

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Митина Диана Дмитриевна

**ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ И
КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ОРТО- И ПЕНТАБОРАТОВ**

*Специальность 1.6.4. – Минералогия, кристаллография. Геохимия,
геохимические методы поисков полезных ископаемых (химические науки)*

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2024

Работа выполнена на кафедре кристаллографии и кристаллохимии геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

Научный руководитель:

*Мальцев Виктор Викторович -
доктор химических наук, доцент*

Официальные оппоненты:

*Беккер Татьяна Борисовна –
доктор геолого-минералогических
наук, профессор РАН, ФГБУН
«Институт геологии и минералогии
им. В. С. Соболева» СО РАН, ведущий
научный сотрудник*

*Бубнова Римма Сергеевна – доктор
химических наук, Филиал НИЦ
«Курчатовский институт» - ПИЯФ
-Институт химии силикатов им.
И.В. Гребенищикова РАН, главный
научный сотрудник*

*Воронин Михаил Владимирович –
кандидат химических наук, ФГБУН
«Институт экспериментальной
минералогии им. Д.С. Коржинского»
РАН, заместитель директора по
научной работе*

Защита состоится 13 декабря 2024 года в 14 часов 30 минут на заседании диссертационного совета МГУ.016.5 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, ГСП-1, Москва, Ленинские горы, д. 1, ГЗ МГУ, геологический факультет, аудитория 415.

E-mail: msu.04.02@mail.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский проспект, дом 27) и на портале <https://dissovet.msu.ru/dissertation/3172>

Автореферат разослан «7» ноября 2024 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета МГУ.016.5,
доктор химических наук
профессор



Белоконева Е.Л.

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности

Получение кристаллических материалов сложного химического состава для современных технических устройств связано с теоретическими, методическими и инструментальными проблемами, которые возникают при их кристаллизации из многокомпонентных сред. Особенно это актуально для боратов, строение которых до сих пор остается предметом научных дискуссий. Существование двух типов координационных полиэдров бора - BO_3 -треугольников и BO_4 -тетраэдров, склонных к формированию сложных группировок, приводит к увеличению вязкости расплава и стеклообразованию при охлаждении. Эти особенности требуют особого подхода при разработке методов выращивания кристаллов в бор-содержащих системах. Несмотря на сложность получения, уникальные физические свойства ряда боратов стимулируют поиск и изучение новых соединений, для использования в различных устройствах. Особенно привлекательны такие кристаллы для современных оптических, нелинейных и лазерных приложений. Разработка лазерных излучателей на их основе, обладающих улучшенными эксплуатационными характеристиками и меньшей стоимостью для применений, позволит использовать их, в частности, в качестве дальномеров для беспилотных летательных аппаратов, работающих в режиме накопления сигнала, а также в воздушной навигации и для зондирования атмосферы.

Физические свойства и широкий спектр применения в разных областях стали причиной изучения соединений $\text{RMgB}_5\text{O}_{10}$, где R - лантаноиды, топологически схожих со структурой минерала гадолинита. К примеру, кристаллы $\text{Nd:LaMgB}_5\text{O}_{10}$ представляют собой лазерный материал для генерации излучения в УФ диапазоне, а $\text{Yb:LaMgB}_5\text{O}_{10}$ может применяться в области длин волн 1053-1057 нм, что свидетельствует о возможности его применения в устройствах ИК диапазона.

В последние годы внимание исследователей привлекает возможность использования кристаллов редкоземельных ортоборатов, в т. ч. $\text{RAl}_3(\text{BO}_3)_4$ ($R - \text{Y}, \text{Gd}$), изоструктурных минералу хантиту, соактивированных ионами Er и Yb , в качестве активных сред твердотельных лазеров спектрального диапазона 1.5-1.6 мкм. В этих кристаллах обеспечивается эффективный перенос энергии от ионов иттербия к ионам эрбия, что является важнейшим условием для получения высокоэффективной лазерной генерации в $\text{Er} - \text{Yb}$ лазерных материалов. Такие лазеры, излучающие в области 1.5-1.6 мкм и генерирующие импульсы ультракороткой длительности с высокой частотой повторения, особенно перспективны для оптических сетей передачи данных большой емкости с частотами в десятки и сотни гигагерц.

Однако выращивание монокристаллов $\text{RAl}_3(\text{BO}_3)_4$, легированных различными примесями, представляет собой достаточно сложный в технологическом плане процесс, обусловленный не только длительными сроками эксперимента, но и достаточно высокими температурами кристаллизации из раствора-расплава (более 1100°C). В этом случае альтернативой для них могут стать изоструктурные соединения «хантитового» типа $\text{RGa}_3(\text{BO}_3)_4$, где в позициях алюминия находится галлий. Температура кристаллизации таких соединений значительно ниже ($\sim 900^\circ\text{C}$), при сохранении всех остальных свойств, и при соответствующем легировании этот материал может использоваться как эффективная среда для лазерных и нелинейных приложений.

Группа соединений $RGa_3(BO_3)_4$ и $RMgB_5O_{10}$ ($R - Y, La-Lu$) также могут быть применены как перспективные люминофоры для создания мощных излучателей видимого диапазона с ультрафиолетовым (УФ) возбуждением. На сегодняшний день светодиодное освещение является основным из наиболее перспективных приложений для таких материалов. Для этих целей существует три основных типа белых светодиодов: комбинация синего полупроводникового чипа с желтым люминофором; комбинация синего, зеленого и красного излучателей и, наконец, комбинация УФ- полупроводникового излучателя с синим, зеленым и красным люминофорами.

Цели и задачи

Основная цель работы:

□ Выявление особенностей кристаллизации и свойств редкоземельных пентаборатов $RMgB_5O_{10}$ ($R - Y, La-Tm$) и ортоборатов $RGa_3(BO_3)_4$ ($R - Pr-Yb$), легированных различными катионами. В этих рамках решались следующие задачи:

□ Изучение фазообразования и закономерностей кристаллизации в сложных высокотемпературных растворах-расплавах;

□ Определение условий роста, состава, кристаллохимических особенностей, морфологии и свойств полученных кристаллических фаз;

□ Выявление оптимальных концентраций примесных ионов в кристаллах для их применения в оптических приложениях.

Объекты исследования: многокомпонентные растворы-расплавы на основе р.з. ортоборатов и пентаборатов с общими формулами $RM_3(BO_3)_4$ и $RMgB_5O_{10}$, где $R - Y$ и лантаноиды, а $M - Ga$, являющиеся топологическими аналогами структур минералов хантита и гадолинита соответственно.

Научная и научно-методическая новизна

□ Впервые определены фазовые соотношения в высокотемпературных растворах-расплавах $RMgB_5O_{10}$ с использованием растворителя на основе тримолибдата калия.

□ Выращены монокристаллы $YMgB_5O_{10}$ и $GdMgB_5O_{10}$ оптического качества, легированные различными примесями.

□ Впервые получены монокристаллы $TmMgB_5O_{10}$, определены особенности их выращивания и структурные параметры.

□ Для кристаллов $(Er, Yb):RMgB_5O_{10}$ и $(Eu, Tb):RMgB_5O_{10}$ определены спектрально-люминесцентные свойства.

□ Определены условия воспроизводимого получения кристаллов редкоземельно-галлиевых ортоборатов $RGa_3(BO_3)_4$ ($R - Y, Pr-Yb$) с использованием комплексного растворителя $Bi_2O_3-B_2O_3-R_2O_3-Ga_2O_3$.

□ Впервые получены монокристаллы $PrGa_3(BO_3)_4$ и $TmGa_3(BO_3)_4$, определены условия их получения и структурные особенности.

□ Для кристаллов $(Er, Yb):GdGa_3(BO_3)_4$ и $(Eu, Tb):GdGa_3(BO_3)_4$ определены спектрально-люминесцентные свойства.

Практическая значимость

Характеристики монокристаллов $(Er, Yb):RMgB_5O_{10}$ позволяют их рассматривать как перспективные лазерные материалы работающие в ближней ИК области 1.5-1.6 мкм. Результаты спектроскопических исследований позволяют сделать вывод о перспективности применения монокристаллических образцов лантан-магниевого пентабората в качестве эффективного люминофора для использования в светодиодной оптике с УФ возбуждением.

Кроме того, изучены условия кристаллизации $RGa_3(BO_3)_4$ ($R=Y, Pr, Yb$), как альтернатива широко известному классу редкоземельно – алюминиевых боратов $RA_3(BO_3)_4$, уточнены фазовые соотношения в системах с различными растворителями, экспериментально обоснована возможность выращивания монокристаллов $YGa_3(BO_3)_4$. Основываясь на полученных данных, проведены предварительные эксперименты по выращиванию этих кристаллов на затравках из высокотемпературного раствора-расплава и определены спектрально-люминесцентные и генерационные свойства монокристаллов $(Yb,Er):YGa_3(BO_3)_4$ в спектральных областях 1.5-1.6 и 1.0-1.1 мкм. Соединения $RGa_3(BO_3)_4$ также могут быть применены как перспективные люминофоры для создания мощных излучателей видимого диапазона с УФ возбуждением.

Методы исследования

Рентгенофазовый анализ выполнен с использованием порошкового дифрактометра Rigaku MiniFlex300. Параметры элементарных ячеек определялись на монокристалльном дифрактометре Xcalibur S с CCD-детектором. Для количественного химического анализа (EMPA) использовался волновой анализатор Jeol JSM-6480LV, оснащенный энергодисперсионным анализатором INCA Energy-350 и волновым дифракционным спектрометром INCA Wave-500 и электронный микроскоп LEO 1420VP. Абсорбционные свойства изучались при комнатной температуре на двулучевом спектрофотометре Varian CARY 5000 в спектральных областях 850-1050 и 1400-1600 нм. Излучение люминесценции выделялось при помощи монохроматора МДР-12, регистрировалось фотоприемником на основе InGaAs-фотодиода (Hamamatsu Photonics G5851) и цифровым осциллографом Tektronix TDS3052C с полосой пропускания 500 МГц. Спектры фотолюминесценции и возбуждения измерены на спектрометре Cary Eclipse при комнатной температуре. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) и термогравиметрический анализ (ТГА) выполнялись на термоанализаторе STA 449 F5 Jupiter.

Защищаемые положения

1. Использование растворителя на основе тримоллибдата калия обеспечивает воспроизводимое получение монокристаллов $RMgB_5O_{10}$ ($R = La-Tm, Y$) в интервале температур 800–1000°C при концентрациях кристаллообразующего компонента в исходной шихте в диапазоне 20 - 55 мас. % (в зависимости от типа R).
2. Определение закономерностей вхождения примесей Er и Yb в кристаллах и спектроскопические исследования позволяют определить алгоритм выращивания монокристаллов $(Er, Yb):RMgB_5O_{10}$ ($R = Y, Gd, La$) для последующего применения в лазерных устройствах. Фотолюминесценция монокристаллов $Tb:LaMgB_5O_{10}$ максимальна при концентрации 40-50% иона Tb^{3+} и наблюдается на длине волны 541 нм, а для $Eu:LaMgB_5O_{10}$ максимальна при концентрации 30-40% иона Eu^{3+} на длине волны 610 нм.
3. Применение комплексного растворителя $Bi_2O_3-B_2O_3-R_2O_3-Ga_2O_3$ позволяет воспроизводимо выращивать кристаллы $RGa_3(BO_3)_4$ ($R = Pr, Yb, Y$) в интервале температур 900–1000°C.
4. Фотолюминесценция монокристаллов $Tb:GdGa_3(BO_3)_4$ максимальна при концентрации 50% иона Tb^{3+} на длине волны 541 нм, а для $Eu:GdGa_3(BO_3)_4$ максимальна при концентрации 20% иона Eu^{3+} на длине волны 610 нм. Кинетика люминесценции для ионов Er^{3+} в кристаллах $Er, Yb:YGa_3(BO_3)_4$ и $Er, Yb:GdGa_3(BO_3)_4$ позволяет в перспективе применять их в оптических устройствах ближнего ИК диапазона.

Достоверность результатов работы

Проведено свыше 300 экспериментов по синтезу и кристаллизации, продолжительность каждого от нескольких часов до 30 суток в зависимости от специфики исследуемой системы и требований к конечному материалу. Использовались современные приемы характеристики кристаллических фаз, такие как оптическая и электронная микроскопия, рентгенофазовый, микронзондовый анализ, дифференциальный термический анализ, спектроскопические исследования. Предлагаемые методы и подходы по техническому обеспечению соответствуют современному мировому уровню экспериментальных исследований вещества.

Личный вклад соискателя

В диссертации представлены результаты работы по выращиванию кристаллов, выполненные автором совместно с коллегами в Лаборатории кристаллографии и роста кристаллов им. Н.И. Леонюка. Остальные результаты получены на базе различного оборудования, имеющегося в распоряжении Геологического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Автор лично участвовал в расчете оптимальных температурно-концентрационных условий экспериментов, подготовке шихты, экспериментальной работе и анализе полученных данных. Часть спектроскопических исследований выращенных кристаллов проведена соискателем на химическом факультете МГУ им. М.В. Ломоносова и в Институте спектроскопии РАН (Троицк). Некоторое количество исследований, связанных с электронной микроскопией и микрорентгеноспектральным анализом выполнено на оборудовании Института комплексного освоения недр им. академика Н.В. Мельникова РАН. Ряд данных по характеристике оптических и генерационных свойств кристаллов получено в сотрудничестве с Научно-исследовательским институтом оптических материалов и технологий, и Кафедрой лазерной техники и технологии БНТУ, Минск, Беларусь.

Апробация работы

По теме диссертации совместно с соавторами опубликовано 12 полноформатных статей: Неорганические материалы – 3, Crystal Engineering Communications – 2, и по одной публикации в следующих журналах: Crystal Growth and Design, INORGANICS, Materials, Crystals, Journal of Crystal Growth, Журнал прикладной спектроскопии, Приборы и методы измерений.

Материалы работы были представлены на национальных и международных конференциях:

XIII Всероссийская конференция с международным участием "Химия твердого тела и функциональные материалы" - С.-Петербург 2024;

XXX Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов 2023" - Москва 2023;

Кристаллохимические аспекты создания новых материалов: теория и практика - Москва 2021;

X Национальная кристаллохимическая конференция - Приэльбрусье 2021;

XXVII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов 2020"- Москва 2020;

19th International Conference on Laser Optics "ICLO 2020" Санкт-Петербург 2020.

Объем и структура работы

Работа состоит из введения, 4 глав, заключения и списка литературы (100 наименований). Общий объем - 115 страниц, включая 65 рисунков и 11 таблиц.

Диссертационная работа выполнена на кафедре кристаллографии и кристаллохимии геологического факультета МГУ.

Содержание работы

Во **введении** обосновывается актуальность исследований, проводимых в рамках диссертационной работы, сформулирована цель и основные задачи исследования, излагается научная новизна и практическая значимость представляемой работы, сформулированы защищаемые положения, выносимые на защиту.

ГЛАВА 1. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ БОРАТЫ С ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)

В первой главе приведены общие сведения по кристаллохимии и минералогии бора и классификация боратов, а также о структурных особенностях природных аналогов исследуемых боратов. Приведены литературные данные о исследовании свойств редкоземельных пента- и ортоборатов.

Структура RMb_5O_{10} (R - Y, La-Er; M – Mg, Co, Ni, Cu, Cd) относится к моноклинной сингонии с пространственной группой $P2_1/c$ (рис. 1а). В структуре можно выделить слои из тетраэдров и треугольников бора, между слоями находятся атомы редкоземельных элементов и магния. Минерал гадолинит $(Ce,La,Nd,Y)_2FeBe_2Si_2O_{10}$ (рис. 1б) топологически схож с пентаборатом, однако слои бор-кислородные в гадолините одинарные, а в RMb_5O_{10} они двойные. В слоях можно выделить кольца из полиэдров бора, соединенные по двум тетраэдрам (рис. 2а). В слоях гадолинита также есть кольца из тетраэдров кремния и бериллия, которые соединяются аналогичным способом. (рис. 2б).

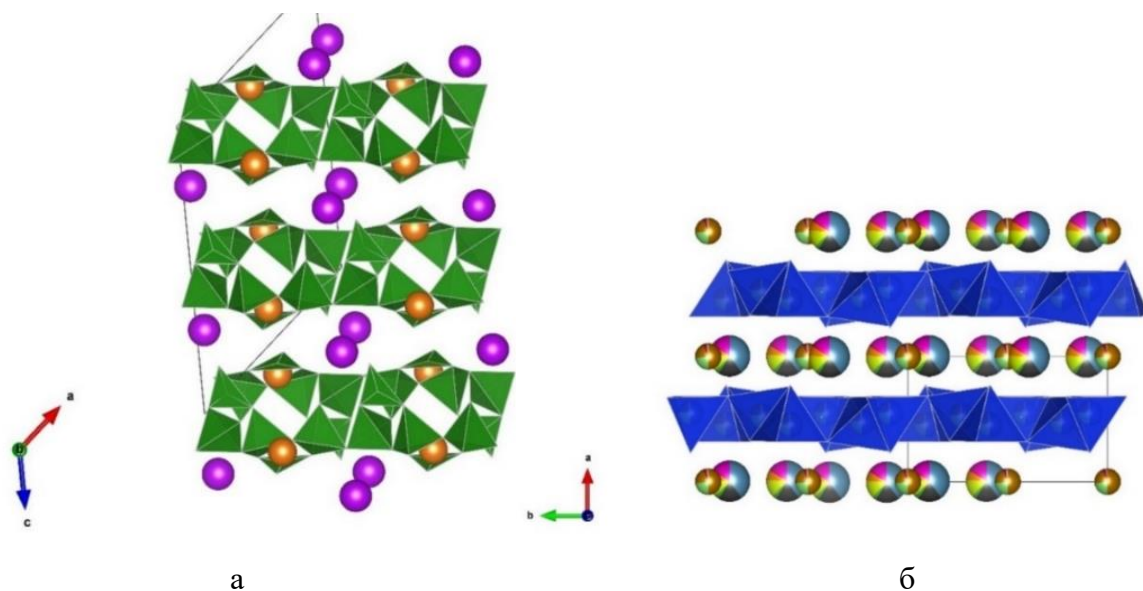


Рис. 1. а – структура RMb_5O_{10} , б – структура минерала гадолинит $(Ce,La,Nd,Y)_2FeBe_2Si_2O_{10}$ и его синтетического аналога RMb_5O_{10} . (пр. гр. – $P2_1/c$)

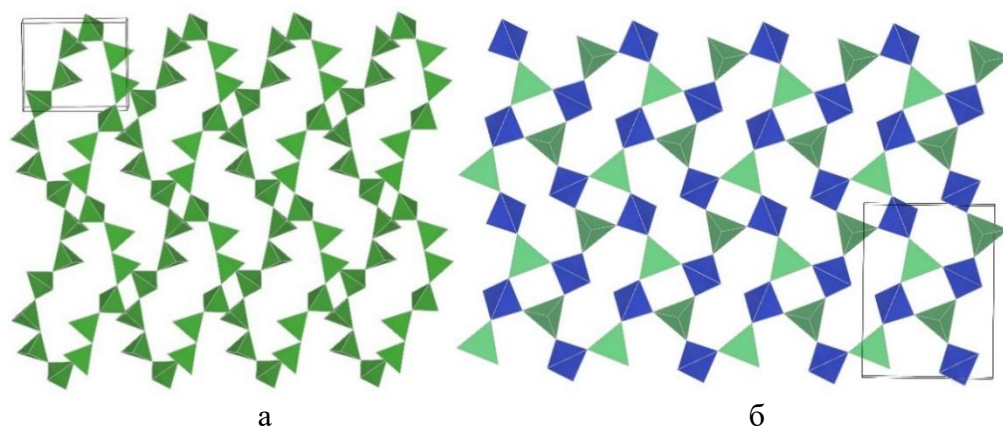


Рис. 2. а – мотивы колец в слое структуры RMb_5O_{10} , б – мотивы колец в слое структуры минерала гадолинит $(Ce,La,Nd,Y)_2FeBe_2Si_2O_{10}$.

Пентаборатный блок RMb_5O_{10} состоит из трех тетраэдров и двух треугольников (рис. 3а). Похожий пентаборатный блок встречается в минерале улексите $NaCa[B_5O_6(OH)_6] \cdot 5H_2O$, однако эти блоки в структуре изолированы (рис.3б) в отличие от блоков в пентаборате магния, конденсированных в слое.

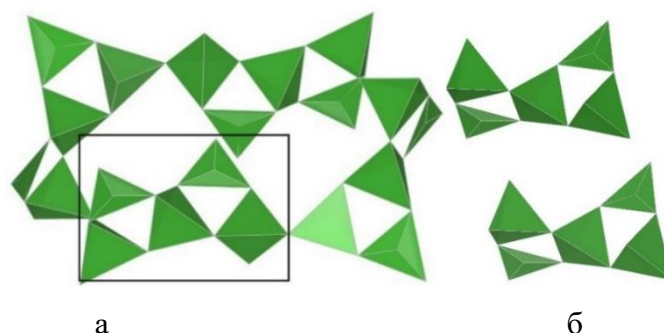


Рис. 3. Пентаборатные блоки: а — RMb_5O_{10} ; б – минерал улексит $NaCaB_5O_6(OH)_6 \cdot 5H_2O$

Структура ортобората $RGa_3(BO_3)_4$, относится к пространственной группе $R32$ и изоструктурна минералу хантиту (рис. 4). Широкий изоморфизм в позиции R позволяет получать кристаллические материалы с уникальными характеристиками.

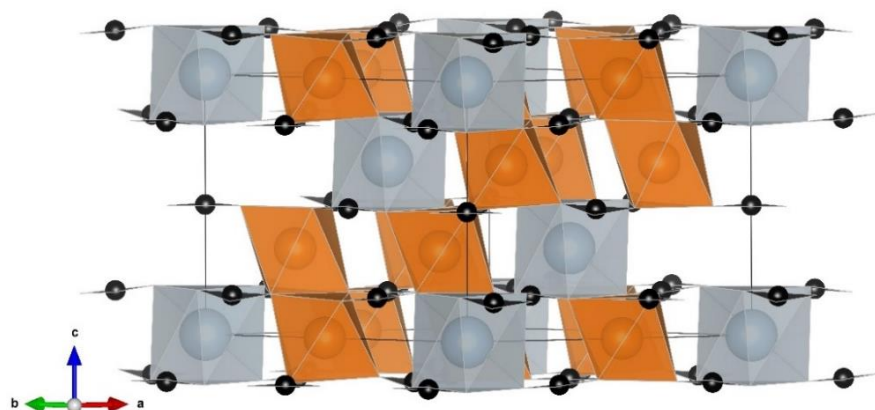


Рис. 4. Структура минерала хантит $CaMg_3(CO_3)_4$ и его синтетического аналога $RGa_3(BO_3)_4$. (пр.гр. – $R32$)

В главе 1 более подробно рассмотрены структурные особенности упомянутых минералов, и их синтетических аналогов, основные методики получения монокристаллов и

особенности фазообразования в боратных системах, показаны особенности свойств синтетических боратов этих семейств.

ГЛАВА 2. ТЕХНИКА И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Во второй главе представлено использовавшееся оборудование, методики и условия ростовых экспериментов, а также описаны методы изучения состава, структуры и свойств полученных материалов.

Исходными веществами для выращивания монокристаллов $RMgB_5O_{10}$ и $RGa_3(BO_3)_4$ служили оксиды R_2O_3 ($R - Y, La-Lu$), Ga_2O_3 , MgO , B_2O_3 а также H_2MoO_4 , K_2MoO_4 и Bi_2O_3 . Тримолибдат калия $K_2Mo_3O_{10}$ предварительно синтезировался при $650^\circ C$ из молибдата калия и молибденовой кислоты.

Синтез поликристаллических образцов и выращивание кристаллов проводились в вертикальных печах сопротивления с фехрелевым нагревателем мощностью 3 квт. Максимально допустимая температура в рабочей зоне печи при длительной эксплуатации - $1250^\circ C$. Контроль температуры осуществлялся с помощью прецизионного терморегулятора Протерм-100 с комплектом Pt/Rh-Pt-термопар (градуировка ПП10).

Твердофазный синтез применяется для поисковых работ при синтезе поликристаллических образцов. Применялась предварительная прессовка порошкообразных образцов в таблетки диаметром 15 мм с усилием до 5 тс. Этот метод позволяет получить соединения заданного состава в виде практически монофазных образцов и может быть использован для дальнейшего синтеза монокристаллов раствор-расплавным методом.

Также при поисковых работах применялся метод спонтанной кристаллизации в платиновых тиглях емкостью 20 мл.

Монокристаллы для оптических приложений выращивались из высокотемпературного раствора-расплава методом SGDS (solution growth on dipped seeds) в платиновых тиглях емкостью 250 мл с использованием двух типов затравок - небольших, или "точечных", размером от $0.2 \times 0.2 \times 0.4$ до $0.5 \times 0.5 \times 1.5$ мм, и "объемных", более крупных - для определения температуры насыщения раствора-расплава.

ГЛАВА 3. РАСТВОР-РАСПЛАВНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ И ХАРАКТЕРИСТИКА $RMgB_5O_{10}$

3.1. Спонтанная кристаллизация $RMgB_5O_{10}$ ($R - La-Tm, Y$)

Поисковые исследования по выращиванию кристаллов проводились методом спонтанной кристаллизации в интервале температур $800-1000^\circ C$ с использованием растворителя $K_2Mo_3O_{10}$ (Рис. 5). Шихта состояла из кристаллизующей фазы и растворителя в различных соотношениях. Её загружали в платиновый тигель, помещали в печь, нагревали до $900^\circ C$ и выдерживали в течение 24 ч до полной гомогенизации расплава. Затем тигель охлаждали до $800^\circ C$ со скоростью $1^\circ C/ч$, далее со скоростью $10^\circ C/ч$ до $300^\circ C$. В случае с $TmMgB_5O_{10}$ в качестве кристаллообразующего компонента был взят предварительно синтезированный твердофазным методом $TmMgB_5O_{10}$.

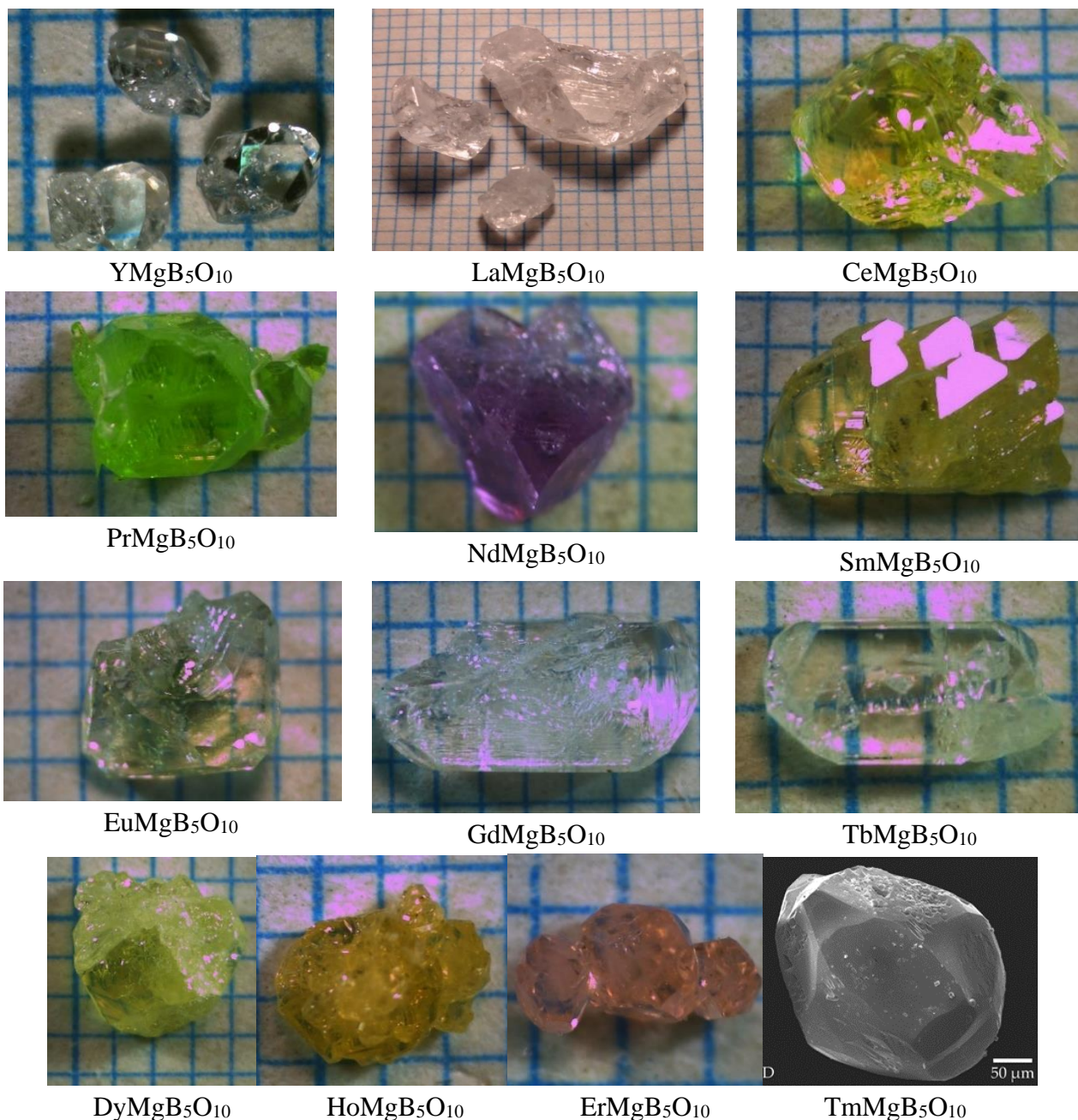


Рис. 5. Кристаллы $\text{RMgB}_5\text{O}_{10}$, выращенные методом спонтанной кристаллизации (масштабная сетка - 1 мм)

Полученные рефлексы для $\text{RMgB}_5\text{O}_{10}$ (R – La-Tm, Y) совпадали со спектрами из базы данных и могут быть проиндексированы на основе моноклинной элементарной ячейки с пространственной группой $P2_1/c$ (на примере для $\text{YMgB}_5\text{O}_{10}$ см. рис. 6). Наблюдается небольшое смещение пиков относительно образцового спектра, однако в целом картина неизменна для всего семейства $\text{RMgB}_5\text{O}_{10}$.

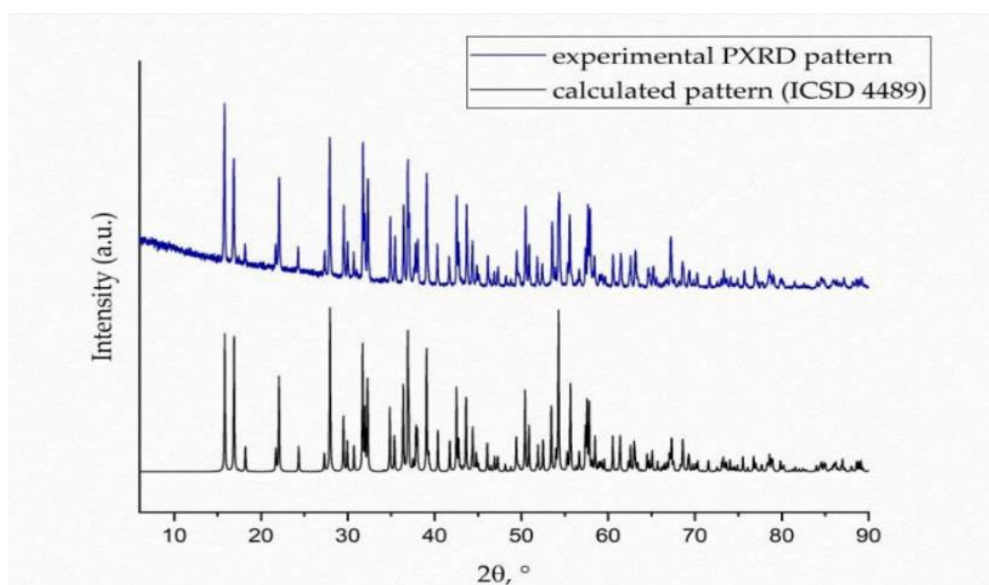


Рис. 6. Рентгеновский спектр $YMgB_5O_{10}$.

3.2. Выращивание и свойства $(Er, Yb):RMgB_5O_{10}$ ($R = Y, Gd, La$)

Кристаллы $RMgB_5O_{10}$ выращивались в температурном интервале 800-1000°C при использовании в качестве растворителя $K_2Mo_3O_{10}$. Для оптимизации условий роста кристаллов экспериментально определялось необходимое соотношение кристаллизующего вещества и растворителя в расплаве. Оптимальное соотношение растворитель/борат для кристаллов $YMgB_5O_{10}$ составило от 80/20 до 83/17 мас.%, для $GdMgB_5O_{10}$ 75/25 – 73/27 мас.%, для $LaMgB_5O_{10}$ 45/55 мас.% (рис. 7).

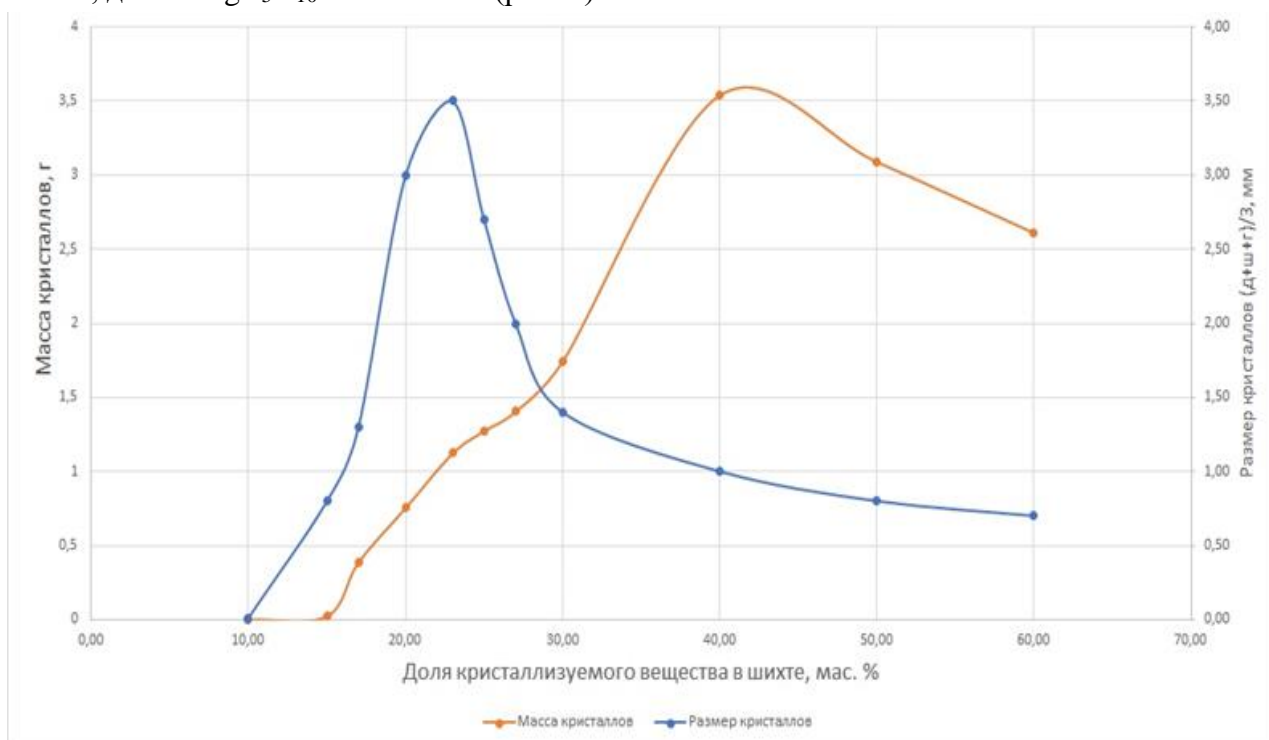


Рис. 7а. Зависимость размера спонтанных кристаллов и общей массы полученных кристаллов от концентрации $YMgB_5O_{10}$ в расплаве $K_2Mo_3O_{10}$.

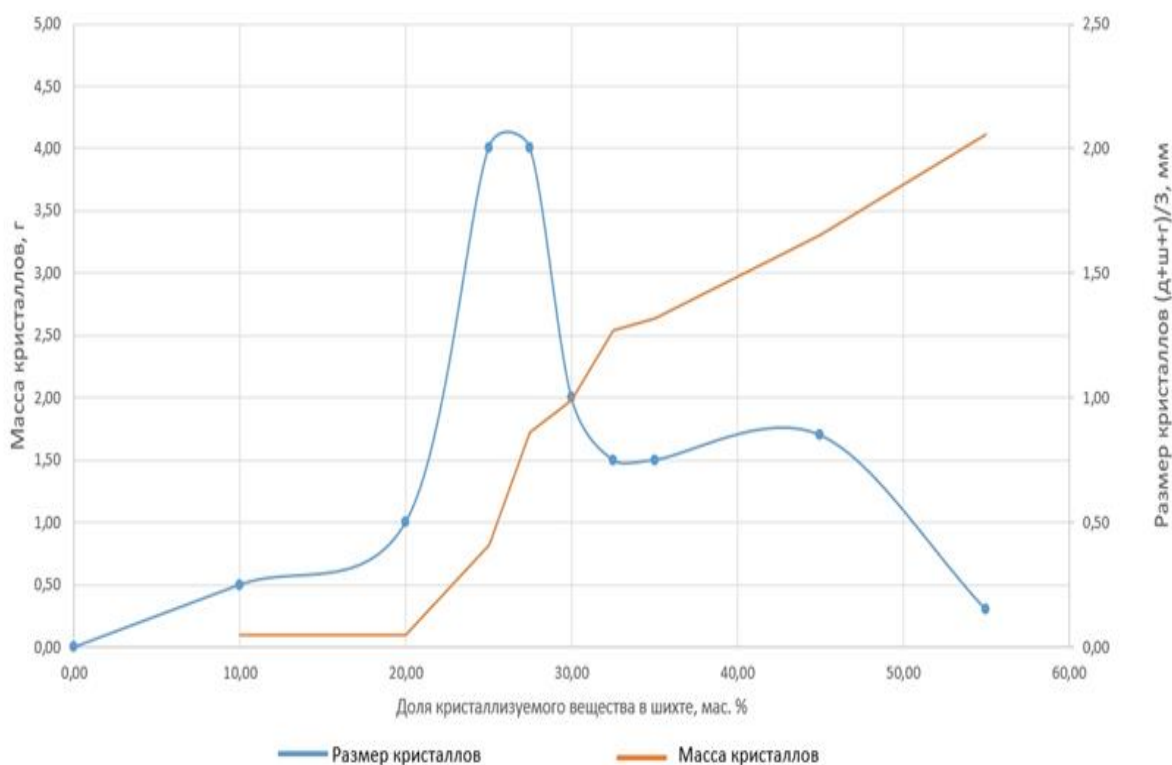


Рис. 76. Зависимость размера спонтанных кристаллов и общей массы полученных кристаллов от концентрации $GdMgB_5O_{10}$ в расплаве $K_2Mo_3O_{10}$.

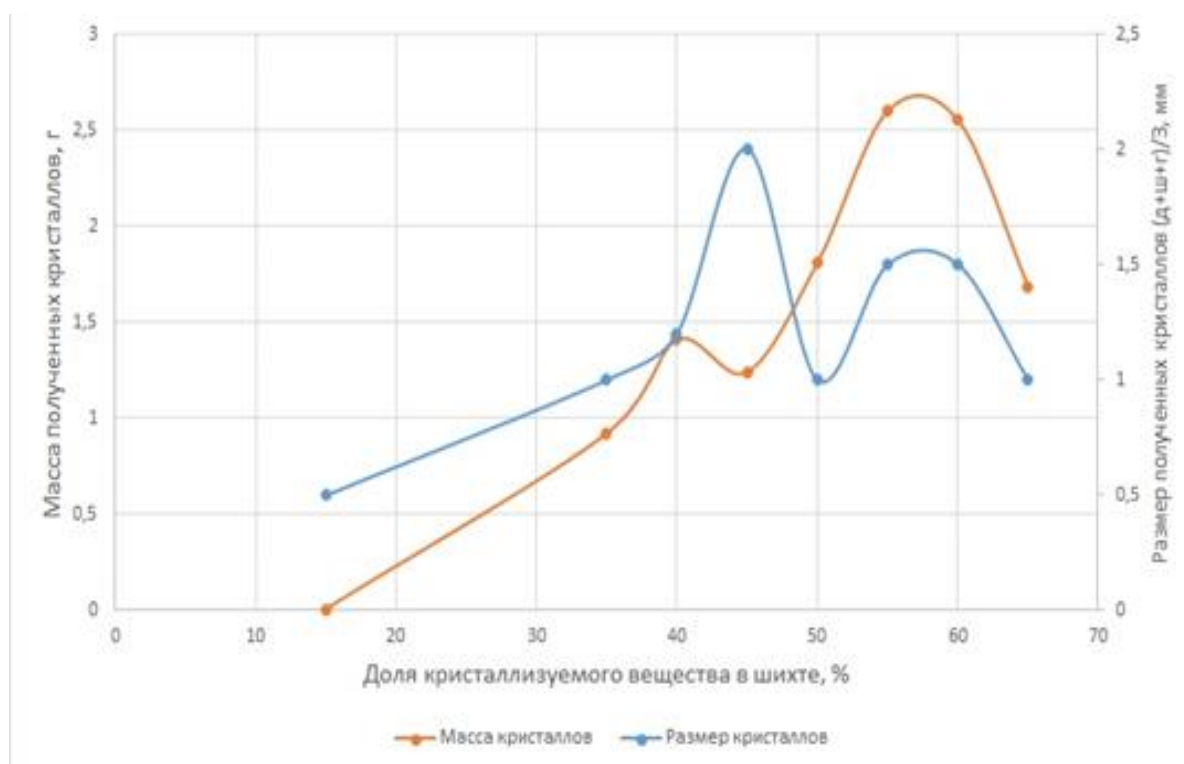


Рис. 77. Зависимость размера спонтанных кристаллов и общей массы полученных кристаллов от концентрации $LaMgB_5O_{10}$ в расплаве $K_2Mo_3O_{10}$.

Некоторые из выращенных кристаллов представлены на рисунке 8.

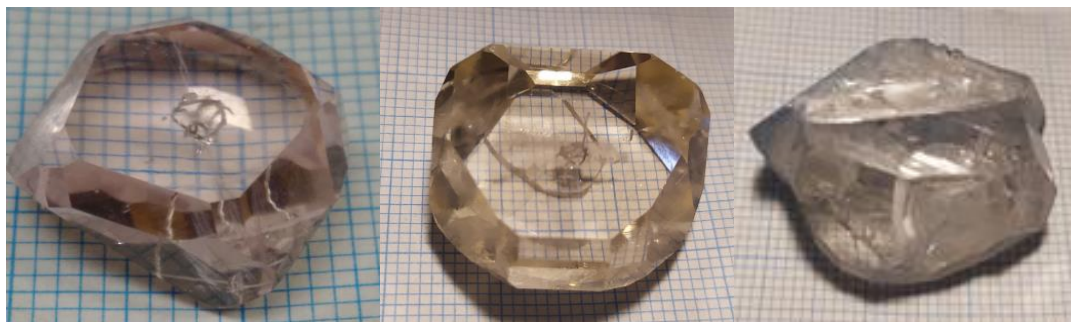


Рис. 8. Монокристаллы $Y_{0.87}Yb_{0.11}Er_{0.02}MgB_5O_{10}$, $Gd_{0.87}Yb_{0.11}Er_{0.02}MgB_5O_{10}$ и $La_{0.87}Yb_{0.11}Er_{0.02}MgB_5O_{10}$ соответственно, масштабная сетка 1 мм.

На основе одного из наиболее совершенных монокристаллов с наиболее развитыми простыми формами (рис. 9а), была построена модель реального кристалла, по которой методом развития зон удалось проиндентифицировать грани (рис. 9б.). В дальнейшем по этой модели происходила идентификация других монокристаллов, что позволяло в дальнейшем быстро ориентировать кристаллы для последующей механической обработки при изготовлении активных элементов для лазерной оптики.

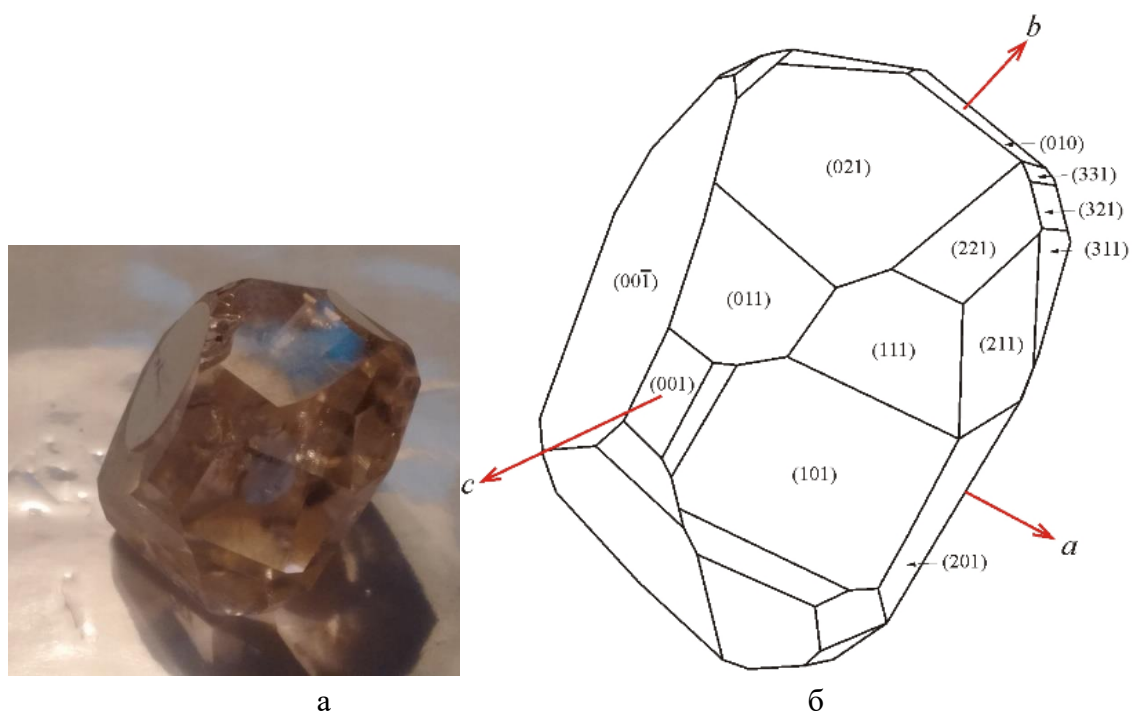


Рис. 9. а – кристалл $YmgB_5O_{10}$; б – схематическое изображение кристалла $YMgB_5O_{10}$ с индексами граней и направлениями кристаллографических осей.

Результаты измерений кинетики затухания люминесценции в области 1.5 мкм в кристаллах $(Er,Yb):RMgB_5O_{10}$, ($R - La, Gd, Y$) показаны на рисунке 10. Для всех исследуемых кристаллов характерно моноэкспоненциальное затухание люминесценции. Так же были определены времена жизни уровня $^4I_{13/2}$ ионов Er^{3+} и составили 390 ± 20 мкс для кристаллов $(Er,Yb):YMgB_5O_{10}$, 430 ± 20 мкс для $(Er,Yb):GdMgB_5O_{10}$ и 540 ± 30 мкс для $(Er,Yb):LaMgB_5O_{10}$ (рис. 10).

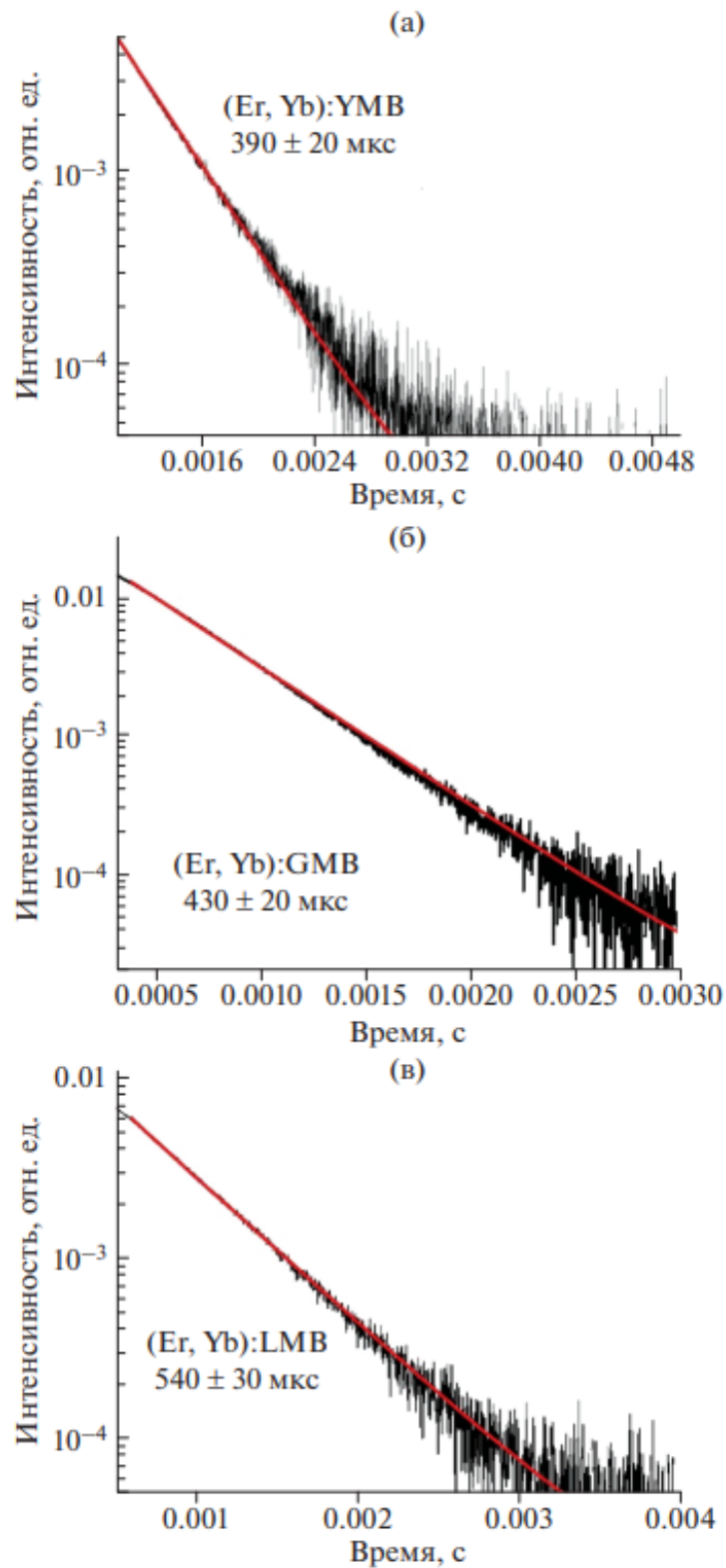


Рис. 10. Кинетики затухания люминесценции с уровня ${}^4I_{13/2}$ ионов Er^{3+} : а – $(\text{Er}, \text{Yb}):\text{YMgB}_5\text{O}_{10}$; б – $(\text{Er}, \text{Yb}):\text{GdMgB}_5\text{O}_{10}$; в – $(\text{Er}, \text{Yb}):\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$.

Спектры поглощения были зарегистрированы в спектральных областях 850–1050 нм (переход ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ ионов иттербия и переход ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ ионов эрбия) и 1400–1600 нм (переход ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ ионов эрбия). Две интенсивные узкие полосы наблюдаются на пиках

с длинами волн 937 и 975 нм в области 1 мкм (рис. 11а). Набор узких полос можно отметить и в спектре поглощения в области 1.5 мкм (рис. 11б).

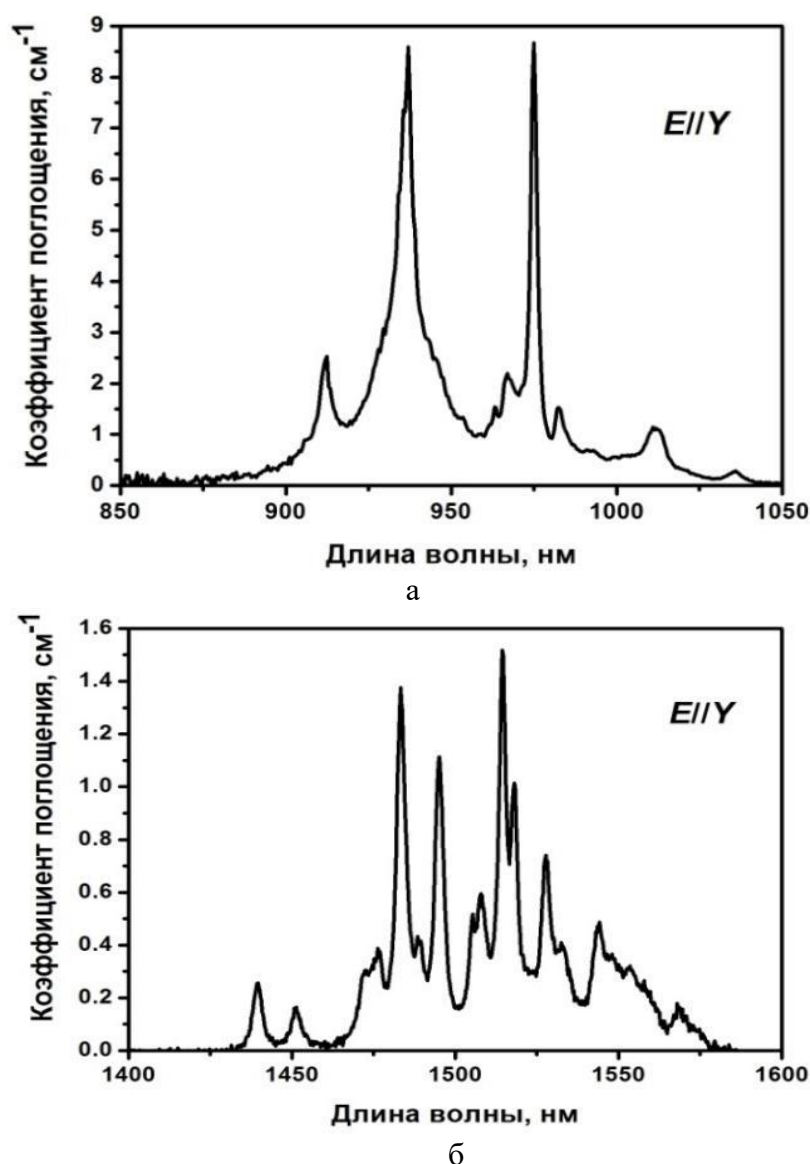


Рис. 11. Спектры поглощения $(Er,Yb):YMgB_5O_{10}$ в спектральных областях: а - 850-1050 нм; б - 1400-1600 нм.

Данные по термической устойчивости $RMgB_5O_{10}$ ($R - La-Tm, Y$) были получены методами термогравиметрического анализа и дифференциально-сканирующей калориметрии в диапазоне температур 50-1200°C (рис. 12). На кривых ДСК (рис. 12) можно отметить эндотермические пики при ~1083 и 1046°C, соответствующие разложению кристаллов $LaMgB_5O_{10}$ и $ErMgB_5O_{10}$ (нет термических эффектов при охлаждении). Температуры разложения остальных членов семейства $RMgB_5O_{10}$ находится в пределах указанных значений. Анализ продуктов разложения методом рентгеновской дифракции выявил наличие RVO_3 и $Mg_2B_2O_5$. Так же в продуктах разложения частично присутствует застеклованный B_2O_3 , склонный к возгонке при высоких температурах, что косвенно подтверждается частичной потерей массы образцов при нагреве.

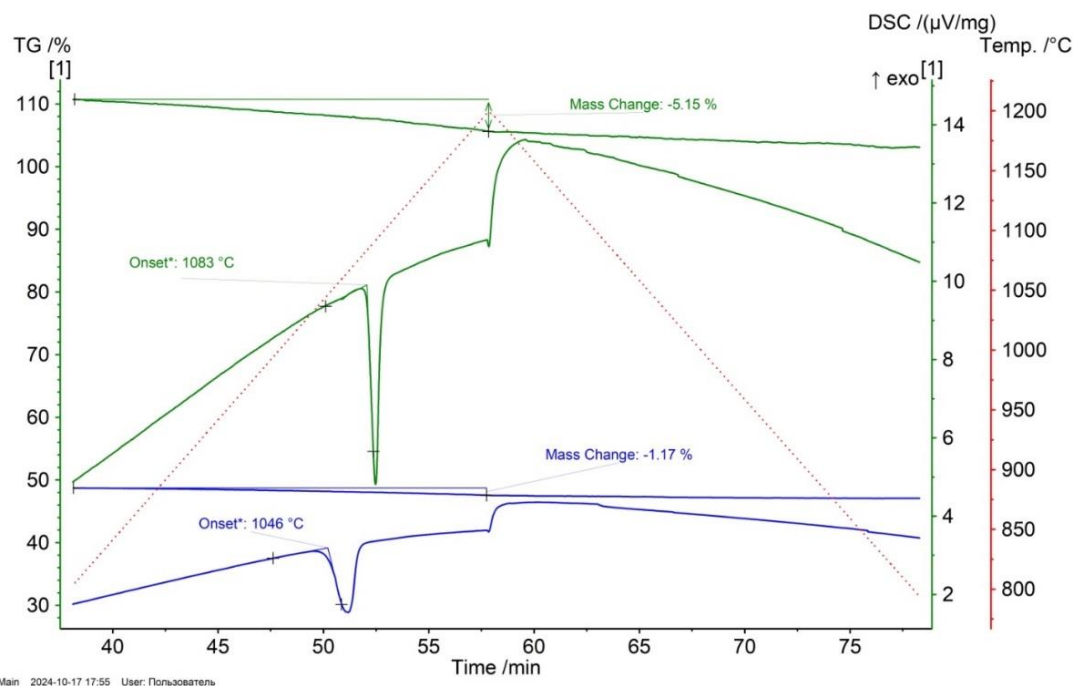


Рис. 12. Кривые ТГ-ДСК для $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$ (зеленые кривые) и для $\text{ErMgB}_5\text{O}_{10}$ (синие кривые) в диапазоне температур 50-1200°C.

3.3. Выращивание и свойства кристаллов (Eu,Tb): $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$

Монокристаллы состава $\text{La}_{1-x-y}\text{Eu}_x\text{Tb}_y\text{MgB}_5\text{O}_{10}$, для исследования люминесцентных свойств редкоземельно-магниевого пентабората, были выращены методом спонтанной кристаллизации по технологии, описанной выше (рис. 13).

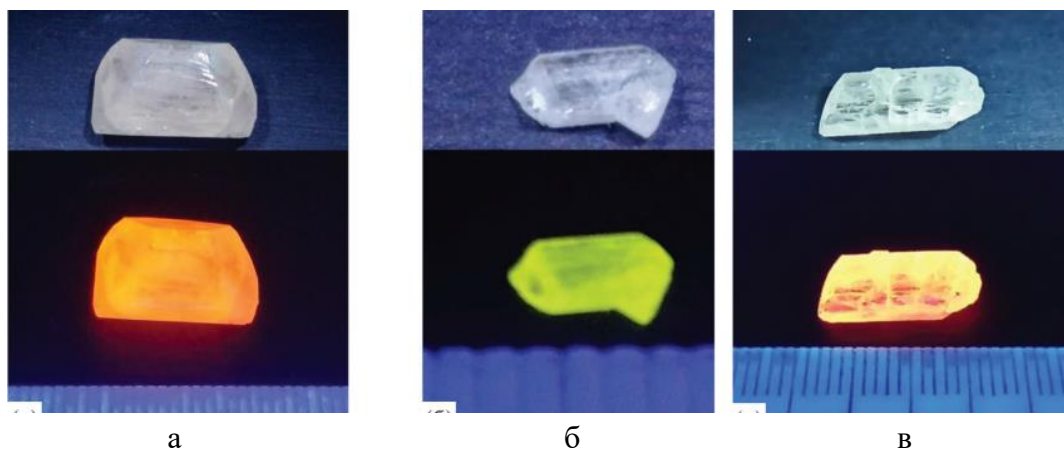


Рис. 13. Монокристаллы лантан-магниевого пентабората при дневном освещении (верхний ряд) и при УФ облучении (365 нм): а – $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{MgB}_5\text{O}_{10}$, б – $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{MgB}_5\text{O}_{10}$, в – $\text{La}_{1-x-y}\text{Eu}_x\text{Tb}_y\text{MgB}_5\text{O}_{10}$.

На рис. 14 представлены спектры возбуждения (а) и излучения (б) фотолюминесценции монокристалла (Eu,Tb): $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$. На спектрах излучения наблюдаются линии, характерные для указанных ионов, но при различных длинах волн возбуждения наблюдается изменение интенсивности переходов для излучения Tb^{3+} . При селективном возбуждении Tb^{3+} на 370 нм в спектре присутствуют переходы $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$ в области 480–500 нм и $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ при 530–555 нм. Полосы на термы $^7\text{F}_4$ и $^7\text{F}_3$ неразличимы из-за суперпозиции с полосами излучения $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ и $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ Eu^{3+} соответственно. При

этом интенсивность переходов Eu^{3+} при $\lambda_{\text{возб}} = 370$ нм выше по сравнению с возбуждением при 395 нм, что говорит о переносе энергии $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$. При возбуждении на 250 нм интенсивность переходов ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ионов Tb^{3+} заметно снижается, а при 395 нм данные переходы полностью отсутствуют.

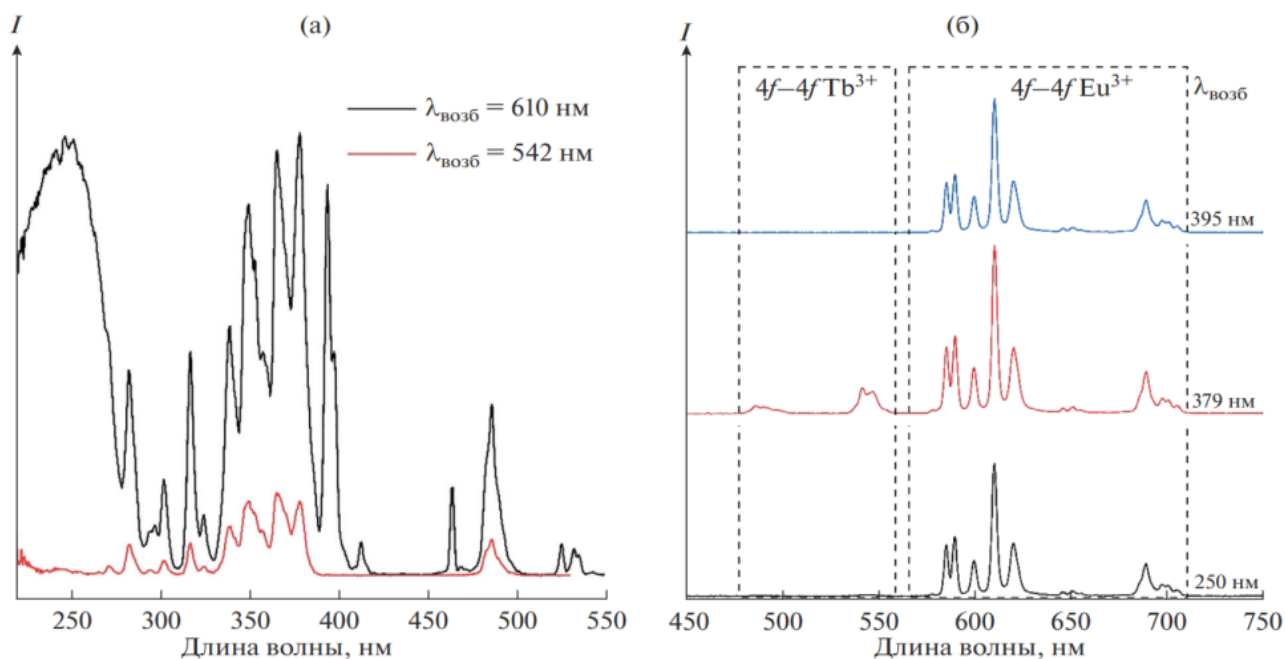


Рис. 14. а - спектры возбуждения; б - спектры излучения для монокристалла $(\text{Eu},\text{Tb}):\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$.

Для демонстрации практического применения монокристаллов $(\text{Eu},\text{Tb}):\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$ на их основе были изготовлены макеты излучателей, содержащие промышленный полупроводниковый источник УФ-излучения, на который была установлена монокристаллическая пластинка с фактическими составами $\text{La}_{0.58}\text{Eu}_{0.42}\text{MgB}_5\text{O}_{10}$, $\text{La}_{0.29}\text{Tb}_{0.71}\text{MgB}_5\text{O}_{10}$, $\text{La}_{0.19}\text{Eu}_{0.04}\text{Tb}_{0.77}\text{MgB}_5\text{O}_{10}$ (рис. 15).



Рис. 15. Макеты излучателей, созданных с применением промышленных УФ-LED-источников и кристаллов: 1 - $\text{La}_{0.58}\text{Eu}_{0.42}\text{MgB}_5\text{O}_{10}$; 2- $\text{La}_{0.29}\text{Tb}_{0.71}\text{MgB}_5\text{O}_{10}$; 3 - $\text{La}_{0.19}\text{Eu}_{0.04}\text{Tb}_{0.77}\text{MgB}_5\text{O}_{10}$.

ГЛАВА 4. РАСТВОР-РАСПЛАВНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ И ХАРАКТЕРИСТИКА $RGa_3(BO_3)_4$

4.1. Спонтанная кристаллизация $RGa_3(BO_3)_4$ ($R - Pr-Yb, Y$)

Фазообразование в системе изучалось для расплавов с составом 38 мас.% $RGa_3(BO_3)_4$ –62 мас.% Bi_2O_3 – B_2O_3 – R_2O_3 – Ga_2O_3 ($R - Pr-Yb, Y$) в интервале температур 900–800°C. Первоначально исследовалась система, где в качестве редкоземельного катиона использовался иттрий ($YGa_3(BO_3)_4$ – Bi_2O_3 – B_2O_3 – Y_2O_3 – Ga_2O_3). Выбор сложного комплексного растворителя Bi_2O_3 – B_2O_3 – Y_2O_3 – Ga_2O_3 обусловлен особенностями фазообразования в данной системе и позволяет избежать сокристаллизации паразитных фаз, в данном случае YBO_3 и Ga_2O_3 . Концентрация Bi_2O_3 в системе оставалась постоянной и составляла 38 мас.% от общей массы, а изменялось только соотношение оксидов редкоземельных элементов, галлия и бора (рис. 16). Концентрация оксидов B_2O_3 , Y_2O_3 и Ga_2O_3 на представленной диаграмме также указана в мас.%. В результате была определена область устойчивой кристаллизации $YGa_3(BO_3)_4$ (область I).

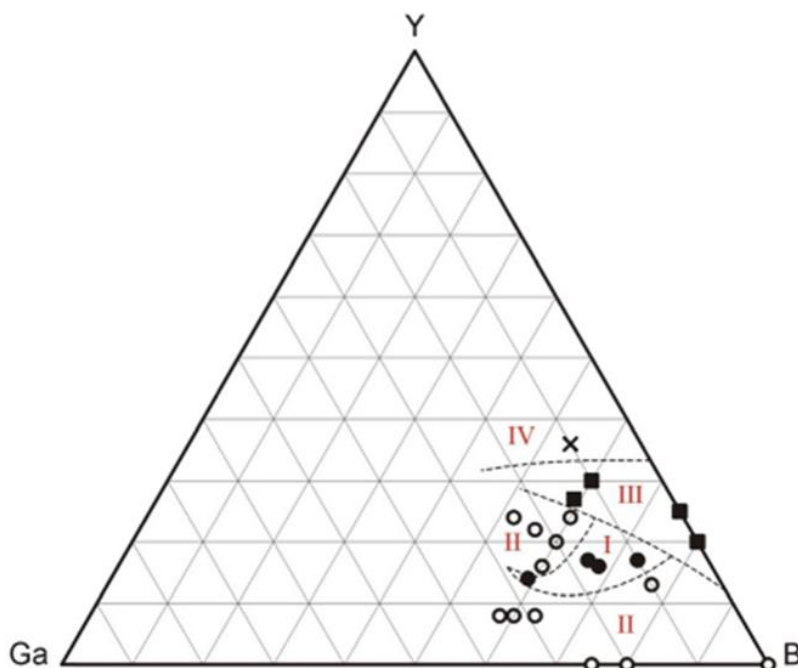
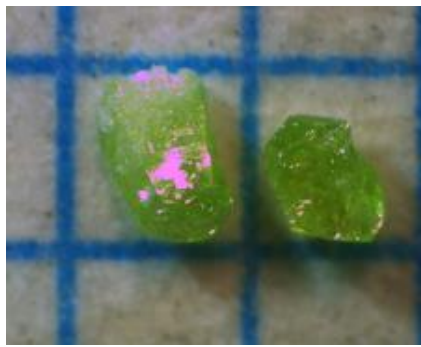


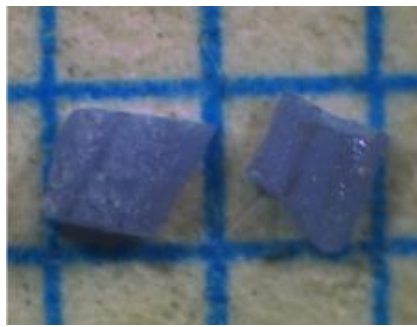
Рис. 16. Фазообразование в системе $YGa_3(BO_3)_4$ – Bi_2O_3 – B_2O_3 – Ga_2O_3 – R_2O_3 . ● – $YGa_3(BO_3)_4$; ○ – $YGa_3(BO_3)_4 + \beta$ - Ga_2O_3 ; ■ – YBO_3 ; x – плавления нет.

Относительная простота синтеза и стабильность результатов при раствор-расплавной кристаллизации $YGa_3(BO_3)_4$ позволили использовать комплексный растворитель состава Bi_2O_3 – B_2O_3 – Ga_2O_3 – Y_2O_3 для выращивания спонтанных кристаллов с другими р.з. элементами - $RGa_3(BO_3)_4$ ($R - Pr-Yb$). Все эксперименты проводились в условиях, аналогичных условиям спонтанной кристаллизации $YGa_3(BO_3)_4$ с составами, соответствующими области I фазовой диаграммы на рис. 16.

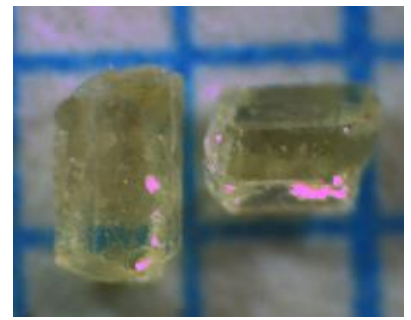
Выращенные по такой методике кристаллы $RGa_3(BO_3)_4$ ($R - Pr-Yb$) представлены на рисунке 17. В зависимости от типа катиона R кристаллы имеют различную окраску и прозрачность. Наилучшие результаты в этой системе получены для $GdGa_3(BO_3)_4$. Скорее всего, это определяется соотношением радиусов Gd и Ga для структурного типа хантита и оптимальным соотношением кристаллообразующих компонентов для гадолиний-галлиевого ортобората.



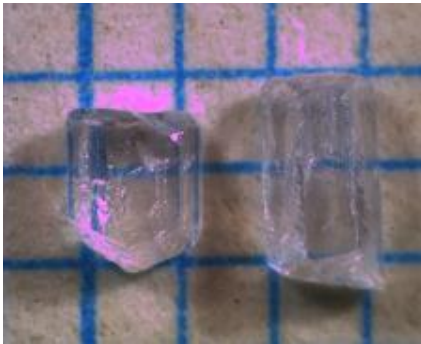
PrGa₃(BO₃)₄



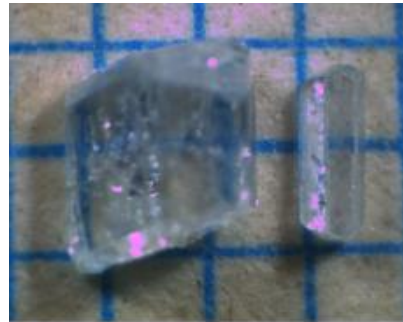
NdGa₃(BO₃)₄



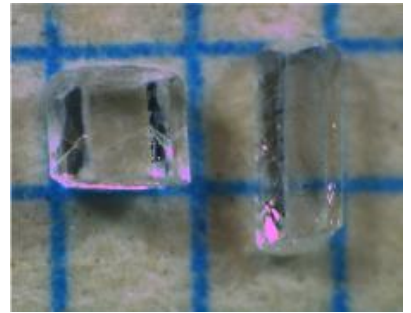
SmGa₃(BO₃)₄



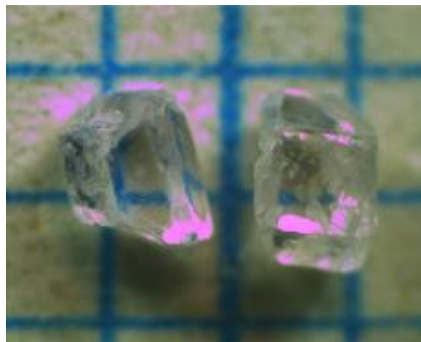
EuGa₃(BO₃)₄



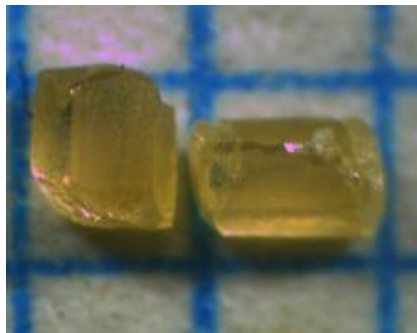
GdGa₃(BO₃)₄



TbGa₃(BO₃)₄



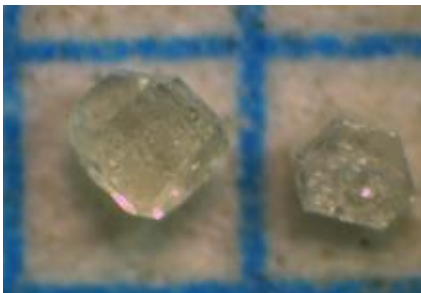
DyGa₃(BO₃)₄



HoGa₃(BO₃)₄



ErGa₃(BO₃)₄



TmGa₃(BO₃)₄



YbGa₃(BO₃)₄

Рис. 17. Спонтанные кристаллы $R\text{Ga}_3(\text{BO}_3)_4$ (масштабная сетка 1 мм).

Выращенные кристаллические фазы были идентифицированы с помощью рентгеновской порошковой дифракции как ромбоэдрические (пр. гр. $R\bar{3}2$) хантитоподобные фазы. Данные РФА для $R\text{Ga}_3(\text{BO}_3)_4$ сравнивали с моделью из cif-файла $\text{NdGa}_3(\text{BO}_3)_4$ (PCD# 1219315, рис. 18). Наличие примесных линий было приписано небольшому количеству $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ и $R\text{BO}_3$.

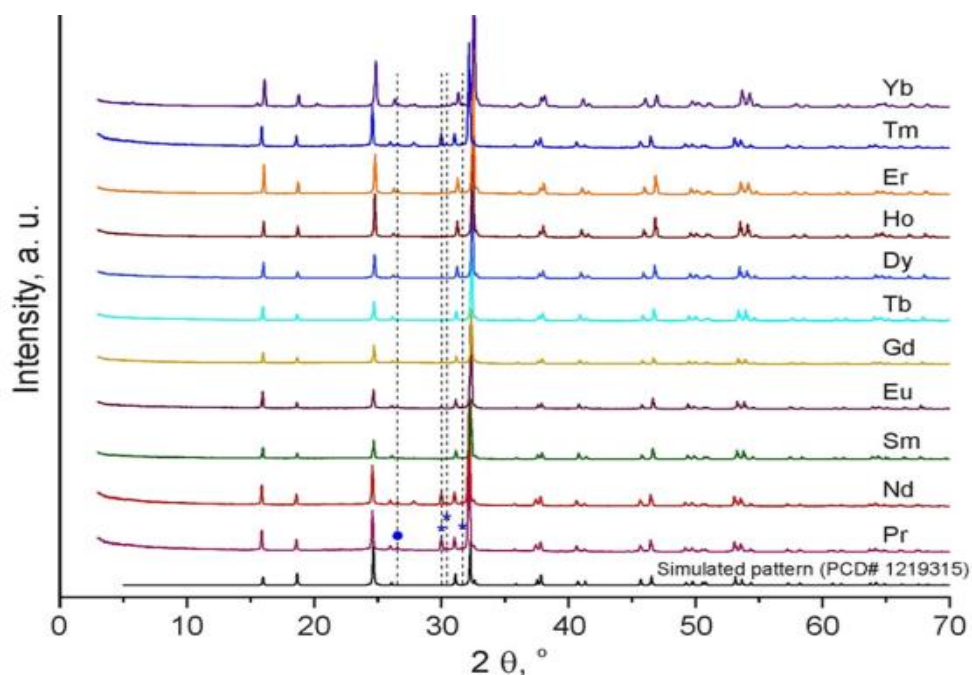


Рис. 18. Измеренные и смоделированные порошковые дифрактограммы $RGa_3(BO_3)_4$. Синий круг и звездочка обозначают пики фаз RBO_3 и $\beta\text{-Ga}_2O_3$ соответственно.

Из полученных данных термического анализа, температуры инконгруэнтного плавления образцов $RGa_3(BO_3)_4$ при переходе от самого крупного катиона ($PrGa_3(BO_3)_4$ с наименьшей температурой разложения) вначале монотонно увеличиваются и становятся максимальными для боратов $GdGa_3(BO_3)_4$ и $TbGa_3(BO_3)_4$, а затем, при дальнейшем уменьшении размера катиона, температурная устойчивость образцов вновь снижается (рис. 19).

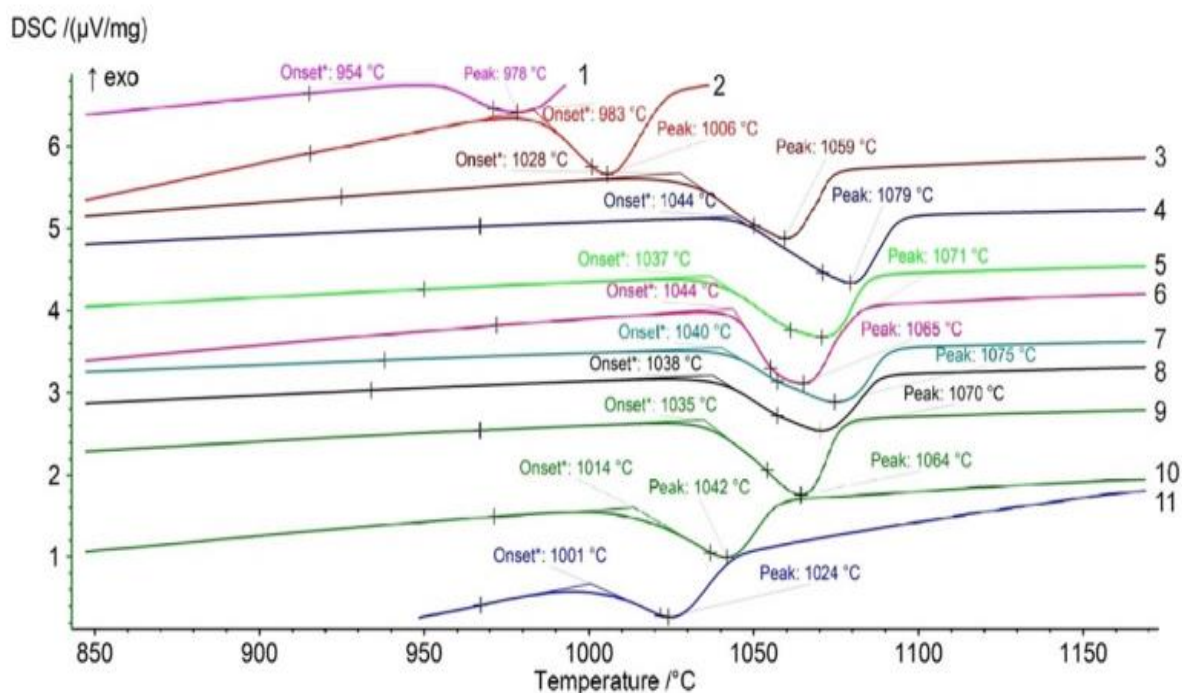


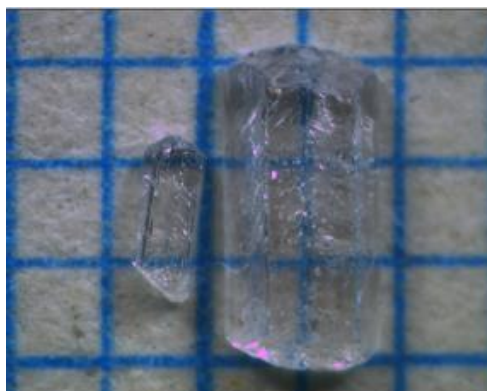
Рис. 19. Данные ДСК для кристаллов: 1 – $PrGa_3(BO_3)_4$; 2 – $NdGa_3(BO_3)_4$; 3 – $SmGa_3(BO_3)_4$; 4 – $EuGa_3(BO_3)_4$; 5 – $GdGa_3(BO_3)_4$; 6 – $TbGa_3(BO_3)_4$; 7 – $DyGa_3(BO_3)_4$; 8 – $HoGa_3(BO_3)_4$; 9 – $ErGa_3(BO_3)_4$; 10 – $TmGa_3(BO_3)_4$; 11 – $YbGa_3(BO_3)_4$.

4.2. Выращивание и свойства кристаллов $(Er, Yb):RGa_3(BO_3)_4$ ($R = Y, Gd$)

В экспериментах с использованием растворителя $Bi_2O_3-B_2O_3-Ga_2O_3-Y_2O_3$ выращены кристаллы $(Er, Yb):YGa_3(BO_3)_4$ и $(Er, Yb):GdGa_3(BO_3)_4$ (рис. 20).



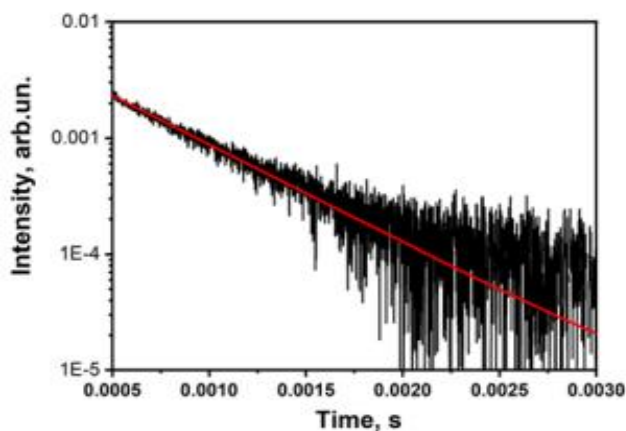
а



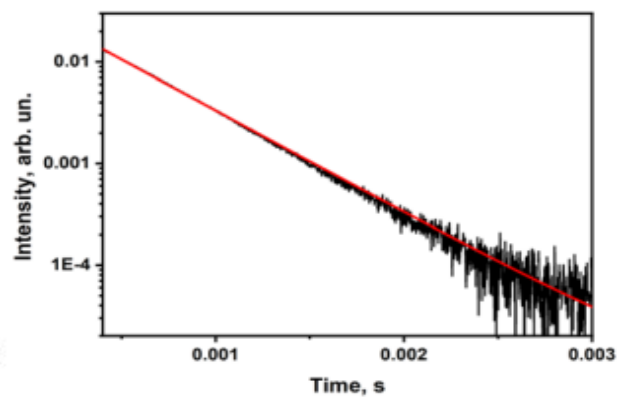
б

Рис. 20. Кристаллы $(Er, Yb):YGa_3(BO_3)_4$ (а) и $(Er, Yb):GdGa_3(BO_3)_4$ (б)

Спектроскопические исследования показали, что кривые затухания люминесценции 1,5 мкм (переход ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ионов Er^{3+}) были моноэкспоненциальными (рис. 21) для обоих кристаллов, а измеренные времена жизни люминесценции энергетического уровня ${}^4I_{13/2}$ Er^{3+} составили около 480 ± 20 мкс и 450 ± 20 мкс для кристаллов $(Er, Yb):YGa_3(BO_3)_4$ и $(Er, Yb):GdGa_3(BO_3)_4$ соответственно.



а



б

Рис. 21. Кинетика затухания люминесценции для $Er_{0.02}Yb_{0.08}Y_{0.89}Ga_3(BO_3)_4$ (а) и $Er_{0.06}Yb_{0.16}Gd_{0.78}Ga_3(BO_3)_4$ (б).

4.3 Выращивание и свойства кристаллов (Eu,Tb):GdGa₃(BO₃)₄

Спонтанные кристаллы GdGa₃(BO₃)₄, легированные Eu³⁺ или Tb³⁺ для последующего исследования их люминесцентных характеристик были получены раствор-расплавным методом (рис. 22) с использованием растворителя Vi₂O₃-V₂O₃-R₂O₃-Ga₂O₃. Соотношения Tb:Gd и Eu:Gd в исходной смеси варьировались от 10:90 до 70:30 ат. % для получения максимального квантового выхода люминесценции согласно предварительным данным твердофазного синтеза.

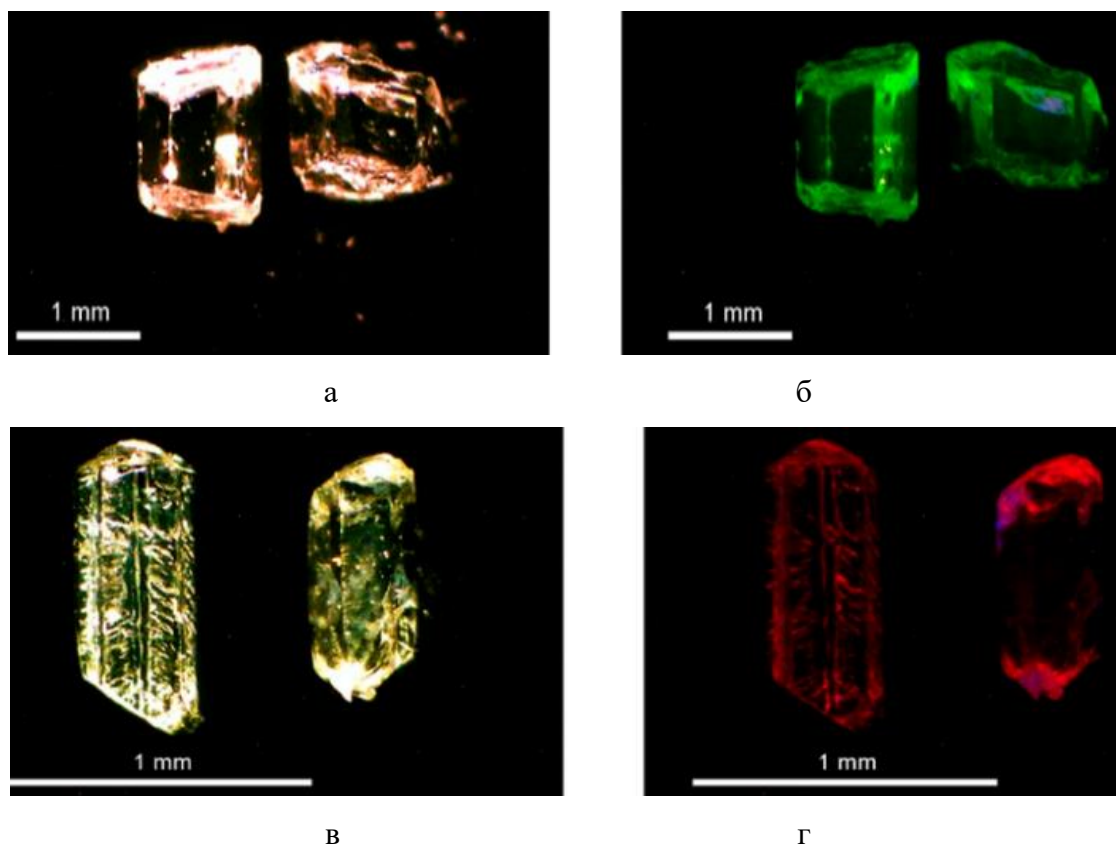
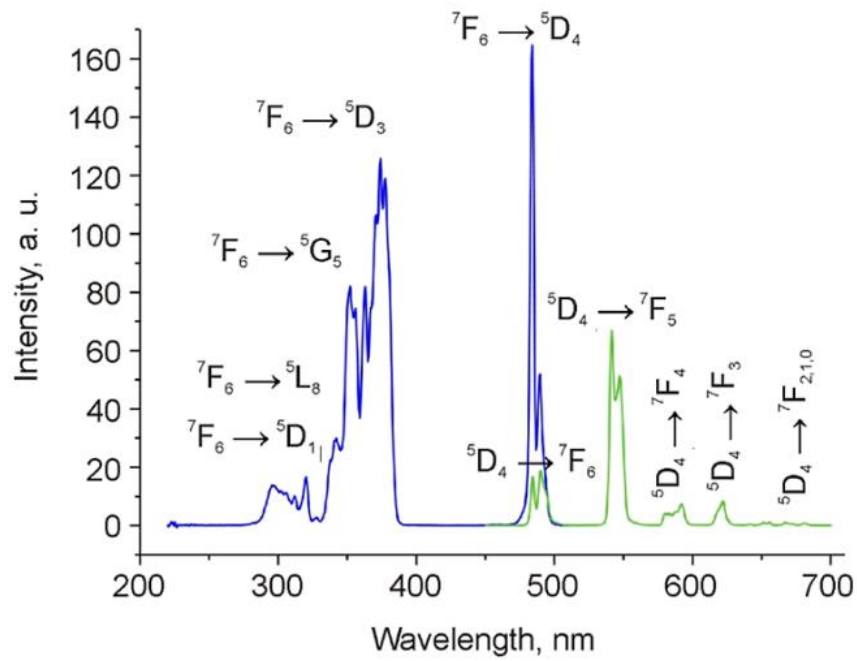
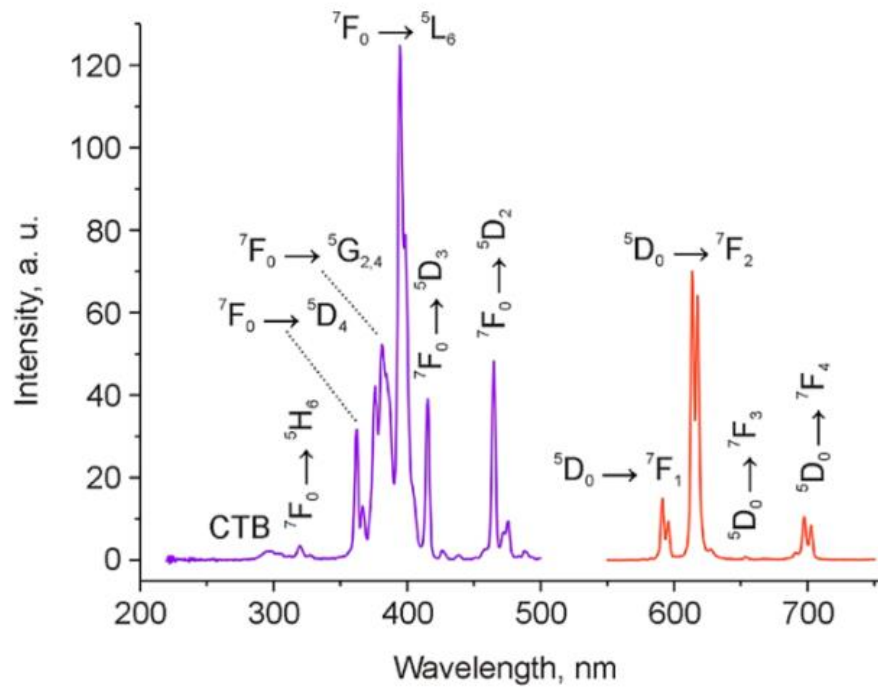


Рис. 22. Монокристаллы а - Tb:GdGa₃(BO₃)₄ и в - Eu:GdGa₃(BO₃)₄ и их люминесценция (б, г) при УФ-возбуждении 365 нм.

Спектры возбуждения и поглощения Tb:GdGa₃(BO₃)₄ показаны на рис. 23а. Основные линии в спектрах возбуждения относятся к переходам из основного состояния ⁷F₆ на возбужденные уровни. Наиболее интенсивная линия излучения приписывается переходу ⁵D₄ → ⁷F₅ (при 541 нм). На рис. 23б показаны спектры возбуждения кристаллов Eu:GdGa₃(BO₃)₄. Спектры состоят из полос переходов из основного состояния ⁷F₀ на возбужденные уровни. Спектры излучения состоят из острых линий, приписываемых переходам с уровня ⁵D₀ на уровни ⁷F_J.



a



б

Рис. 23. а - спектры возбуждения (синяя линия, $\lambda_{\text{ex}} = 374$ нм) и излучения (зеленая линия, $\lambda_{\text{em}} = 541$ нм) кристаллов Tb:GdGa₃(BO₃)₄, б - спектры возбуждения (фиолетовая линия, $\lambda_{\text{ex}} = 395$ нм) и излучения (красная линия, $\lambda_{\text{em}} = 613$ нм) кристаллов Eu:GdGa₃(BO₃)₄.

Заклучение

В работе приведены результаты выращивания кристаллов редкоземельно-магниевого пентабората из раствора-расплава в системе $RMgB_5O_{10}:K_2Mo_3O_{10}$, оптимизированы условия выращивания кристаллов и оценены перспективы выращивания этих кристаллов на затравках в температурном интервале 1000–800°C. Определены оптимальные соотношения растворителя и кристаллизующего вещества (для $YMgB_5O_{10}$ от 80/20 до 83/17 мас. %, для $GdMgB_5O_{10}$ 75/25 – 73/27 мас.%, для 45/55 мас.%). В результате методом SGDS были выращены монокристаллы $RMgB_5O_{10}$ (R - La, Gd, Y), легированные ионами Yb^{3+} и Er^{3+} , оптического качества и с размерами, пригодными для изготовления активных элементов для лазерной техники.

Для выращенных кристаллов изучена термическая устойчивость, зафиксирована кинетика затухания люминесценции в области 1.5 мкм и определены времена жизни уровня $^4I_{13/2}$ ионов эрбия, зарегистрированы спектры люминесценции в неполяризованном свете в спектральной области 1400–1650 нм. Таким образом, монокристаллы $(Er, Yb):RMgB_5O_{10}$ (R - La, Gd, Y) могут быть использованы как активные среды лазеров с диодной накачкой, работающих в условно безопасном для органов зрения спектральном диапазоне 1.5–1.6 мкм.

Впервые получены монокристаллы $TmMgB_5O_{10}$, охарактеризованы особенности структуры, изучены его термические и оптические характеристики.

Также установлено, что в кристаллах $Tb_xLa_{1-x}MgB_5O_{10}$ интенсивность свечения ионов Tb^{3+} максимальна при $x = 0.4–0.5$ на длине волны 541 нм, а для $Eu_xLa_{1-x}MgB_5O_{10}$ интенсивность свечения ионов Eu^{3+} максимальна при $x = 0.3–0.4$ на длине волны 610 нм. Полученные результаты спектроскопических исследований позволяют сделать вывод о перспективности применения поли- и монокристаллических образцов лантан-магниевого пентабората, легированного ионами Tb^{3+} и Eu^{3+} , для применения в современных полупроводниковых излучателях с УФ-возбуждением.

Для редкоземельно-галлиевых ортоборатов установлено, что воспроизводимая кристаллизация $RGa_3(BO_3)_4$ возможна с использованием комплексного растворителя $R_2O_3–Bi_2O_3–B_2O_3–Ga_2O_3$ в интервале температур 1000–850°C. Использование сложного растворителя $R_2O_3–Bi_2O_3–B_2O_3–Ga_2O_3$ позволило воспроизводимо вырастить монокристаллы $RGa_3(BO_3)_4$ ($R = Pr–Yb$), причем монокристаллы $PrGa_3(BO_3)_4$ и $TmGa_3(BO_3)_4$ получены впервые.

Для выращенных кристаллов $Er_xYb_yY_{1-x-y}Ga_3(BO_3)_4$ и $Er_xYb_yGd_{1-x-y}Ga_3(BO_3)_4$ ($x=0.02$, $y=0.1$ ат.%) измерена кинетика люминесценции, определены времена жизни энергетического уровня $^4I_{13/2}$ Er^{3+} . Кристаллы $YGa_3(BO_3)_4$ и $GdGa_3(BO_3)_4$, легированные ионами Er^{3+} и Yb^{3+} , потенциально могут сочетать механическую и химическую стабильность с высокой квантовой эффективностью люминесценции. Эти новые кристаллы имеют перспективы применения для изготовления волокон и волноводов, люминофоров, лазерных материалов и люминесцентных преобразователей.

Установлено, что в кристаллах $Tb:GdGa_3(BO_3)_4$ интенсивность излучения ионов Tb^{3+} на длине волны 541 нм имеет максимум при их концентрации 50% ат.%, а для $Eu:GdGa_3(BO_3)_4$ интенсивность излучения ионов Eu^{3+} на длине волны 610 нм максимальна при их концентрации 20% ат.%. Полученные результаты спектроскопических исследований позволяют сделать вывод о перспективности использования поли- и монокристаллических образцов ортобората галлия-гадолия, легированного ионами Tb^{3+} и Eu^{3+} , для применения в современных полупроводниковых излучателях с УФ-возбуждением.

**Список работ, опубликованных в рецензируемых научных изданиях,
рекомендованных Ученым советом МГУ для защиты по специальности:**

1. Victor V. Maltsev, Elena A. Volkova, Elizaveta V. Koporulina, **Diana D. Mitina**, Vladimir L. Kosorukov, Anna I. Jiliaeva, Daniil A. Naprasnikov, Konstantin N. Gorbachenya, and Viktor E. Kisel. Er- and Yb-doped $\text{YGa}_3(\text{BO}_3)_4$ and $\text{GdGa}_3(\text{BO}_3)_4$ laser materials: high-temperature crystallization and related properties. // *CrystEngComm*, 2024, 26:209–214. [Impact factor 0,90] (JCI) Печатных листов 0,51 Доля участия – 0.3
2. Victor V. Maltsev, **Diana D. Mitina**, Elena A. Volkova, Elizaveta V. Koporulina, Dina V. Deyneko, Vladimir L. Kosorukov, Anna I. Jiliaeva, Nikolai N. Kuzmin, and Daniil A. Naprasnikov. Flux growth, thermal, and luminescence properties of $(\text{Tb}^{3+}, \text{Eu}^{3+})\text{:GdGa}_3(\text{BO}_3)_4$, multicolor phosphors. // *Crystal Growth and Design*, 2024, 24(4):1690–1694. [Impact factor 0,93] (JCI) Печатных листов 0,48 Доля участия – 0.3
3. Victor V. Maltsev, Elizaveta V. Koporulina, Elena A. Volkova, **Diana D. Mitina**, Anna I. Jiliaeva, Vladimir L. Kosorukov, Alexey E. Afanasiev, and Daniil A. Naprasnikov. Flux growth and characterization of gallium-rare earth borates. // *CrystEngComm*, 2024, 26:2180–2189. [Impact factor 0,90] (JCI) Печатных листов 0,7 Доля участия – 0.3
4. Konstantin N. Gorbachenya, Elena A. Volkova, Victor V. Maltsev, Victor E. Kisel, **Diana D. Mitina**, Elizaveta V. Koporulina, Nikolai N. Kuzmin, Ekaterina I. Marchenko, and Vladimir L. Kosorukov. Growth, spectroscopic characterization and continuous-wave laser operation of $\text{Er,Yb:GdMgB}_5\text{O}_{10}$ crystal. // *INORGANICS*, 2024, 12:240. [Impact factor 0,77] (JCI) Печатных листов 0,72 Доля участия – 0.3
5. **Д. Д. Митина**, В. В. Мальцев, Д. В. Дейнеко, Е. А. Волкова, Е. В. Копорулина, Н. Н. Кузьмин, В. Л. Косоруков, А. И. Жилыева, Д. А. Напрасников. Люминесцентные свойства лантан-магниевого пентабората, легированного ионами Tb^{3+} и Eu^{3+} . // *Неорганические материалы*, 2023, 59(10):1–13. [Impact factor 1,325] (РИНЦ) Печатных листов 0,71 Доля участия – 0.5
6. Е. А. Волкова, V. V. Maltsev, A. M. Antipin, D. V. Deineko, I. V. Nikiforov, D. A. Spassky, E. I. Marchenko, **D. D. Mitina**, V. L. Kosorukov, V. O. Yapaskurt, D. A. Naprasnikov, and E. V. Koporulina. Synthesis, structural and luminescent properties of $\text{TmMgB}_5\text{O}_{10}$ crystals. // *Materials*, 2023, 16(17). [Impact factor 0,58] (JCI) Печатных листов 0,74 Доля участия – 0.3
7. Konstantin N. Gorbachenya, Anatol S. Yasukevich, Andrey I. Lazarchuk, Victor E. Kisel, Nikolay V. Kuleshov, Elena A. Volkova, Victor V. Maltsev, Elizaveta V. Koporulina, Vasiliy O. Yapaskurt, Nikolai N. Kuzmin, Dmitry A. Ksenofontov, **Diana D. Mitina**, and Anna I. Jiliaeva. Growth and spectroscopy of $\text{Yb:YMgB}_5\text{O}_{10}$ crystal. // *Crystals*, 2022. [Impact factor 0,74] (JCI) Печатных листов 0,74 Доля участия – 0.2
8. Victor V. Maltsev, **Diana D. Mitina**, Elena L. Belokoneva, Elena A. Volkova, Elizaveta V. Koporulina, and Anna I. Jiliaeva. Synthesis and flux-growth of rare-earth magnesium pentaborate crystals $\text{RMgB}_5\text{O}_{10}$ ($R = \text{Y, Gd, La, Tm}$ and Yb). // *Journal of Crystal Growth*, 2022, (587):126628. [Impact factor 0,5] (JCI) Печатных листов 0,65 Доля участия – 0.3
9. К. Н. Горбаченя, Е. В. Вилейшикова, В. Э. Кисель, В. В. Мальцев, **Д. Д. Митина**, Е. В. Копорулина, Е. А. Волкова, Н. В. Кулешов. Спектрально-люминесцентные свойства кристаллов иттрий-магниевого пентабората, легированного ионами Er^{3+} и Yb^{3+} . *Журнал прикладной спектроскопии*, 2020, 87(6):918–924. [Impact factor 0.416] (РИНЦ) Печатных листов 0,48 Доля участия – 0.3

10. В. В. Мальцев, Е. А. Волкова, **Д. Д. Митина**, Н. И. Леонюк, А. Б. Козлов, and А. В. Шестаков. Выращивание и теплофизические свойства кристаллов $RAI_3(BO_3)_4$ ($R = Y, Nd, Gd, Lu$) и $RMgB_5O_{10}$ ($R = Y, La, Gd$). // *Неорганические материалы*, 2020, 56(6):645–658. [Impact factor 1,325] (РИНЦ) Печатных листов 0,73 Доля участия – 0.3
11. **Д. Д. Митина**, В. В. Мальцев, Н. И. Леонюк, К. Н. Горбаченя, Р. В. Дейнека, В. Э. Кисель, А. С. Ясюкевич, and Н. В. Кулешов. Выращивание и характеристика кристаллов $RMgB_5O_{10}$ ($R = Y, La, Gd$). // *Неорганические материалы*, 2020, 56(2):221–232. [Impact factor 1,325] (РИНЦ) Печатных листов 0,64 Доля участия – 0.5
12. К. N. Gorbachenya, V. E. Kisel, R. V. Deineka, A. S. Yasukevich, N. V. Kuleshov, V. V. Maltsev, **D. D. Mitina**, E. A. Volkova, and N. I. Leonyuk. Continuous-wave laser on Er,Yb-codoped pentaborate crystal. // *Приборы и методы измерений*, 10:271–280, 2019. [Impact factor 0.277] (РИНЦ) Печатных листов 0,45 Доля участия – 0.3

Благодарности

Автор выражает благодарность научному руководителю – доктору химических наук, ведущему научному сотруднику Виктору Викторовичу Мальцеву за постоянную помощь и поддержку в работе, а также за консультации и помощь в проведении экспериментов.

Автор благодарит профессоров Е.Л. Белоконеву и Н.В. Зубкову, доцента Е.А. Волкову за помощь в проведении рентгенографических исследований, доцента Д. В. Дейнеко (химический факультет МГУ) и Н.Н. Кузьмина (ИС РАН) за помощь в спектроскопических исследованиях, доцентов Е.В. Копорулину и В. О. Япаскурта за электронномикроскопические исследования и помощь в анализе их результатов, а также весь коллектив кафедры кристаллографии и кристаллохимии геологического факультета МГУ во главе с заведующим кафедрой, чл. корр. РАН Н.Н. Ереминым за поддержку во время обучения и выполнения работы.

Ряд данных по характеристике кристаллов получен в рамках работы над совместными проектами с НИЦ оптических материалов и технологий БНТУ, Минск, Беларусь. Автор выражает искреннюю признательность научному сотруднику К.Н. Горбачене, доцентам В.Э. Киселю и А.С. Ясюкевичу, профессору Н.В. Кулешову.