

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ
K₂Ba(NO₃)₄ ИЗ РАСТВОР-РАСПЛАВА**

К.Е. Коржнева^{1,2†}, Л.И. Исаенко^{1,2}, Елисеев А. П.^{1,2}, Молокеев М.С.^{3,4}

[†]ksenia_korzheva@mail.ru

¹Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 2, 630090, Новосибирск, Россия

²Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, пр. Академика Коптюга, 3, 630090, Новосибирск, Россия

³Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, ул. Академгородок, 50, стр. 38, Красноярск, 660036, Россия

⁴Дальневосточный государственный университет путей сообщения, ул. Серышева, 47, 680021, Хабаровск, Россия

С развитием технологий неуклонно возрастает потребность в высокоэффективных функциональных материалах. Поэтому все более важной и актуальной становится задача разработки принципов и алгоритмов поиска этих материалов. В настоящее время системы двойных нитратов привлекают внимание исследователей тем, что в этой группе существуют двойные соединения с нецентросимметричной структурой, которые рассматриваются как перспективные нелинейные материалы для коротковолнового диапазона. В результате проведенных ранее исследований из водных растворов были получены кристаллы K₂Ba(NO₃)₄. Было выявлено, что K₂Ba(NO₃)₄ при температуре 197,3 °С разлагается на KNO₃ и Ba(NO₃)₂. Из-за большого количества дефектов (дендриты, зарастание основными гранями роста) оптическое качество этих кристаллов оказалось невысоким. Что обусловило необходимость поиска новых методик выращивания, обеспечивающих получение качественных оптически прозрачных кристаллов. Поэтому нами исследовались процессы кристаллизации K₂Ba(NO₃)₄ из раствор-расплава. Подобран растворитель состава LiNO₃-CsNO₃-KNO₃ с температурой эвтектик ниже температуры разложения двойного соединения. Выращены прозрачные кристаллы K₂Ba(NO₃)₄ размером до 0,7 мм, определена их структура, показано отсутствие у них центра симметрии. На данных кристаллах были сняты спектры оптического пропускания. Исследование двух спектров данного соединения выращенного разными методами показало, что кристаллы, полученные из водных растворов, прозрачны от 0,25 мкм до 2,2 мкм, при этом наблюдается пик поглощения с максимумом 0,3 мкм. Кристаллы, выращенные методом из раствор-расплава, прозрачны от 0,3 мкм до 2,2 мкм. Ширина запрещенной зоны составляет около 5 эВ.

Ключевые слова: рост из раствор-расплава, двойные соединения, нецентросимметричные кристаллы K₂Ba(NO₃)₄, рентгенофазовый и термический анализы, оптическое пропускание.

**EXPERIMENTAL STUDY OF K₂Ba(NO₃)₄ CRYSTALLIZATION PROCESSES FROM
SOLUTION-MELT**

K.E. Korzhneva^{1,2†}, L.I. Isaenko^{1,2}, A.P. Yelisseyev^{1,2}, M.S. Molokeev^{3,4}

[†]ksenia_korzheva@mail.ru

¹Novosibirsk State University, Pirogova Str., 2, Novosibirsk, 630090, Russia

²The V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS, Akademika Koptyuga Pr., 3, Novosibirsk, 630090, Russia

³Kirensky Institute of Physics SB RAS, Akademgorodok Str., 50, bil. 38, Krasnoyarsk, 660036, Russia

⁴Far Eastern State Transport University, Serysheva Str., 47, Khabarovsk, 680021, Russia

With the development of technology, the need for highly efficient functional materials is steadily increasing. Therefore, the developing of principles and algorithms for these materials' search becomes more and more important and actual. Currently systems of double nitrates attract researchers attention due to the double compounds with a noncentrosymmetric structure which are considered as promising nonlinear materials for the short-wave range. As a result of previous studies K₂Ba(NO₃)₄ crystals were obtained from aqueous solutions. It was found that K₂Ba(NO₃)₄ decomposes on KNO₃ and Ba(NO₃)₂ at the temperature of 197.3 °C. Due to the large amount of defects (dendrites, overgrowing by the main growth facets), the optical quality of these crystals was not high. This necessitated the search for new growth techniques that provide the production of high-quality optically transparent crystals. Therefore, we investigated the processes of crystallization of K₂Ba(NO₃)₄ from a solution-melt. A solvent of the LiNO₃-CsNO₃-KNO₃ composition with a eutectic temperature below the decomposition temperature of the double compound was chosen. Transparent crystals of K₂Ba(NO₃)₄ up to 0.7 mm in size were grown, their structure was determined, and the absence of center of symmetry was shown. The optical transmission spectra were investigated on these crystals. The study of two spectra of this compound grown by different methods showed that crystals obtained from aqueous solutions are transparent from 0.25 μm to 2.2 μm, with an absorption peak with a maximum of 0.3 μm. Crystals grown by the solution-melt method are transparent from 0.3 μm to 2.2 μm. The width of the band gap is about 5 eV.

Keywords: growth from solution-melt, double compounds, noncentrosymmetrical crystals K₂Ba(NO₃)₄, X-ray diffraction and thermal analysis, optical transmittance.

Введение

С развитием технологий неуклонно возрастает потребность в высокоэффективных кристаллических функциональных материалах. Поэтому все более важной и актуальной становится задача разработки принципов и алгоритмов поиска этих материалов. В настоящее время системы двойных нитратов привлекают внимание исследователей тем, что в этой группе существуют двойные соединения с нецентросимметричной структурой, которые рассматриваются как перспективные нелинейные материалы для коротковолнового диапазона [1-3]. Такие материалы остро необходимы для атмосферных и аэрокосмических исследований, оборонной промышленности, медицины и многих других областей. Физические свойства нитратов с нецентросимметричной структурой недостаточно изучены, кроме того отсутствует методика получения кристаллов оптического качества. Все это обуславливает необходимость проведения комплексных исследований нитратов с нецентросимметричной структурой, начиная от процессов синтеза и выращивания кристаллов до изучения структуры и определения их основных характеристик.

В результате проведенных ранее исследований из водных растворов были получены кристаллы $K_2Ba(NO_3)_4$, построена фазовая диаграмма кристаллизации двойного соединения из водных растворов. В настоящей работе исследуется внутренняя структура кристаллов $K_2Ba(NO_3)_4$, выращенных из водных растворов, их термическая стойкость, а также обсуждается методика выращивания кристаллов $K_2Ba(NO_3)_4$ из раствор-расплава.

1. Техника эксперимента

В ходе исследования на полученных кристаллах были сделаны рентгенофазовый и термический анализы, сняты спектры оптического пропускания. Для спектроскопических работ и микроскопии были подготовлены пластинки кристаллов, выращенных из водных растворов и из раствор-расплава. Порошковая рентгенограмма была снята при комнатной температуре на дифрактометре D8 ADVANCE фирмы Bruker, используя линейный детектор VANTEC и Cu-K α излучение. Интервал углов 2θ был выбран 5-70°, шаг 0.016°, экспозиция на каждом шаге 1 сек. Уточнение Ритвельда проведено

при помощи программы Topas 4.2 [5]. Термический анализ был проведен с помощью синхронного термоанализатора Netzsch STA 449C Jupiter, скорость нагрева варьировалась от 2 до 10 °С/мин. Нагрев образца производили до 270 °С. Спектры оптического пропускания измерены при 300 К и 80 К с помощью спектрофотометров PC 2501 фирмы Shimadzu в УФ-видимом-ближнем ИК диапазоне и ИК-Фурье-спектрометра Infracal FT801 – в среднем ИК диапазоне. При изучении дефектов в кристаллах использовался оптический микроскоп Olympus VX 51. При нелинейно-оптических экспериментах – YAG:Nd³⁺ лазер с длиной волны 1064 нм.

2. Результаты и обсуждения

Структура $K_2Ba(NO_3)_4$ была определена как тетрагональная: пространственная группа $I\bar{4}2m$, параметры элементарной ячейки: $a=b=8.3126(7)$ Å, $c=7.7711(6)$ Å, $V=536.98(8)$ Å³. Кристаллы $K_2Ba(NO_3)_4$, выращенные из водных растворов, прозрачны в диапазоне 0,25-2,20 мкм. На порошке нитрата калия-бария была зафиксирована генерация второй гармоники лазерного излучения с длиной волны 1.064 мкм [4].

Исследования реальной структуры поверхности и объема, выращенных ранее из водных растворов [4], кристаллов $K_2Ba(NO_3)_4$ выявили, что они неоднородны, имеют мозаичное или блочное строение. Оптическое качество кристаллов $K_2Ba(NO_3)_4$ невысокое из-за большого содержания дефектов, возникающих при росте из водных растворов. На срезе под микроскопом были обнаружены дендриты (рис.1). Сканирование по поверхности таких образований с использованием Рамановского микроскопа, показало, что состав дендритов соответствует $K_2Ba(NO_3)_4$. Можно предположить, что в начале образования полученных кристаллов $K_2Ba(NO_3)_4$ из-за высокого пересыщения в растворе осуществлялся дендритный рост, позднее объем зарастал основными гранями роста, что и привело к низкой прозрачности кристаллов. Это обуславливает необходимость разработки методики выращивания, обеспечивающей получение качественных оптически прозрачных кристаллов. Один из способов – выращивание кристаллов методом из раствор-расплава.

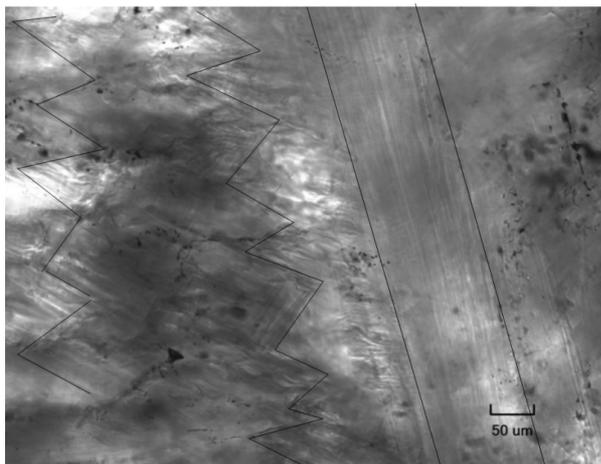


Рис.1. Дендритный рост кристаллов $K_2Ba(NO_3)_4$

В ходе проведенных исследований было выявлено, что $K_2Ba(NO_3)_4$ при температуре $197,3\text{ }^\circ\text{C}$ разлагается на $Ba(NO_3)_2$ и KNO_3 , процесс является необратимым (рис.2). При повторном нагреве образца пик разложения $K_2Ba(NO_3)_4$ отсутствует, при этом наблюдаются пики, относящиеся к продуктам разложения, что подтверждает необратимость разложения в условиях термоанализа. Низкотемпературные пики ($110,6\text{ }^\circ\text{C}$ и $134,4\text{ }^\circ\text{C}$) соответствуют полиморфным превращениям KNO_3 .

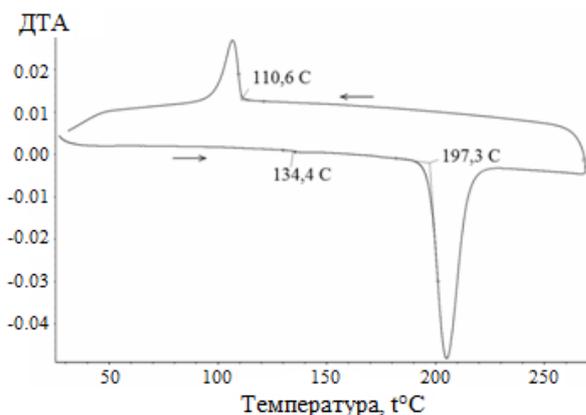


Рис.2. ДТА кристаллов $K_2Ba(NO_3)_4$

Поскольку соединение $K_2Ba(NO_3)_4$ разлагается при $197,3\text{ }^\circ\text{C}$, необходимо было найти сложный растворитель с низкими температурами плавления эвтектик. В ходе исследования использовали расплав состава $LiNO_3$ - $CsNO_3$ - KNO_3 с температурой эвтектик $115\text{ }^\circ\text{C}$ и $97\text{ }^\circ\text{C}$ и перетектикой $112\text{ }^\circ\text{C}$. При выращивании кристаллов $K_2Ba(NO_3)_4$, по данным [6], состав расплава соответствует эвтектике $115\text{ }^\circ\text{C}$ ($LiNO_3$ – 31 мол.%, $CsNO_3$ – 33 мол.%, KNO_3 – 36 мол.%) (рис.3). В расплав постепенно добавляли пред-

варительно синтезированный порошок $K_2Ba(NO_3)_4$. В ходе эксперимента при температуре $160\text{ }^\circ\text{C}$ растворилось 10 % порошка $K_2Ba(NO_3)_4$. Затем в расплав помещали десять затравок кристаллов $K_2Ba(NO_3)_4$ весом 0,5 гр. Первые пять затравок растворились, на последующих пяти происходил медленный рост кристаллов в диапазоне температур 120 - $140\text{ }^\circ\text{C}$. Через два месяца роста кристаллов на поверхности расплава были получены прозрачные кристаллы $K_2Ba(NO_3)_4$, а на дне ростового стакана образовалась смесь кристаллов разного состава.

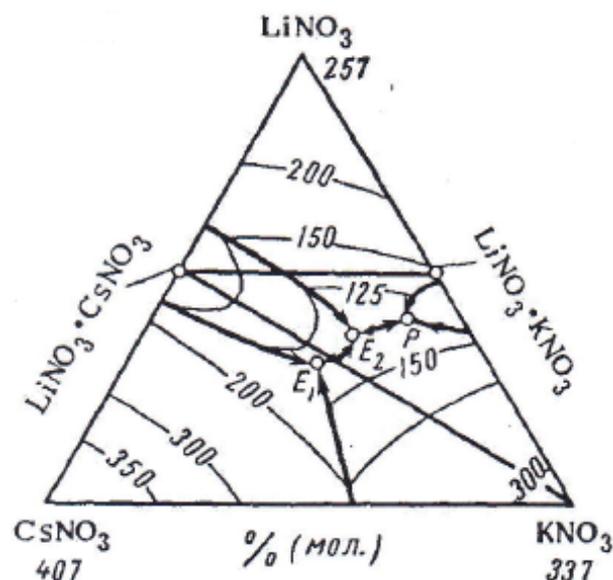


Рис.3. Диаграмма системы $LiNO_3$ - $CsNO_3$ - KNO_3 [6]

С помощью рентгенофазового анализа был определен состав смеси кристаллов: 68 % $K_2Ba(NO_3)_4$, 22 % $Ba(NO_3)_2$ и 10 % $CsNO_3$. Почти все рефлексы соответствовали трем фазам: $K_2Ba(NO_3)_4$, $Ba(NO_3)_2$ и $CsNO_3$, поэтому их структуры были использованы в качестве начальных моделей для уточнения Ритвельда. Лишь два очень слабых рефлекса при $2\theta = 32,07^\circ$ и $35,27^\circ$ не были идентифицированы какой-либо известной фазой, состоящей из элементов Cs, K, Ba, N, O.

Координаты атомов и их тепловые параметры у всех фаз были фиксированы, уточнялись лишь профильные параметры, параметры ячеек, преимущественная ориентация и коэффициенты шероховатости поверхности. Уточнение шло стабильно и дало низкие факторы недоверности (таблица).

Таблица. Основные результаты уточнения образца $K_2Ba(NO_3)_4$ - $Ba(NO_3)_2$ - $CsNO_3$

Фаза	Весовая доля (%)	Пространственная группа	Параметры ячеек (Å), объем ячейки(Å ³)	R_B (%)	R_{wp}, R_p (%), χ^2
$K_2Ba(NO_3)_4$	68 (1)	$I\bar{4}2m$	$a = 8.3232$ (2) $c = 7.7834$ (3) $V = 538.13$ (4)	3.44	7.89, 5.79, 2.60
$Ba(NO_3)_2$	22 (1)	$Pa\bar{3}$	$a = 8.1178$ (3) $V = 534.95$ (5)	4.65	
$CsNO_3$	10 (1)	$P3_1$	$a = 10.9130$ (4) $c = 7.7566$ (4) $V = 800.00$ (7)	2.90	

Обязательным исследованием для всех выращенных нелинейных кристаллов является проверка их на генерацию второй гармоники и измерение спектра пропускания. Для кристаллов $K_2Ba(NO_3)_4$, выращенных из водных растворов, был получен спектр оптического пропускания (рис.4а) и установлено, что кристалл прозрачен в спектральном диапазоне от 0,25 мкм до 2,20 мкм. На рисунке видно, что у края фундаментального поглощения наблюдается пик поглощения с максимумом около 0,3 мкм. На рис.4а во вставке приведено построение по Тауцу [7], где показан спектр поглощения в координатах $(ah\nu)^2$ и энергия фотона $(h\nu)$. Здесь коэффициент поглощения α взят в $см^{-1}$, а энергия фотона $h\nu$ в электронвольтах. У края фундаментального поглощения спектр

хорошо аппроксимируется прямыми. Таким образом, можно сделать вывод, что переходы зона-зона определяются прямыми электронными переходами [7]. В этой модели точки пересечения прямых с осью абсцисс соответствуют ширине запрещенной зоны кристалла. Для температур 300 и 80 К получены значения 4,94 и 5,06 эВ. В спектрах кристаллов $K_2Ba(NO_3)_4$, выращенных из раствор-расплава, пик поглощения от 0,31 (рис.4б). Медленное нарастание пропускания в диапазоне 0,3-0,6 мкм обусловлено, скорее всего, Рэлеевским рассеянием света на дефектах. Спектры пропускания/поглощения в среднем ИК диапазоне одинаковы для кристаллов, полученных из водных растворов и из раствор-расплава: край диапазона прозрачности находится около 2,2 мкм.

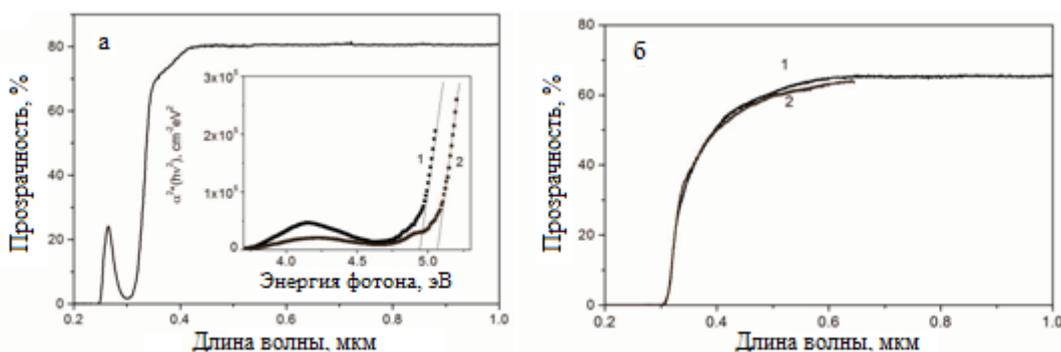


Рис.4. Спектры оптического пропускания для $K_2Ba(NO_3)_4$, выращенного из водного раствора (а) и раствор-расплава (б). Приведены спектры пропускания, полученные при 300 К (а) и 300 и 80 К (б) – кривые 1 и 2, соответственно. Во вставке показаны рассчитанные спектры поглощения в координатах $(ah\nu)^2=f(h\nu)$ для температур 300 К (кривая 1) и 80 К (2)

С помощью YAG:Nd³⁺ лазера с длиной волны 1064 нм на порошках кристаллов $K_2Ba(NO_3)_4$, выращенных разными методами была зафиксирована генерация второй гармоники. Это подтверждает, что кристаллы нецентросимметричны и имеют ненулевую нелинейную восприимчивость второго порядка.

Заключение

В ходе исследования для выращивания прозрачных нецентросимметричных кристаллов $K_2Ba(NO_3)_4$ методом раствор-расплава подобран растворитель с температурой эвтектик

ниже температуры разложения двойного соединения и составом $LiNO_3$ - $CsNO_3$ - KNO_3 .

В результате проведенных экспериментальных данных были получены прозрачные кристаллы $K_2Ba(NO_3)_4$ размером до 0,7 мм. На данных кристаллах были сняты спектры оптического пропускания. Исследование двух спектров данного соединения выращенного разными методами показало, что кристалл, полученный из водных растворов, прозрачен от 0,25 мкм до 2,2 мкм, при этом наблюдается пик поглощения с максимумом 0,3 мкм. Кристалл выращенным методом из раствор-расплава прозрачен от 0,3 мкм до 2,2 мкм. Ширина запрещенной зоны составляет около 5 эВ.

Работа выполнена в рамках государственного задания, проект № 0330 - 2016 - 0008 и при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-32-00359).

Список используемой литературы

1. Shtukenberg G., Euler H., Kirfel A., et al. Symmetry reduction and cation ordering in solid solutions of strontium-lead and barium-lead nitrates // *Z. Kristallogr.* – 2006. – V.221. – P. 681–688.
2. Hussain K. A., Kumar P. M., Saritha A. Thermal properties of $Ba_xSr_{1-x}(NO_3)_2$ mixed crystals

// *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology.* – 2015. – V.4. – Is.11. – P. 2145–2156.

3. Guohong Zou, Chensheng Lin, Hyung Gu Kim, et. al. $Rb_2Na(NO_3)_3$: A Congruently Melting UV-NLO Crystal with a Very Strong Second-Harmonic Generation Response // *Crystals.* – 2016. – V.6. – P. 42.

4. Зарубина К. Е., Исаенко Л. И., и др. Исследование процессов кристаллизации в водно-солевой системе и свойств двойного соединения $K_2Ba(NO_3)_4$ // *Материалы 54-й Международной научной студенческой конференции МНСК-2016: Геология.* – Новосибирск, 2016. – С. 78.

5. Bruker AXS TOPAS V4: General profile and structure analysis software for powder diffraction data. / *User's Manual.* Bruker AXS, Karlsruhe, Germany. – 2008.

6. Диогенов Г.Г. Физико-химическое изучение взаимодействия солей в системах различной сложности в расплавах: Автореф. ... дис. д-ра хим. наук. – Иркутск, 1994. – 52 с.

7. Таус. J. Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si // *Mater. Res. Bull.* 1968. – V.3. – P. 37–46.

Поступила в редакцию 20.12.17.

Сведения об авторах

Коржнева Ксения Евгеньевна, лаборант исследователь НГУ, ИГМ СО РАН, ksenia_korzheva@mail.ru
Исаенко Людмила Ивановна, д.т.н., в.н.с. НГУ, ИГМ СО РАН, lyudmila.isaenko@mail.ru
Елисеев Александр Павлович, д.ф.-м.н., в.н.с. НГУ, ИГМ СО РАН, eliseev.ap@mail.ru
Молокеев Максим Сергеевич, к.ф.-м.н., с.н.с. ИФ СО РАН, ДВГУПС, msmolokeev@mail.ru