

Синтез и диагностика разнокатионных галогенпентаборатов с хильгардитной структурой.

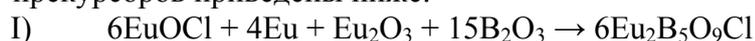
Егорова Байирта Владимировна

студентка

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, ФНМ, Москва, Россия
bayca@mail.ru

Одной из актуальных проблем фундаментального материаловедения является создание твердотельного источника лазерного излучения в УФ диапазоне спектра путем использования эффекта генерации второй оптической гармоники (ГВГ). Недавно обнаружено, что галогенпентабораты $Pb_2B_5O_9L$ ($L = Cl, Br$) обладают аномально высоким сигналом ГВГ, что открывает перспективу создания на их основе конвертора ИК→УФ излучения. Полагают, что указанная аномалия у $Pb_2B_5O_9L$ связана с наличием у свинца неподеленной электронной пары. В этой связи существенным представляется изучение ГВГ способности фаз $Pb_xM_{2-x}B_5O_9Cl$, где M^{2+} - катион без неподеленной электронной пары. В данной работе была предпринята попытка синтеза, рентгенографической и ГВГ диагностик соединений системы $Pb_xM_{2-x}B_5O_9Cl$ ($x = 0; 0.25; 0.5; 0.75; 1; 1.25; 1.5; 1.75; 2$), где $M = Eu^{2+}, Sr^{2+}$. Выбор легирующего катиона основывался на схожести электронной структуры Pb и Sr, с одной стороны, и на различии в электронном строении Pb и Eu, с другой стороны.

Общие схемы и условия получения искоемых соединений и необходимых прекурсоров приведены ниже:



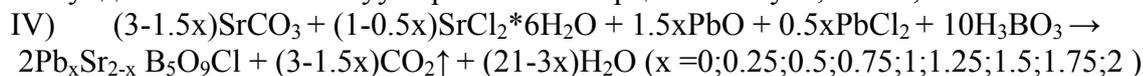
Алундовый тигель в вакуумированной кварцевой ампуле, 1000°C, 5 ч, охлаждение до 400°C со скоростью 3.5 град/ч;



Открытый алундовый тигель, 700°C, 60 ч



Алундовый тигель в вакуумированной кварцевой ампуле, 700°C, 60 ч



Открытые алундовые тигли, 3 этапа по 690°C, 120 ч, охлаждение до 500°C со скоростью 3 град./ч

Установлено, что все полученные соединения систем $Pb_xM_{2-x}B_5O_9Cl$ ($M=Eu, Sr$) имеют структуру хильгардита. Для уточнения структурных особенностей были получены монокристаллы исходных хильгардитов свинца и стронция, а также стронциевого с малым содержанием свинца из раствора в расплаве галогенидов соответствующих металлов.

Изменение параметров элементарных ячеек в системах $Pb_xM_{2-x}B_5O_9Cl$ ($M = Sr, Eu$) носит немонотонный характер, что наводит на мысль о наличии порядка в размещении разнородных катионов в кристаллической решетке хильгардита.

ГВГ тестирование проведено для образцов, стандартизированных по размерам частиц в пределах каждой из изучаемых систем (Таблица 1). Его результаты подтверждают высказанную в литературе гипотезу о том, что аномально высокие значения интенсивности сигналов ГВГ, наблюдаемые в случае свинцовых хильгардитов, могут быть связаны с эффектом неподеленных электронных пар Pb(2).

Таблица 1

Интенсивность ($I_{2\omega}$) сигнала второй гармоники (в отн. ед. по кварцу $I_{2\omega(SiO_2)}$), генерируемого поликристаллическими образцами $Pb_xM_{2-x}B_5O_9Cl$ ($M = Eu, Sr$)

x	0	0.25	0.5	0.75	1	1.25	1.5	1.75	2
M= Eu, $I_{2\omega}/ I_{2\omega(SiO_2)}$	2.3	-	-	-	2.5	-	-	-	27
M= Sr, $I_{2\omega}/ I_{2\omega(SiO_2)}$	8	12	18	27	32	42	48	55	60