05
2.6774	3.4552	34.9544	9.68E-03	0.0969	1.5689	-2.68E-03	-1.00E-07	-0.3793	-1.42E-05	-0.236	-8.81E-06
2.5729	3.814	31.4082	0.0145	0.2286	1.8064	-0.0393	-1.63E-06	-0.1356	-5.62E-06	-0.7224	-2.99E-05
3.122	2.3606	24.1513	9.46E-03	0.1354	1.5157	0.0731	4.73E-06	0.2216	1.44E-05	0.0363	2.35E-06
2.8038	3.0819	31.3369	9.58E-03	0.1066	1.5551	0.0158	6.87E-07	0.1389	6.05E-06	3.99E-03	1.74E-07
2.9467	2.7245	27.8106	9.51E-03	0.1187	1.5383	7.52E-03	3.91E-07	0.0776	4.04E-06	0.8693	4.52E-05
3.1228	2.3593	45.5022	2.68E-03	0.0287	1.9169	0.2074	4.29E-07	5.42E-03	1.12E-08	0.0113	2.33E-08
2.9189	2.7892	53.7591	2.68E-03	0.0247	1.9244	-0.252	-4.11E-07	-7.82E-03	-1.28E-08	-0.0225	-3.67E-08
2.7393	3.2649	33.1185	9.62E-03	0.1016	1.5623	0.1479	5.96E-06	0.0211	8.48E-07	5.29E-03	2.13E-07
2.9987	2.6088	26.6544	9.49E-03	0.1235	1.5318	-0.1841	-2.55E-06	-4.63E-03	-6.43E-08	-7.56E-03	-1.05E-07
2.8465	2.9684	24.5941	0.0144	0.2829	1.7299	0.0397	2.38E-06	0.0184	1.10E-06	0.9114	5.47E-05
2.6477	3.5524	35.8851	9.70E-03	0.0948	1.572	0.2944	1.06E-05	1.33E-06	4.79E-11	0.4985	1.80E-05
2.5531	3.8876	39.0625	9.81E-03	0.0882	1.5815	-0.3416	-1.10E-05	-0.0203	-6.51E-07	-0.3272	-1.05E-05
2.6145	3.6652	30.2267	0.0145	0.2362	1.7953	-0.1982	-8.68E-06	-0.0458	-2.01E-06	-0.599	-2.63E-05
2.8349	2.9987	30.522	9.56E-03	0.1092	1.5515	0.1563	7.08E-06	0.0483	2.19E-06	9.88E-03	4.47E-07
3.0827	2.4359	46.9873	2.68E-03	0.0278	1.9185	-5.35E-03	-1.05E-08	-0.3664	-7.23E-07	-0.1162	-2.29E-07
3.0707	2.4597	47.4468	2.68E-03	0.0276	1.9189	8.70E-04	1.69E-09	0.0774	1.51E-07	4.89E-04	9.52E-10
1.4138	16.8383	17.2593	0.4877	3.0341	0.4799	0.0506	3.71E-03	4.06E-03	2.98E-04	0.9168	0.0672
1.5312	13.8155	16.6866	0.4067	3.6542	0.5115	-1.55E-03	-1.27E-04	-0.2132	-0.0175	-0.0116	-9.53E-04
1.492	14.7327	15.4614	0.4759	3.2965	0.4477	-0.1402	-0.0142	-0.0376	-3.82E-03	-6.24E-03	-6.34E-04
1.4873	14.8486	15.5621	0.4765	3.2804	0.4496	-0.2886	-0.0288	-0.0963	-9.60E-03	-0.1956	-0.0195
1.4902	14.7778	17.6652	0.4117	3.5045	0.5302	-2.41E-03	-1.69E-04	-0.0804	-5.64E-03	-5.80E-04	-4.07E-05
1.5208	14.0494	14.863	0.4719	3.3961	0.4365	5.07E-04	1.44E-05	0.0374	1.06E-03	0.9425	0.0267
1.4489	15.8442	16.4188	0.4822	3.1506	0.4652	-0.2104	-0.0179	-0.1355	-0.0116	-0.074	-6.31E-03
1.4057	17.078	19.9392	0.4232	3.2072	0.5711	-0.3009	-0.0147	-0.0224	-1.10E-03	-0.0535	-2.62E-03
1.4639	15.4434	16.0758	0.4799	3.2011	0.459	-0.0731	-1.66E-03	-0.2996	-6.80E-03	-0.1187	-2.69E-03
1.5059	14.3981	15.1693	0.4739	3.3443	0.4423	0.0231	2.47E-03	4.60E-03	4.93E-04	0.9582	0.1027
1.4127	16.8684	19.7355	0.4221	3.2313	0.5676	-0.0917	-4.64E-03	-9.70E-05	-4.90E-06	-7.94E-04	-4.01E-05
1.4581	15.596	16.2067	0.4808	3.1816	0.4613	-0.0848	-1.88E-03	-0.2531	-5.61E-03	-0.0658	-1.46E-03
1.3751	18.0355	9.2938	0.7902	6.4987	0.232	-0.1875	0.1003	-1.21E-04	6.49E-05	-7.41E-03	3.97E-03
1.3022	20.6456	9.6275	0.8214	4.9992	0.2711	-0.2976	0.3497	-0.0528	0.062	-0.3627	0.4261
1.4211	16.622	8.681	0.7857	6.9001	0.2126	0.1119	-0.2794	0.0288	-0.072	0.7797	-1.9468
1.3533	18.7648	9.6049	0.7924	6.3125	0.2417	-0.0878	0.1745	-0.259	0.515	-0.3733	0.7424
1.3201	19.9592	10.1072	0.7959	6.0335	0.2572	0.0866	-0.0385	0.116	-0.0515	0.6743	-0.2995
1.3921	17.4954	8.4122	0.8122	5.6491	0.232	-1.85E-03	2.90E-03	-0.1794	0.281	-6.64E-03	0.0104

### 7.6. Термогравиметрическое исследование $Pb_2B_5O_9Br$ в воздушной атмосфере



### 7.7. ДТГ $Pb_2B_5O_9Br$ в атмосфере аргона

