

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*

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, доцент
Виктор Викторович Мальцев

Москва – 2024

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ БОРАТЫ С ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)	12
<i>1.1. Кристаллохимия и минералогия бора</i>	<i>12</i>
<i>1.2. Классификация боратов.....</i>	<i>16</i>
<i>1.3. Физико-химические свойства боратных систем.....</i>	<i>17</i>
<i>1.4. Синтетические пента- и ортобораты.....</i>	<i>19</i>
1.4.1. Пентабораты RMb_5O_{10} ($R - Y, La-Er; M - Mg, Co, Ni, Cu, Cd$).....	25
1.4.2. Ортобораты $RGa_3(BO_3)_4$ ($R - Y$ или $Pr - Yb$).....	32
ГЛАВА 2. ТЕХНИКА И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ	40
<i>2.1. Ростовое оборудование.....</i>	<i>40</i>
<i>2.2. Методика ростовых экспериментов.....</i>	<i>41</i>
2.2.1. Исходные вещества.....	41
2.2.2. Твердофазный синтез	41
2.2.3. Основные методические приемы получения монокристаллов раствор-расплавным методом	42
2.2.4. Спонтанная кристаллизация.....	43
2.2.5. Выращивание кристаллов на затравках.....	44
<i>2.3. Методы изучения состава, структуры и свойств.....</i>	<i>44</i>
ГЛАВА 3. РАСТВОР-РАСПЛАВНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ И ХАРАКТЕРИСТИКА $RMgB_5O_{10}$	47
<i>3.1. Спонтанная кристаллизация $RMgB_5O_{10}$ ($R - La-Er, Y$).....</i>	<i>47</i>
3.1.1. Твердофазный синтез и спонтанная кристаллизация $TmMgB_5O_{10}$	48
3.1.2. Рентгеновские исследования и термический анализ	49
3.1.3. Спектрально-люминесцентные свойства.....	50
<i>3.2. Выращивание и свойства кристаллов $(Er, Yb):RMgB_5O_{10}$ ($R = Y, Gd, La$)</i>	<i>53</i>
3.2.1. Выращивание монокристаллов	53
3.2.2. Рентгеновские исследования, химический и термический анализ.....	60
3.2.3. Спектрально-люминесцентные свойства кристаллов и ИК спектроскопия.	64
<i>3.3 Выращивание и свойства кристаллов $La_{1-x}Eu_xTb_yMgB_5O_{10}$.....</i>	<i>68</i>
3.3.1. Твердофазный синтез	68
3.3.2. Рентгенофазовый анализ.....	69
3.3.3 Выращивание монокристаллов	70

3.3.4 . Состав кристаллов и термический анализ	71
3.3.5. Спектрально-люминесцентные свойства.....	72
ГЛАВА 4. РАСТВОР-РАСПЛАВНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ И ХАРАКТЕРИСТИКА $RGa_3(BO_3)_4$	78
4.1. Выращивание монокристаллов.....	78
4.1.1 . Спонтанная кристаллизация $RGa_3(BO_3)_4$ ($R = Y$ и $Pr - Yb$)	78
4.1.2. Рентгеновские исследования и термический анализ	84
4.1.3. Спектрально-люминесцентные свойства.....	89
4.2. Выращивание и свойства кристаллов $(Er, Yb):RGa_3(BO_3)_4$ ($R = Y, Gd$)....	90
4.2.1. Выращивание монокристаллов	90
4.2.2. Рентгеновские исследования, химический и термический анализ.....	92
4.2.3. Спектрально-люминесцентные свойства.....	95
4.3. Выращивание и свойства кристаллов $(Tb, Eu):GdGa_3(BO_3)_4$.....	96
4.3.1. Выращивание монокристаллов	96
4.3.2. Рентгеновские исследования, химический и термический анализ.....	98
4.3.3. Спектрально-люминесцентные свойства.....	101
Заключение.....	104

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

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 надструктурных группировок, приводит к увеличению вязкости расплава и стеклообразованию при охлаждении. Эти особенности требуют особого подхода при разработке методов выращивания кристаллов оптического качества. Несмотря на сложность получения, уникальные физические свойства ряда боратов стимулируют поиск и изучение новых соединений, для использования в различных устройствах. Особенно привлекательны кристаллы, обладающие лазерными, активно-нелинейными и другими подобными характеристиками.

Разработка лазерных излучателей, обладающих улучшенными эксплуатационными характеристиками и меньшей стоимостью для применений, позволит использовать их, в частности, в качестве дальномеров для беспилотных летательных аппаратов, 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 структурным типом гадолинита. Кристаллы $\text{Nd:LaMgB}_5\text{O}_{10}$ представляют собой новый перспективный лазерный материал [1]. $\text{Yb:LaMgB}_5\text{O}_{10}$ может применяться в области длин волн 1053 и 1057 нм, что свидетельствует о возможности его применения в оптических устройствах [2].

В последние годы особое внимание исследователей привлекает возможность использования кристаллов редкоземельных ортоборатов, в т.ч. $\text{RAI}_3(\text{BO}_3)_4$ ($R - \text{Y}, \text{Gd}$), 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 Er - Yb лазерных материалах. Лазеры в области 1.5-1.6 мкм с синхронизацией мод, 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 $RAl_3(BO_3)_4$, 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 (ок. 1100°C). В этом случае альтернативой для них могут стать изоструктурные соединения «хантитового» типа $RGa_3(BO_3)_4$, где в позициях алюминия находится галлий. Температура кристаллизации таких соединений значительно ниже (~ 900°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 излучателей видимого диапазона [3-5]. Люминесценция $RAl_3(BO_3)_4$ ($R = Y, La-Lu$) хорошо изучена, в частности для $GdAl_3(BO_3)_4$ легированного Eu^{3+} и Tb^{3+} [6]. Однако, монокристаллы $RGa_3(BO_3)_4$, с широким изоморфизмом в позиции R , также могут быть рассмотрены как перспективные люминофоры. Данная группа ортоборатов не так хорошо исследована, но есть публикации, где впервые были описаны некоторые структурные параметры и цвет флуоресцентного излучения ортоборатов галлия ($LnGa_3(BO_3)_4$ с $Ln=Y, Sm-Dy$) [7]. Исследованы параметры возбуждения и излучения в ультрафиолете в вакууме для люминофоров с зеленым свечением с химической формулой $LnGa_3(BO_3)_4:Tb^{3+}$ ($Ln=Y, Gd$) [8]. По полученным данным эти люминофоры являются превосходными материалами в условиях плазменного разряда, преобразуя ультрафиолетовое излучение в видимый свет. Были приведены

спектры люминесценции для $\text{EuGa}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{HoGa}_3(\text{BO}_3)_4$ [9] и подобные спектры люминесценции для кристаллов $R\text{Ga}_3(\text{BO}_3)_4$ ($R = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Tb}, \text{Er}, \text{Dy}, \text{Ho}$) [10].

Цель, задачи и методы исследования

□ Выявление особенностей кристаллизации и свойств редкоземельных пентаборатов $R\text{MgB}_5\text{O}_{10}$ ($R = \text{Y}, \text{La-Tm}$) и ортоборатов $R\text{Ga}_3(\text{BO}_3)_4$ ($R = \text{Pr-Yb}$), 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 $R\text{M}_3(\text{BO}_3)_4$ и $R\text{MgB}_5\text{O}_{10}$, где $R = \text{Y}$ и лантаноиды, а $M = \text{Ga}$, являющиеся топологическими аналогами структур минералов хантита и гадолинита соответственно.

Защищаемые положения

1. Использование растворителя на основе тримолибдата калия обеспечивает воспроизводимое получение монокристаллов $R\text{MgB}_5\text{O}_{10}$ ($R = \text{La-Tm}, \text{Y}$) 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 позволяет определить алгоритм выращивания монокристаллов $(\text{Er}, \text{Yb}):R\text{MgB}_5\text{O}_{10}$ ($R = \text{Y}, \text{Gd}, \text{La}$) для последующего применения в лазерных устройствах. Фотолюминесценция монокристаллов $\text{Tb}:\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$ максимальна при концентрации 40-50% иона Tb^{3+} и наблюдается на длине волны 541 нм, а для $\text{Eu}:\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$ максимальна при концентрации 30-40% иона Eu^{3+} на длине волны 610 нм.

3. Применение комплексного растворителя $\text{Vi}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--R}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3$ позволяет воспроизводимо выращивать кристаллы $\text{RGa}_3(\text{BO}_3)_4$ ($R - \text{Pr-Yb, Y}$) в интервале температур 900–1000°C.

4. Фотолюминесценция монокристаллов $\text{Tb:GdGa}_3(\text{BO}_3)_4$ максимальна при концентрации 50% иона Tb^{3+} на длине волны 541 нм, а для $\text{Eu:GdGa}_3(\text{BO}_3)_4$ максимальна при концентрации 20% иона Eu^{3+} на длине волны 610 нм, а кинетика люминесценции для ионов Er^{3+} в кристаллах $\text{Er, Yb:YGa}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{Er, Yb:GdGa}_3(\text{BO}_3)_4$ позволяет в перспективе применять их в оптических устройствах ближнего ИК диапазона.

Научная и научно-методическая новизна

- Впервые определены фазовые соотношения в высокотемпературных системах $\text{RMgB}_5\text{O}_{10}$ с использованием растворителя на основе тримолибдата калия.
- Выращены монокристаллы $\text{YMgB}_5\text{O}_{10}$ и $\text{GdMgB}_5\text{O}_{10}$ оптического качества, легированные различными примесями.
- Впервые получены монокристаллы $\text{TmMgB}_5\text{O}_{10}$, определены особенности их выращивания и структурные параметры.
- На полученных кристаллах $(\text{Er, Yb}): \text{RMgB}_5\text{O}_{10}$ и $(\text{Eu, Tb}): \text{RMgB}_5\text{O}_{10}$ определены их спектрально-люминесцентные свойства.
- Определены условия воспроизводимого получения кристаллов редкоземельно-галлиевых ортоборатов $\text{RGa}_3(\text{BO}_3)_4$ ($R - \text{Y, Pr-Yb}$) с использованием комплексного растворителя $\text{Vi}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--R}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3$.
- Впервые получены монокристаллы $\text{PrGa}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{TmGa}_3(\text{BO}_3)_4$, определены условия их получения и структурные особенности.
- На полученных кристаллах $(\text{Er, Yb}): \text{GdGa}_3(\text{BO}_3)_4$ и $(\text{Eu, Tb}): \text{GdGa}_3(\text{BO}_3)_4$ определены их спектрально-люминесцентные свойства.

Практическая значимость

Исследованные характеристики монокристаллов $(\text{Er, Yb}): \text{RMgB}_5\text{O}_{10}$ в настоящей работе, предполагает рассматривать их как перспективные лазерные материалы, работающие в ближней ИК области 1.5-1.6 мкм. Также полученные

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 спонтанной кристаллизации $R\text{Ga}_3(\text{BO}_3)_4$ (R -Y, Pr-Yb), как альтернатива широко известному классу редкоземельно – алюминиевых боратов $R\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$, уточнены фазовые соотношения в системах с различными растворителями, экспериментально обоснована возможность выращивания монокристаллов $\text{YGa}_3(\text{BO}_3)_4$. 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): $\text{YGa}_3(\text{BO}_3)_4$ в спектральных областях 1.5-1.6 и 1.0-1.1 мкм. Соединения $R\text{Ga}_3(\text{BO}_3)_4$ также могут быть применены как перспективные люминофоры для создания мощных излучателей видимого диапазона с УФ возбуждением.

Достоверность результатов работы

Было 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, микрозондовый 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 факультет

МГУ им. М.В. Ломоносова. Автор лично участвовал в расчете оптимальных температурно-концентрационных условий экспериментов, подготовке шихты, экспериментальной работе и анализе полученных данных. Часть 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 характеристик кристаллов получено в сотрудничестве с Научно-исследовательским институтом оптических материалов и технологий, и Кафедрой лазерной техники и технологии БНТУ, Минск, Беларусь.

Апробация работы

Материалы работы были представлены на национальных и международных конференциях:

1. Мальцев В.В., Волкова Е.А., Копорулина Е.В., Афанасьев А.Е., Кузьмин Н.Н., Напрасников Д.А., Митина Д.Д., Горбаченя К.Н., Кисель В.Е. Раствор-расплавная кристаллизация редкоземельно-галлиевых ортоборатов (Устный) XIII Всероссийская конференция с международным участием «Химия твёрдого тела и функциональные материалы 2024», Институт химии силикатов имени И.В. Гребенщикова РАН, Russia, 16-20 сентября 2024

2. Gorbachenya K., Yasukevich A., Lazarchuk A., Kisel V., Shishko T., Volkova E., Maltsev V., Koporulina E., Yapaskurt V., Kuzmin N., Ksenofontov D., Mitina D., Jiliaeva A., Kuleshov N. Crystal growth and spectroscopic characterization of Yb:YMGV5O10 в сборнике Материалы 15-ой Международной научно-технической конференции, Приборостроение 2022, Минск, 16-18 ноября 2022 г, место издания Белорусский национальный технический университет; редкол.: О.К. Гусев [и др.] Минск, с. 355-356

3. Горбаченя К.Н., Кисель В.Э., Лазарчук А.И., Митина Д.Д., Мальцев В.В., Копорулина Е.В., Волкова Е.А., Кулешов Н.В. Спектроскопические свойства кристаллов Er,Yb:GdMgV5O10. в сборнике Материалы 14-ой Международной

научно-технической конференции, Приборостроение 2021, Минск, 17-19 ноября 2021 г, место издания Белорусский национальный технический университет Минск, с. 397-399

4. Митина Д.Д., Мальцев В.В., Дейнеко Д.В., Волкова Е.А., Копорулина Е.В., Кузьмин Н.Н., Жилиева А.И. Синтез, кристаллизация и люминесцентные свойства редкоземельно-магниевого пентабората $La_{1-x-y}Tb_xEu_yMgB_5O_{10}$. (Устный). XXX Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов 2023" Москва, МГУ имени М.В. Ломоносова, секция "Геология", подсекция «Кристаллография и кристаллохимия», МГУ им. Ломоносова, Russia, 10-21 апреля 2023

5. Копорулина Е.В., Мальцев В.В., Волкова Е.А., Митина Д.Д., Кузьмин Н.Н. Раствор-расплавная кристаллизация редкоземельных боратов (Пленарный) Кристаллохимические аспекты создания новых материалов: теория и практика., Геологический факультет МГУ, Russia, 23 сентября 2021

6. Митина Д.Д., Мальцев В.В., Леонюк Н.И., Горбаченя К.Н., Дейнека Р.В., Кисель В.Э., Ясюкевич А.С., Кулешов Н.В. Выращивание и характеристика кристаллов $RMgB_5O_{10}$ ($R = Y, La, Gd$) (Стендовый) X Национальная кристаллохимическая конференция, Приэльбрусье, 5 - 9 июля 2021 г., Приэльбрусье, Russia, 5-9 июля 2021

7. Митина Д. Д. Кристаллизация редкоземельно-магниевого пентаборатов (Стендовый) XXVII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов 2020" Москва, МГУ имени М.В. Ломоносова, секция "Геология", подсекция «Кристаллография и кристаллохимия», МГУ им. Ломоносова, Russia, 10-27 ноября 2020

8. Gorbachenya K.N., Kisel V.E., Yasukevich A.S., Deineka R.V., Vilejshikova E.V., Maltsev V.V., Mitina D.D., Volkova E.A., Leonyuk N.I., Kuleshov N.V. Spectroscopy and CW laser performance of $Er^{3+}, Yb^{3+}: YMgB_5O_{10}$ crystal (Устный) 19th International Conference on Laser Optics "ICLO 2020", Санкт-Петербург, Russia, 2-6 ноября 2020

По теме диссертации совместно с соавторами опубликовано 12 статей и 2 статьи в сборниках.

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 и за помощь в проведении рентгенографических исследований, доцента Д. В. Дейнеко (химический факультет МГУ) и научного сотрудника 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, а также профессору Н.В. Кулешову.

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

1.1. Кристаллохимия и минералогия бора

Бор - пятый элемент таблицы Менделеева и распространен в природе незначительно (кларк бора: 1.2×10^{-3} мас.%). Столь малая распространенность связана с его ядерными превращениями. Большая вероятность прохождения ядерной реакции с участием атома бора и последующим его разрушением, связана с высоким поперечным сечением захвата тепловых нейтронов. Даже с низким содержанием в земной коре, бор имеет более двухсот собственных минералов, в некоторые из них могут формировать крупные месторождения.

Бор крайне литофилен, в природе встречается исключительно в кислородных соединениях и фторидах (фторборатов). Большую часть всех минералов составляют бораты, далее идут боросиликаты, и совсем малую часть занимают фторбораты, борные кислоты, боросульфаты, борофосфаты, бороарсенат, борохлорид и сложный оксид бора.

Особенности строения электронной оболочки, которая подразумевает два вида гибридизации, что дает два вида полиэдров. Треугольникам бора характера sp^2 гибридизация, а для тетраэдра sp^3 . Такие кристаллохимические особенности также объясняют минеральное разнообразие.

Полиэдры бора могут объединяться в структуре по кислородным вершинам образуя полианионы в виде изолированных групп, цепочек, лент, слоев, каркасов. Треугольники и тетраэдры спокойно могут комбинироваться между собой.

Одиночные и комплексные боратные анионы, помимо соединения друг с другом и с полиэдрами типичных металлов, могут объединяться по кислородным вершинам с другими анионными полиэдрами, такие как силикаты, сульфаты, фосфаты и тд. с возникновением соответствующих смешанных анионных мотивов [11].

Немостиковые вершины боратных анионов легко протонируются, замещаясь гидроксильной группой, при этом тетраэдры протонируются сравнительно легче, нежели треугольники. Структуры с изолированными боратными полиэдрами, могут быть полностью протонированы, при этом образуются анион $B(OH)^4-$ или незаряженные группы $B(OH)_3^0 = H_3BO_3^0$. В водородосодержащих боратах последовательность протонизации атомов кислорода следующая: атомы кислорода, не связанные с бором, кислородные вершины у борных тетраэдров, кислородные вершины треугольников, затем, к «свободным» гидроксильным группам присоединяются оставшиеся протоны с образованием молекул воды.

Полимеризация анионов присуща и бору, и кремнию, однако, многообразие силикатов ограничивается одним полиэдром кремния (тетраэдром), в то время как у бора два варианта координационных полиэдров. Кремниевые кислородные вершины протонируются гораздо хуже, чем у бора.

Сильная кристаллохимическая индивидуальность, которая мешает изоморфизму бора, тем самым предотвращает его рассеивание. Все выше сказанное дает широкое структурное и видовое разнообразие соединений, включая минералы, а среди синтетических материалов, бор по структурному многообразию на втором месте после органических веществ.

Бораты рекорсмены среди химических классов минералов по отношению числа структурных типов к числу минеральных видов, при довольно тривиальном катионном составе (Ca, Mg, Na). Это зависит не только от многообразия анионных мотивов, но из-за слабо проявленного катионного изоморфизма, вследствие чего у них малое количество изоструктурных или структурно родственных видов.

Бор сильно обособлен в кристаллических структурах, полностью занимая свои структурные позиции. В треугольниках бора совсем не встречается изоморфизм, в то время как в тетраэдрах есть крайне редкие исключения. Чаще всего это изоморфизм с алюминием и немного с кремнием, изредка отмечается вхождение бериллия в позиции бора, и наоборот.

Треугольники имеют более прочную связь В-О и высокую кислотность, чем в тетраэдрах. От этого зависят свойства минералов. Бораты с треугольными полиэдрами, содержащие небольшие катионы и без молекулярной воды, обладают довольно высокой твердостью (>7 по шкале Мооса), устойчивы к термическому и химическому воздействию. Минералы с бором в тетраэдрах, тоже могут иметь высокую твердость и встречаются среди боратов и боросиликатов, но реже. Появление гидроксильных групп приводит к снижению твердости, термической и химической стойкости минералов. Таким образом, чем выше степень конденсации борокислородного аниона, и чем более он «гидроксильирован» или имеет молекулярную воду, тем сильнее снижаются эти характеристики.

Природные месторождения боратов могут быть как в эндогенных, так и в экзогенных условиях. К эндогенным относятся гранитные пегматиты, магнезиальные скарны, вулканические эксгаляции. К экзогенным можно отнести седиментационные – донные осадки озер или осаждение из морской воды, постседиментационные – образуются при диагенезе седиментационных боратов на глубине, процесс сопровождается перекристаллизацией, частичной дегидратацией, иногда полимеризацией. Месторождения элювиального типа возникающим при гипергенном изменении минералов в солях, в результате переработки минералов поверхностными инфильтрационными водами возникают постэлювиальные бораты.

Отличие экзогенного минералообразования от эндогенного - это в первую очередь низкие температуры и более высокая концентрация бора в растворах. При этом растет степень полимеризации анионных полиэдров, гидратированность и содержание ОН-групп, но понижается роль треугольных и тетраэдрических мотивов, и растет гетерополиэдрических.

Месторождения эндогенных боратов чаще связаны с вулканической деятельностью и магнезиальными скарнами. Бораты осадочного происхождения, как правило, накапливаются при жарком климате в озерах и лагунах морских бассейнов, в зонах выщелачивания соляных куполов, корях выветривания

гипсоносных толщ и в грязевых вулканах. В условиях экзогенного минералообразования концентрация бора в растворах выше, а температуры ниже, чем в эндогенных условиях. В экзогенных боратах чаще преобладают минералы с треугольной и тетраэдрической координацией бора в структуре. В эндогенных боратах могут встречаться редкоземельные элементы и их сочетания [12]. Переход от конденсированного состояния в изолированное борокислородных радикалов связан со значительными затратами энергии. Таким образом, борсодержащие минералы с изолированными BO_3 -треугольниками кристаллизуются при более высоких температурах по сравнению с минералами с полианионами B_nO_m .

Ортобораты группы гамбергита-флюоборита – фторгамбергит и фторфлюоборит приурочены к пегматитовым гидротермальным жилам [12]. Впервые фторфлюоборит $\text{Mg}_3(\text{BO}_3)\text{F}$ был обнаружен в жеодах вулканических туфов, также он встречается в магнезиальных скарнах, где ассоциирует с котоитом $\text{Mg}_3(\text{BO}_3)_2$, людвицитом $\text{Mg}_2\text{FeO}_2(\text{BO}_3)_3$, суанитом $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ [13]. Ортоборат алюминия еремеевит $\text{Al}_6[\text{BO}_3]_5(\text{F},\text{OH})_3$ образуется в гранитных пегматитах [14]. Полиборат борацит $\text{Mg}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$ и его аналоги формируются в осадочных месторождениях, главным образом сульфатов и галогенидов [12], в которых борацит может образовывать как наросты, так и отдельные кристаллы.

Собственных минералов бора с редкими землями на данный момент не найдено, однако, существуют бораты смешанного состава, содержащие редкоземельные элементы: пепроссиит $(\text{Ce},\text{La})(\text{Al}_3\text{O})_{2/3}\text{B}_4\text{O}_{10}$ (рис. 1а) [15] и брайтшит $(\text{Ca},\text{Na}_2)_7(\text{Ce},\text{La})_2\text{B}_{22}\text{O}_{43} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (рис. 1б) [16].



а

б

Рис. 1. а) Брайтшит (Cane Creek potash mine, Interriver Mining District, Grand County, Utah, USA). б) Пепроссит (Monte Cavalluccio, Campagnano di Roma, Metropolitan City of Rome Capital, Lazio, Italy) [16].

1.2. Классификация боратов

В литературе представлено значительное количество классификаций боратов. Какие-то основываются на катионном составе, другие базируются на топологии борокислородного аниона, подобно тому, как это принято для силикатов (островные, цепочечные, слоистые и др.).

Разнообразие борокислородных радикалов и два координационных полиэдра бора приводят к усложнению систематике структур. Было предложено несколько вариантов классификаций: Ч.Теннисоном, Г.Б. Бокием и В.Б. Кравченко, П. Бернсом, Дж. Грайсом и Ф. Хотторном. Пожалуй, самая распространенная классификация разработана Дж.Кларком и Ч.Кристом [17]. В данной классификации вводятся понятия фундаментального строительного блока (FVB) и симметрично-независимой борокислородной группировки.

Также Х.Штрунцем была представлена минералогическая систематика [18]. Выделяются группы моно-, ди-, три-, тетра-, пента-, гекса- и полиборатов, построенных из полиэдров бора. По степени конденсации блока соединения

относятся к разным группировкам: изолированные, цепочечные, слоистые и каркасные. Для генетических целей наиболее применимой оказалась именно эта классификация.

1.3. Физико-химические свойства боратных систем

Существует около 1000 различных безводных боратов, полученных в лабораториях или найденных в природе. Обычно встречаются фазы с Li, Na, Mg, Mn и Zn. Из-за особенности структуры боратных соединений, которая заключается в наличии двух полиэдров – тетраэдров и треугольников, существует проблема застекловывания при охлаждении расплава из-за полимеризации в высокой вязкости расплавов. В диапазоне температур 800-1100°C вязкость расплава оксида бора находится в области 400-60 пуаз, в то время как у боратов с одно- и двухвалентным элементом при таких же условиях, она составляет от 1 до 15 пуаз. Такая особенность вызывает необходимость в изучении механизма формирования новых структур в многокомпонентных расплавах.

Большее количество структур безводных боратов содержат изолированные треугольники бора (~ 65% соединений). Затем по распространённости идут каркасные, островные, слоистые и цепочечные.

Было выделено три типа "строительных деталей" в структурах боратов [19]:

- Фундаментальные структурные единицы – изолированные треугольники и тетраэдры бора (ортобораты).

- Комбинированные строительные единицы – в структуре находится от двух до пяти полиэдров бора, и треугольники, и тетраэдры. Встречаются в островных, цепочных, слоистых и каркасных структурах (мета- и полибораты).

- Полные радикалы полианионов – включают в себя первую и вторую категорию. В структуре повторяются фрагменты полианионов, которые равны или кратны по валовому химическому составу борокислородным анионам в структурной формуле [20].

Особенности поликонденсации борокислородных радикалов схожи в расплавах и кристаллических соединениях. N-фактор – кислотно-основный критерий, определяющий характер полимеризации, отношением общего количества атомов металлов к суммарному числу борокислородных радикалов в формуле соединения $N = N_M : N_B$ [20, 21].

При уменьшении свободных связей кислорода усиливается полимеризация аниона, что приводит к стеклообразованию в боратных расплавах. С увеличением отношения N_B/N_O уменьшается активность кислорода (рис.2), это показывает кристаллизационную способность многокомпонентных стеклообразующих расплавов. Уменьшение валентности катионов и снижение N-фактора, приводит к усилению полимеризации анионов. При этом возрастает отношение (N_B/N_O) и соотношение борных треугольников и тетраэдров $n = n_{\Delta}/n_{\square}$ (при $N \leq 1$).

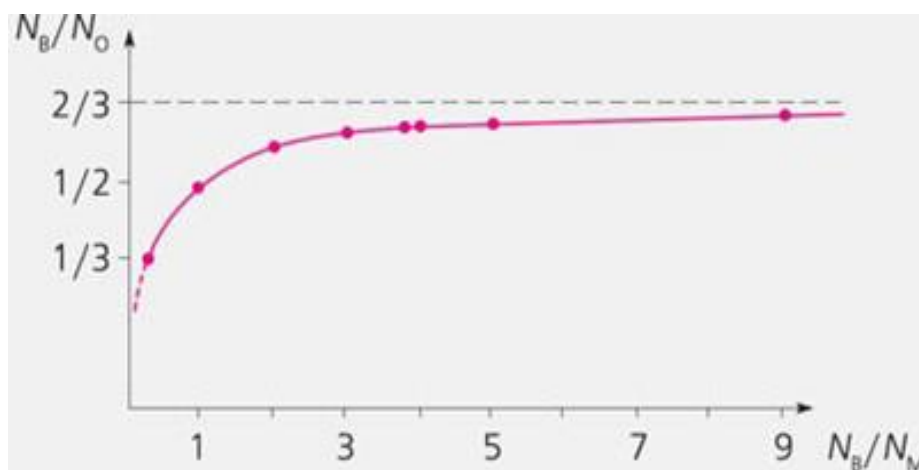
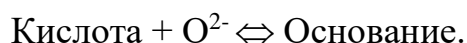


Рис. 2. Зависимость степени полимеризации аниона от обратного N- фактора [20].

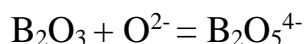
Поликонденсация анионов, делокализация и уменьшение формальных зарядов анионов объясняет широкое разнообразие и крайнюю стабильность полиборатных структур с крупными одно- и двухвалентными катионами. При этом пироборатный анион, содержащий два треугольника, проявляет большую основность, нежели оксид бора.

Высокая стабильность и разнообразие структур полиборатов с одновалентными и крупными двухвалентными катионами можно объяснить поликонденсацией анионов, а также делокализацией и уменьшением их формальных зарядов. Основа структур этих боратов состоит из катионов с высокой валентностью, которые образуют прочные координационные полиэдры с атомами кислорода. В таких случаях, кроме структур с изолированными треугольниками, встречаются и структуры с изолированными тетраэдрами, обладающие более высоким отрицательным зарядом, поскольку полимеризация ослаблена, и стабильность анионов уже не так важно.

Кислотно-основная теория расплавов может объяснять физико-химические свойства боратов и их расплавов [22]. Свойства зависят от активности O^{2-} :



Активность иона кислорода может определяться как функция формального заряда B_nO_m . Количество свободных связей кислорода уменьшается при увеличении степени полимеризации аниона, например при реакции:



анион B_2O_3 менее основной, чем $B_2O_5^{4-}$. Из этого следует, что увеличение отношения N_B/N_O приводит к падению активности кислорода и реакционной способности расплава.

Такие особенности применимы как к расплавам, так и для боратных стекол. В кристаллах и стеклах катионы, кроме бора, имеют одинаковую координацию с атомами кислорода, но они более высокосимметричны в расплавах [13].

1.4. Синтетические пента- и ортобораты

Быстрое развитие технологий повышает спрос на синтетические кристаллы безводных редкоземельных боратов. Их разнообразие и характеристики опережают природные аналоги. Механическая и термическая устойчивость, высокая плотность структуры обеспечивает крайне малую растворимость в кипящих

кислотах и щелочах любой концентрации. Широкий изоморфизм в катионных позициях позволяет конструировать эффективные минилазеры и другие современные электронно-оптические приборы нового поколения. Многие из них обладают уникальными физическими характеристиками: нелинейно-оптическими и пьезоэлектрическими (CsB_3O_5 , LiB_3O_5 , $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$, $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$, $\text{Sr}_2\text{Be}_2\text{BO}_7$, $\text{K}_2\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$, $\text{Ca}_4\text{GdO}(\text{BO}_3)_3$, $\alpha\text{-BaB}_2\text{O}_4$, $\text{R}_2\text{CaB}_{10}\text{O}_{19}$, $\text{RM}_3(\text{BO}_3)_4$, где R – редкоземельные элементы, а M – Al, Cr, Ga, Fe, Sc, и др. [23,24]), люминесцентными (RBO_3) [25-27], магнитоэлектрическими ($\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{RCr}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{TbAl}_3(\text{BO}_3)_4$ [28-32]) и др. Особого внимания заслуживают лазерные устройства с полупроводниковой оптической накачкой, что в значительной степени ужесточает и требования к элементной базе твердотельных лазеров и обуславливает новые подходы к проведению поисковых работ. Эти обстоятельства позволяют существенно уменьшить объем активного элемента, с одной стороны, и требуют новых решений по конструкции активных элементов для уменьшения влияния термооптических искажений и обеспечения эффективного теплоотвода от активных элементов малого объема - с другой [33]. Кристаллические элементы из небольших объемных монокристаллов $\text{RAl}_3(\text{BO}_3)_4$, которые ранее в твердотельных лазерах практически не использовались в связи с технологическими трудностями получения этих материалов оптического качества, вполне подходят для таких целей [34], тем более, что они обладают к тому же высокой теплопроводностью [35]. Использование кристаллов $\text{RAl}_3(\text{BO}_3)_4$ также избавит от недостатков, характерных для разработанных сравнительно недавно дисковых твердотельных лазеров с мульткиловаттными выходными мощностями на основе $\text{Yb}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Ограничением активного материала $\text{Yb}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ является то, что коэффициенты усиления в лазерных средах с ионами иттербия в качестве активатора малы и, следовательно, требуются высокие плотности мощности накачки для достижения порогов генерации и эффективной работы этих лазерах. В наших предыдущих работах была показана возможность использования в лазерах с диодной накачкой кристаллов р.з.-боратов с аномально слабым концентрационным тушением люминесценции и высоким (до 100%) содержанием неодима [34]. Коэффициенты

поглощения в них на длинах волн накачки в области 808 нм достигают 120 см^{-1} , а коэффициенты усиления в 5-10 раз выше, чем в $\text{Yb:Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, что позволяет использовать их для создания высокомоощных дисковых лазеров. Оценки показывают [33,34], что использование такой активной среды в дисковом лазере дает возможность заметно упростить конструкцию прибора и улучшить его лазерные параметры.

В последние годы особое внимание исследователей привлекает возможность использования кристаллов редкоземельных ортоборатов, в т.ч. $\text{RAl}_3(\text{BO}_3)_4$, 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 Er - Yb лазерных материалах. В настоящее время источники лазерного излучения указанного спектрального диапазона интересны для практических применений в силу ряда характерных особенностей. Во-первых, такое излучение относительно безопасно для органов зрения, так как не достигает чувствительной сетчатки, полностью поглощаясь в роговице глаза. Во-вторых, оно характеризуется малыми потерями при передаче информации через атмосферу и кварцевые волокна, и, в-третьих, для данной спектральной области существуют чувствительные фотоприемники, работающие при комнатной температуре. Благодаря использованию в качестве источника накачки полупроводниковых лазерных диодов, которые характеризуются высокой стабильностью, длительным временем наработки на отказ, узким спектром испускания, высокой направленностью и энергетической яркостью излучения, открываются большие возможности для создания и практического использования компактных лазерных излучателей с высокими выходными характеристиками в различных режимах работы. Лазеры в области 1.5-1.6 мкм с синхронизацией мод, генерирующие импульсы ультракороткой длительности с высокой частотой повторения, особенно перспективны для оптических сетей передачи данных большой емкости с частотами в десятки и сотни гигагерц. До настоящего времени в лазерах

спектрального диапазона 1.5-1.6 мкм для практических целей используются исключительно фосфатные стекла с невысокими теплофизическими характеристиками (например, величина их теплопроводности составляет 0.85 Вт/м*К) [36] и поэтому выходная мощность функционирующих на их основе лазеров существенно ограничена. Как показали исследования [37,38], использование кристаллов р.з.-боратов, со-активированных ионами эрбия и иттербия, благодаря их высокой теплопроводности (от 11 до 15 Вт/м*К в зависимости от состава) в сочетании с описанными выше достоинствами, позволяет многократно (в 5-6 раз) повысить выходную мощность лазеров при сохранении высокой эффективности генерации, что делает их непревзойденными материалами для применения в качестве активных сред твердотельных лазеров диапазона 1.5-1.6 мкм.

Также в таких системах возможен эффект оптического охлаждения легированных боратов за счет антистоксовой флуоресценции. Оптическое охлаждение твердотельных структур имеет определенные преимущества перед другими типами охлаждения – термоэлектрическими, механическими и жидкостными. Оптические охладители компактны в отличие от систем с жидким гелием, у них нет вибрации, как у механических систем, и они позволяют достичь более низкой температуры, чем элементы Пельтье. Охлаждение с помощью лазерного излучения может быть эффективно использовано в случае малых твердотельных объектов, применяемых в современной оптоэлектронике, нанофотонике и оптомеханике. Такие технологии оптического охлаждения твердых тел интенсивно исследуются в последнее десятилетие [36, 39-41]. Кроме того, оптические методы термостабилизации могут применяться для улучшения выходных характеристик лазеров [42-44].

Все большую роль в реализации сенсорных систем нового поколения играют различные микро и наночастицы. Ярким примером физической платформы для создания таких систем является микро или наночастица, левитирующая в радиочастотной или оптической ловушке. С помощью этой платформы, основанной на принципах левитирующей оптомеханики, уже создаются

акселерометры, гравиметры, и измерители слабых сил и полей [45]. Для получения указанных сенсоров важно использовать такие частицы, которые можно охлаждать оптически не только трансляционно, как это делается для атомных систем, но и внутренне, уменьшая температуру левитирующей частицы. Поскольку легированные Yb^{3+} микро и нанокристаллы возможно внутренне охлаждать с помощью оптического излучения, эти материалы хорошо подходят для реализации современных сенсорных систем.

Наконец, методы оптического охлаждения могут быть использованы для создания управляемых адгезивных поверхностей, состоящих из полимерной матрицы и микро- или нанокристаллов $\text{Yb:YAl}_3(\text{BO}_3)_4$, в которых под действием внешнего оптического излучения может возникать градиент температуры как за счет нагрева, так и за счет охлаждения.

Также, группы соединений $\text{RAl}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{RGa}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{RMgB}_5\text{O}_{10}$ и $\text{RAl}_2(\text{B}_4\text{O}_{10})\text{O}_{0.5}$ могут быть применены как перспективные люминофоры для создания мощных излучателей видимого диапазона в УФ возбуждением. На сегодняшний день светодиодное освещение является одной из наиболее перспективных технологий искусственного освещения и получило свое широкое распространение благодаря достижениям в сфере разработки белых светодиодов. Светодиоды, в сравнении с лампами накаливания, имеют ряд неоспоримых преимуществ, к которым относят: больший срок службы, интенсивность свечения, меньшее тепловыделение и энергопотребление. В настоящее время существует три основных типа белых светодиодов: комбинация синего светодиода с желтым люминофором; комбинация синего, зеленого и красного светодиодов и, наконец, комбинация УФ-светодиода с синим, зеленым и красным люминофором. В этом случае в качестве оптически нейтральной подложки широко применяются ортобораты RBO_3 из-за высокой твердости, тугоплавкости, устойчивости в большом диапазоне температур, а также химической инертности. Такие бораты с химической формулой RBO_3 принадлежат к классу двойных оксидов, которые содержат анионные группы с сильной внутриатомной ковалентной связью. В зависимости от размера катиона, бораты кристаллизуются в кальцитовом,

ватеритовом и арагонитовом структурных типах, а также в их модификациях [46]. Однако, отмеченные выше бораты составов соединений $RAI(Ga)_3(BO_3)_4$ и $RMgB_5O_{10}$, прежде всего благодаря возможности изоморфных замещений в позициях R , также могут применяться как материалы для изготовления люминофоров. Так, для боратов, легированных церием характерно синее свечение. В боратах, содержащих тербий, наблюдается зеленое свечение. Для боратов, легированных европием, характерно оранжевое и красное свечение соответственно [47]. В основе явления свечения лежит понятие комплексной люминесценции, связанной с переносом заряда (в нашем случае от Ce^{3+} к Tb^{3+} и Eu^{3+}). При реализации процесса переноса энергии электронного возбуждения от одного центра (донора – D) к другому (акцептору – A) интенсивность свечения акцептора A может существенно возрасти. Перенос энергии электронного возбуждения происходит не путем процесса эмиссии – адсорбции фотона, а в результате безызлучательного переноса энергии вследствие кулоновского взаимодействия между донором и акцептором (ферстеровский механизм переноса энергии) [48].

Ряд кристаллических боратов рассматриваемого семейства, в частности $(NdFe_3(BO_3)_4$ [49], $SmCr_3(BO_3)_4$, $HoCr_3(BO_3)_4$, $HoAl_3(BO_3)_4$ [28,29], $TbAl_3(BO_3)_4$ [30] $GdCr_3(BO_3)_4$ [31, 50, 51], являются мультиферроиками и представляют практический интерес для современной магнитоэлектроники.

Следовательно, уникальное сочетание превосходных общезфизических характеристик, в т.ч. высокой теплопроводности, твердости, лучевой прочности, с нелинейно-оптическими, лазерными и магнитоэлектрическими свойствами кристаллов р.з.-боратов предполагает их использование в перспективных технических системах различного типа. Благодаря возможностям широкого изоморфизма в ряду р.з.-ионов, на основе этих кристаллических материалов можно конструировать многофункциональные приборы нового поколения.

Кроме того, выявление общих закономерностей кристаллогенезиса в сложных боратных расплавах с конденсированными анионами может быть не только прогностической основой для поиска новых функциональных синтетических кристаллических материалов, но и для оценки генетической связи с

их природными прототипами и структурными аналогами. Изучение условий кристаллизации в такого рода сложных системах сопоставимо с экспериментальным моделированием процессов природного минералообразования.

1.4.1. Пентабораты RMb_5O_{10} ($R - Y, La-Er; M - Mg, Co, Ni, Cu, Cd$)

Пентабораты с общей формулой RMb_5O_{10} кристаллизуются в моноклинной структуре с пространственной группой $P2_1/c$. Структура RMb_5O_{10} (рис. 3а) может быть представлена в виде бор-кислородных слоев (рис. 3б), параллельных плоскости (102), между которыми располагаются атомы магния и редкоземельного элемента [52]. Слои состоят из колец (рис. 3в), образованных четырьмя пентаборатными блоками, которые объединяются по двум тетраэдрам. Пентаборатные блоки содержат два треугольника и три тетраэдра (рис. 3г). Атомы в позициях B_1, B_2 и B_3 , в окружении тетраэдра, а в B_4 и B_5 треугольное.

Атом редкоземельного элемента координационное число (к.ч.) 10, 8 атомов кислорода имеют одинаковые межатомные расстояния, а 2 других - несколько длиннее или короче.

Магний имеет похожее окружение, но с более низким координационным числом равным шести, где четыре одинаковых и два более длинных расстояния. Магний делит атомы кислорода с двумя треугольниками и с тремя тетраэдрами бора. Два соседних атома магния образуют своего рода димер (например, для $RMgB_5O_{10}$ расстояние $Mg-Mg = 3.22\text{\AA}$), содержащий два общих атома кислорода.

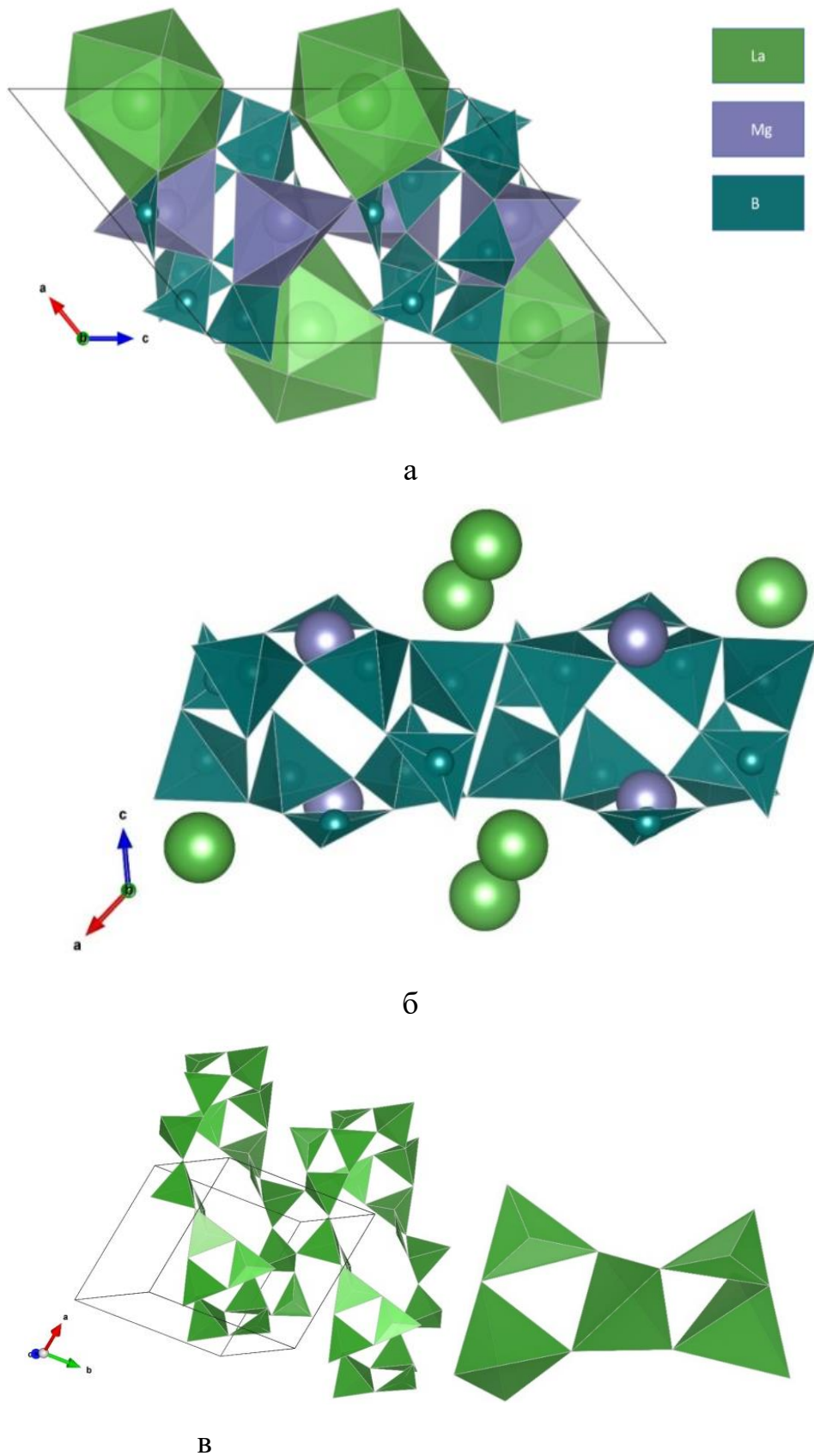


Рис. 3. Проекция структуры $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$ [52]; а – Проекция структуры $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$, б – бор-кислородный слой $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$, в – кольцо из пентаборатных блоков B_5O_{10} , г – пентаборатный блок B_5O_{10} .

Минерал улексит (рис. 4а), формируется в высохших бороносных соляных озерах, солончаках в условиях жаркого сухого климата. В зоне гипергенезиса боросодержащих соленых куполах улексит может образоваться за счет гидробората, реже иньейта или пробертита, если концентрация натрия высока в просачивающихся растворах. Метасоматическим путем может образовываться при испарении застойных вод во вмещающих породах (глины и др.). Минерал пробертит может превращаться в улексит, обстановки их формирования схожи [53]. Улексит содержит подобные MB_5O_{10} пентаборатные блоки (рис. 4б) $NaCa[B_5O_6(OH)_6] \cdot 5H_2O$ [54]. Его структура содержит аналогичный изолированный блок (три тетраэдра и два треугольника), а в минерале пробертит $NaCa[B_5O_7(OH)_4] \cdot 3H_2O$ блоки образуют цепочку.



а



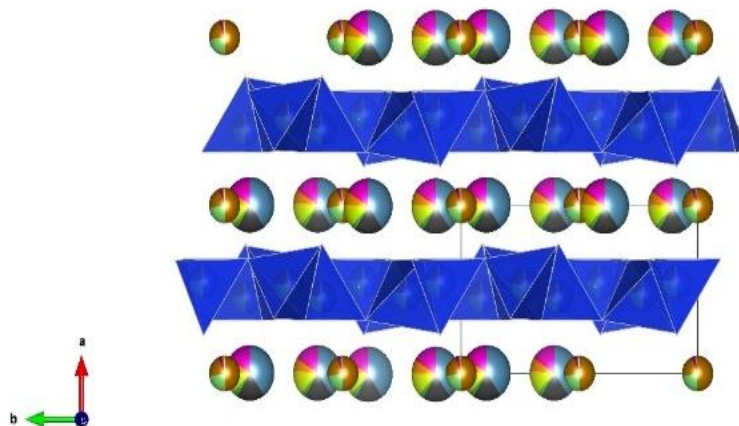
б

Рис. 4. Минерал улексит $NaCa[B_5O_6(OH)_6] \cdot 5H_2O$. Rio Tinto Borax open pit, Rio Tinto Borax Mine, Kramer Borate deposit, Boron, Kern County, California, USA [16] и пентаборатный блок в его структуре [55].

Минерал гадолинит $(Ce,La,Nd,Y)_2FeBe_2Si_2O_{10}$ (рис. 5а) образуется в изменённых щелочных гранитоидах и связанных с ними постмагматическими образованиями. Встречается в гранитных и сиенитовых пегматитах и кристаллических сланцах [56]. Гадолинит имеет схожесть в мотивах с $RMgB_5O_{10}$, в структурах можно выделить слои – из тетраэдров кремния и бериллия в гадолините, а в $RMgB_5O_{10}$ из тетраэдров и треугольников бора. Слои в гадолините одинарные, а в $RMgB_5O_{10}$ они двойные. Структура гадолинита псевдоромбическая, так как угол моноклинности почти 90° , в то время как у пентабората он тупой, от этого структура более искажённая (рис. 5б).



а



б

Рис. 5. Минерал гадолинит $(Ce,La,Nd,Y)_2FeBe_2Si_2O_{10}$ Iveland, Agder, Norway [16] (а) и его структура [57]

В слоях пентабората магния можно выделить двенадцатичленные кольца из тетраэдров бора, соединяющиеся между собой по двум тетраэдрам (рис. 6а). К тетраэдрам присоединяются треугольники бора. В слоях гадолинита также есть кольца, но уже восьмичленные из тетраэдров кремния и бериллия (рис. 6б). Слои похожей топологии с зигзагообразным чередованием крупных и мелких пустот, образованных 12-членными и 4-членными тетраэдрическими кольцами в структуре пентабората, и 8-членными и 4-членными кольцами в структуре гадолинита.

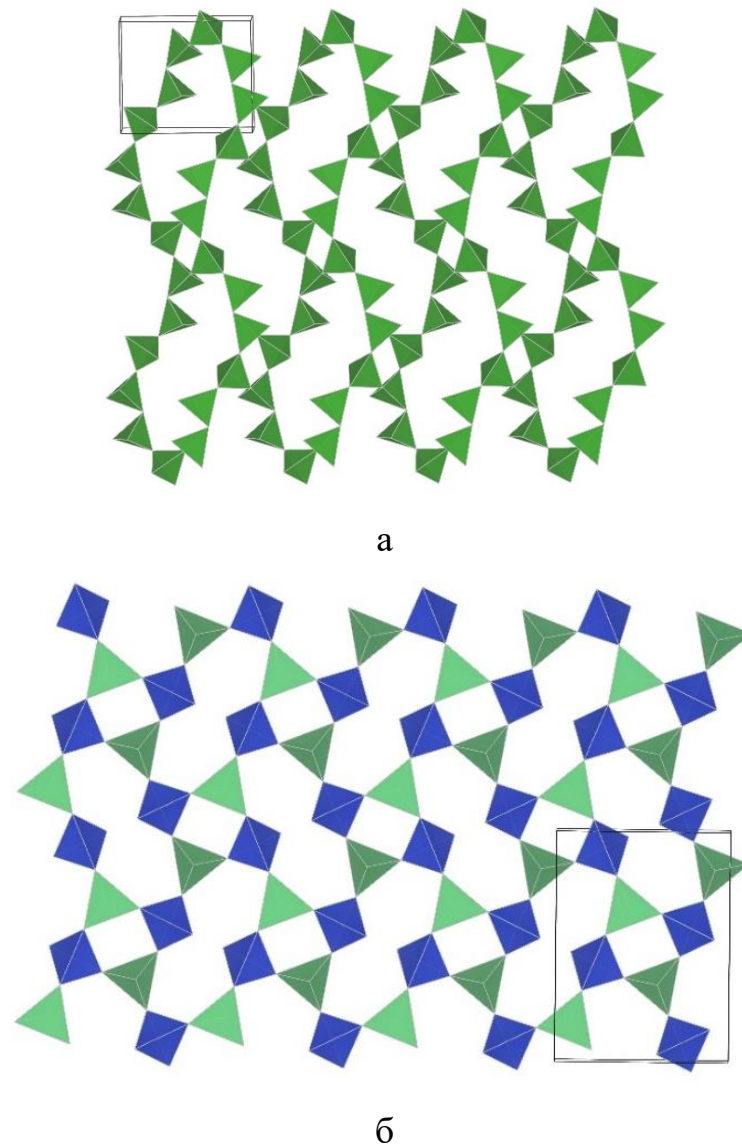


Рис. 6. а – Мотивы колец в структуре $RMgB_5O_{10}$, б – мотивы колец в структуре минерала гадолинит $(Ce,La,Nd,Y)_2FeBe_2Si_2O_{10}$.

Размеры ячеек, полученные и уточненные для порошковых образцов, приведены в таблице 1.

Таблица 1. Параметры элементарных ячеек для фаз $RMgB_5O_{10}$ [54, 58].

R	$a, \text{Å} \pm 0.005$	$b, \text{Å} \pm 0.005$	$c, \text{Å} \pm 0.005$	$\beta^\circ \pm 0.005$	$V, \text{Å}^3$
Y	8.511	7.589	12.246	130.200	604.2
La	8.807	7.611	12.731	131.52	638.9314
Ce	8.798	7.612	12.653	131.50	634.6472
Pr	8.765	7.574	12.591	131.42	626.8005
Nd	8.755	7.549	12.569	131.40	623.1203
Sm	8.723	7.511	12.492	131.25	615.3482
Eu	8.710	7.511	12.500	131.22	615.1068
Gd	8.697	7.480	12.451	131.17	609.7217
Tb	8.683	7.455	12.394	131.04	605.1249
Dy	8.674	7.449	12.387	130.90	604.9523
Ho	8.654	7.424	12.366	130.82	601.2377
Er	8.611	7.400	12.317	130.66	595.3838

Впервые поликристаллы $RMgB_5O_{10}$ были получены в 1980 году путем плавления смеси оксидов R_2O_3 , MgO и B_2O_3 при 1200°C и дальнейшего охлаждения со скоростью $15^\circ\text{C}/\text{ч}$ [54]. Завышенные концентрации MgO и B_2O_3 в отношении стехиометрических коэффициентов, помогли компенсировать потери на испарение. Также, высокая летучесть и разная скорость испарения данных оксидов является препятствием для выращивания качественных кристаллов большого размера стехиометрического состава методом Чохральского, несмотря на то что соединение $LaMgB_5O_{10}$ плавится конгруэнтно при 1140°C .

Синтез соединения $Nd:LaMgB_5O_{10}$ описан авторами [59]. Кристаллы выращивались раствор-расплавным методом TSSG – top seed solution growth, при этом использовался комплексный растворитель с использованием Li_2O , B_2O_3 и LiF . Кристаллы такого же состава, но легированные ионом иттербия описаны в [2]. В этом случае применялась аналогичная технология и состав растворителя. Полученные образцы могут применяться для генерации в области длин волн 1053 и 1057 нм, что делает возможным их использование в оптических устройствах ИК

диапазона. Нестабильность растворителя при высоких температурах и высокая летучесть компонентов усложняет синтез и воспроизводимость экспериментов. Качество кристаллов при таком растворителе довольно низкое и встречаются различные дефекты, а размеры небольшие.

Со-активирование кристаллов лантанового пентабората магния эрбием и иттербием позволяет их применять в качестве активных элементов в лазерах ИК диапазона [60]. (Er, Yb):LaMgB₅O₁₀ были получены методом описанным выше. Концентрация иона Er³⁺ была 0.68 ат.%, а Yb³⁺ 7.51 ат.%, а коэффициенты их распределения - 0.45 и 0.38 соответственно.

Кристаллы гадолиний-магниевого пентабората также были получены авторами [61]. Методом, использовался тот же, но уже с другим растворителем на основе K₂Mo₃O₁₀. Валовой состав шихты описывается формулами Er_{0.03}Yb_{0.20}Gd_{0.77}MgB₅O₁₀ и K₂Mo₃O₁₀ в молярном соотношении 1:2. Замена растворителя позволила облегчить синтез, однако соотношение растворителя и кристаллизуемого соединения в исходной шихте не позволяет получить монокристаллы требуемого размера и качества.

Изучался также синтез и кристаллизация аналогов магниевого пентабората с заменой магния в структуре на цинк, кобальт, медь и т.д. Так, монокристаллы YZnB₅O₁₀ были выращены методом спонтанной кристаллизации. Смесь ZnF₂, Y₂O₃, ZnO и B₂O₃ помещали в вертикальную печь, затем нагревали до 950°C и выдерживали при этой температуре 10 ч до гомогенизации. Далее его охлаждали до 800°C со скоростью 1°C в час, а затем охлаждали до комнатной температуры со скоростью 20°C в час. Монокристаллы GdZnB₅O₁₀ были выращены аналогичным методом [62]. По результатам ультрафиолетовой, видимой и ближней инфракрасной спектроскопии указывается, что эти два соединения потенциально могут быть использованы в качестве оптических материалов в глубоком диапазоне ультрафиолета. Измерения люминесцентных свойств в работе [63] показали, что EuZnB₅O₁₀ имеет характерное красное свечение с длиной волны 610 нм, со временем жизни ⁵D₀ (Eu³⁺) 1,0 мс и квантовым выходом около 18,4%.

Монокристаллы $\text{LaCo}(\text{B}_5\text{O}_{10})$ были выращены раствор-расплавным методом в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CoO-B}_2\text{O}_3$ при 1100°C . Форма кристаллов была в основном изометрической, реже таблитчатой. Кристаллы были темно-фиолетового или фиолетового цвета и имели стеклянный блеск. Монокристаллы $\text{NdCo}(\text{B}_5\text{O}_{10})$ были выращены аналогичным способом [64, 65].

Монокристаллы $\text{LnCd}[\text{B}_5\text{O}_{10}]$ ($\text{Ln} = \text{La, Sm, Eu}$) выращены в серебряных ампулах с избытком B_2O_3 [66]. Стехиометрическую смесь CdO и Ln_2O_3 и избыток B_2O_3 нагревали до 800°C в запаянной серебряной ампуле, а затем выдерживали двое суток при указанной температуре. После охлаждения, полученные образцы промывали теплой водой для удаления избытка B_2O_3 . Кристаллы имели неправильную форму. Судя по данным РФА, в них присутствовали примесные фазы CdB_4O_7 .

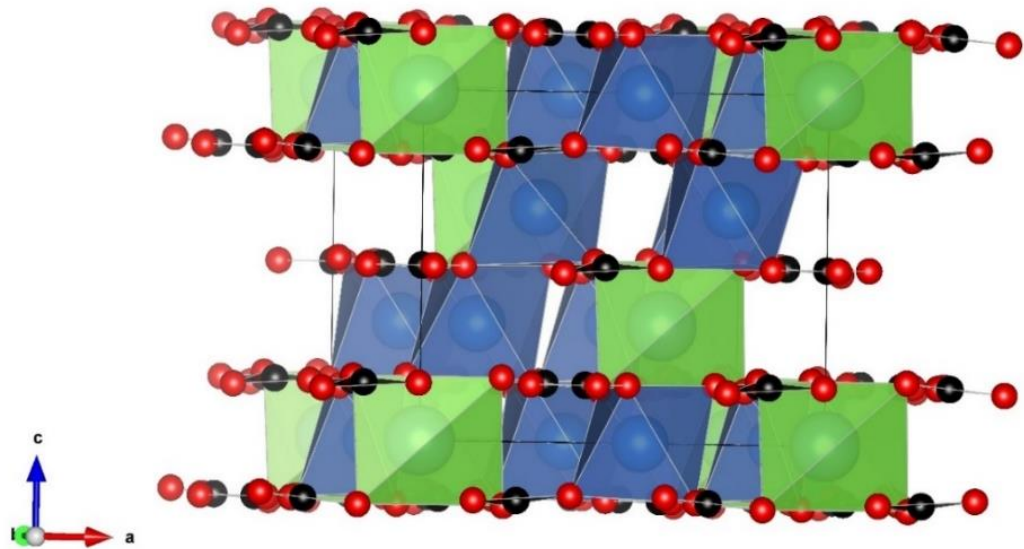
Также были получены монокристаллы $\text{RCo}(\text{BO}_2)_5$ ($R = \text{Y, Gd}$) и $\text{RNi}(\text{BO}_2)_5$ ($R = \text{Nd, Gd}$) [67]. Они выращивались из смесей R_2O_3 , NiO или Co_3O_4 и большого избытка B_2O_3 , плавилась в открытых платиновых тиглях, а затем выдерживались на воздухе при 1000°C в течение 3 ч и охлаждались со скоростью 3°C в час. Магнитная восприимчивость постоянного тока у боратов, подчиняется закону Кюри-Вейсса при температуре выше 75 К, при этом константы Вейсса составляют $\theta = 7,5$ и $2,9$ для соединений Co с $R = \text{Y, Gd}$ соответственно, и $\theta = -7,5$ и $-2,2$ для соединений Ni и $R = \text{Nd, Gd}$.

Аналогичным способом с избытком B_2O_3 выращивались и монокристаллы соединений $\text{RCuB}_5\text{O}_{10}$ ($R = \text{Tm, Lu, Tb}$) [68].

1.4.2. Ортобораты $\text{RGA}_3(\text{BO}_3)_4$ ($R = \text{Y}$ или $\text{Pr} - \text{Yb}$)

Синтетические соединения семейства $\text{RA}_3(\text{BO}_3)_4$ ($R = \text{Y, Pr-Lu}$) - безводные островные бораты с изолированными анионами $(\text{BO}_3)^{3-}$ [69], относящиеся, преимущественно, к структурному типу хантита с пространственной группой $R32$ (рис. 7а) [70]. Минерал хантит (рис 7б) встречается в современных карбонатных отложениях приливно-отливных отмелей, в сезонных соленых озерах. Заполняет

пустоты и покрывает трещины в горных породах; в виде натечных отложений и инкрустаций в пещерах [16].



а



б

Рис. 7. Структура минерала хантит $\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$ [71] (а); минерал хантит $\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$ Turquoise ditch, Amstall, Mühldorf, Krems-Land District, Lower Austria, Austria [16] (б)

Основу структур редкоземельно-алюминиевых боратов составляют R - и Al -полиэдры, а атомы бора находятся в треугольниках из атомов кислорода, изолированных друг от друга. Атомы R располагаются на поворотных тройных осях в вершинах ромбоэдрической ячейки и окружены атомами кислорода, образующими слегка искаженные тригональные призмы. Последние отделены одна от другой чередуясь с ними изолированными борокислородными треугольниками с одной стороны (B_1) и сочленяющимися между собой по ребрам Al -октаэдрами, которые образуют закрученные вокруг оси 3_1 колонки, вытянутые вдоль оси c , с другой. Между колонками вокруг другого сорта винтовых осей (3_2) в почти перпендикулярных к оси c треугольниках, располагающихся на двойных осях, атомы бора (B_2) образуют «винтовую лестницу» (рис. 8). Алюминий находится в центрах граней, группы $(BO_3)^{3-}$ – на серединах ребер и в центре ромбоэдра [72, 73].

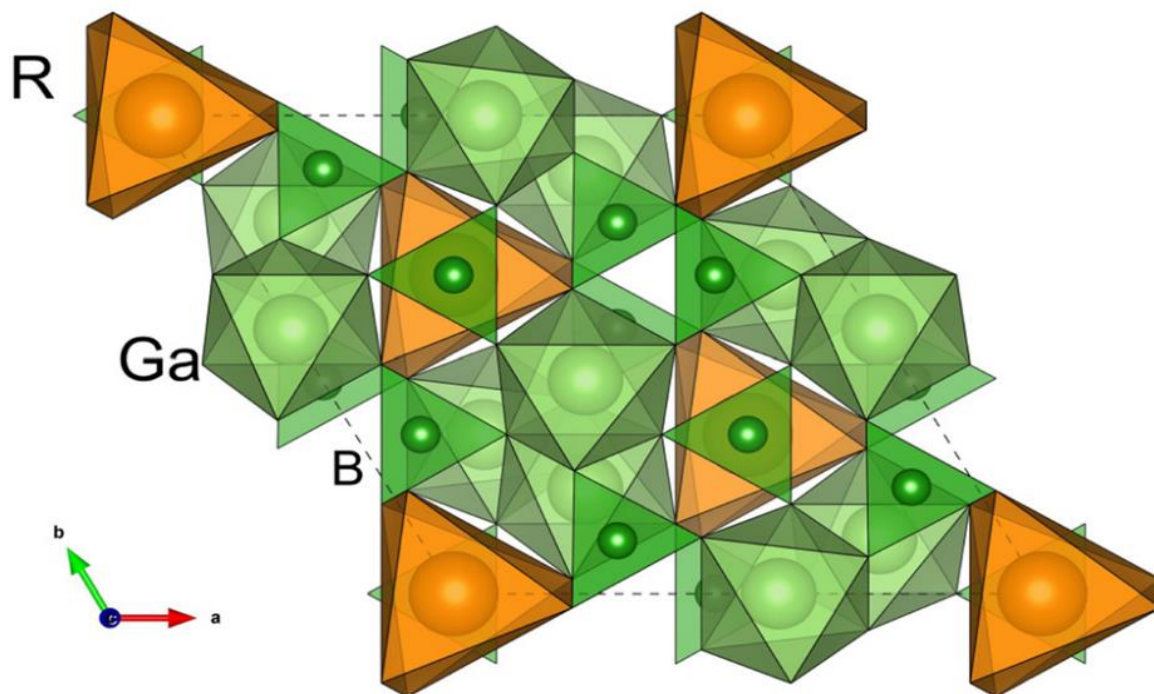


Рис. 8. Различные проекции хантитовой структуры р.з.-алюминиевых боратов.: а- общий вид; б- проекция ab [72].

Более подробные исследования условий кристаллизации редкоземельно-алюминиевых боратов показали, что для неодим-алюминиевого и гадолиний-алюминиевого боратов, помимо хантитовой, существуют также более низкосимметричные высокотемпературные модификации $C2/c$ и $C2$. Обе являются политипными разностями и составляют вместе с хантитом единое семейство [74]. При нагревании кристаллов Nd- и Gd- боратов с хантитовой структурой происходит необратимый переход их в высокотемпературные модификации. Все три структурные разновидности имеют два одинаковых параметра (a и b) элементарных ячеек, что является характерным для политипов. Варьируется параметр c : в моноклинных модификациях он в 2–3 раза больше аналогичного в тригональных. Также во всех трех политипах выделяются две разновидности слоев, параллельных плоскости ab . Слои первого типа ($L2_n$) образованы парами Al – октаэдров, соединенных по ребрам и размноженных в шахматном порядке трансляцией C -решетки. Между собой парные полиэдры сочленены BO_3 -треугольниками. Симметрия слоя $[Al_2B_2O_{10}]$ выше симметрии структуры в целом ($C2/c$ или $C2$) и может быть описана группой $C12/m(1)$. Слои второго типа ($L2_{n+1}$) состоят из R -тригональных призм и Al-октаэдров, объединенных по вершинам в колонки, вытянутые вдоль оси a , а колонки в свою очередь – BO_3 -треугольниками. Симметрия слоя $[RAlB_2O_{10}]$ описывается группой $C12(1)$. Последовательность наложения слоев и формирует определенные политипы [75].

Редкоземельные ортобораты галлия также являются перспективным материалом из-за своих нелинейно-оптических и лазерных свойств, физической и химической устойчивости [76, 77]. Благодаря широкому изоморфизму в позиции редкоземельного элемента и галлия данное соединение крайне многофункционально. Первые двенадцать алюминиевых представителей данной группы боратов были синтезированы в еще в шестидесятых годах прошлого века [78]. Рентгеноструктурный анализ показал изоструктурность ортоборатов такого состава минералу хантиту $CaMg_3(CO_3)_4$ с пространственной группой $R32$. Хорошей альтернативой алюминиевым ортоборатам может стать соединение с общей формулой $RGa_3(BO_3)_4$, так как они имеют сравнительно низкие температуры для

проведения синтеза раствор-расплавным методом. Для галлиевых кристаллов она составляет от 900 до 1000°C и зависит от типа редкоземельного катиона. Кроме того, при кристаллизации не наблюдается полиморфных превращений.

В первые поликристаллические образцы $R\text{Ga}_3(\text{BO}_3)_4$ ($R = \text{Y}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$) были получены авторами [7]. Оксиды $R_2\text{O}_3$, Ga_2O_3 и H_3BO_3 смешивались в пропорции 1:3:8 нагревались до 750°C на воздухе (для $R=\text{Y}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}$), в кислородной атмосфере (для Eu), в азотной атмосфере (для Tb). Метод порошковой дифракции (таблица 2) также показал изоструктурность соединения хантиту. Позднее были синтезированы кристаллы размером 3 мм раствор-расплавным методом с использованием растворителей $\text{PbF}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ и $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ [79]. Полученные кристаллы были изоструктурны хантиту, однако параметры элементарной ячейки (таблица 3) отличались от результатов, полученных от поликристаллов. Это может объясняться вхождением ионов висмута из растворителя в структуру кристаллов.

Таблица 2. Параметры элементарных ячеек для поликристаллических образцов $R\text{Ga}_3(\text{BO}_3)_4$ [7].

R	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$
Y	9.43	7.37
Sm	9.45	7.41
Eu	9.44	7.40
Gd	9.44	7.39
Tb	9.43	7.38
Dy	9.43	7.37

Таблица 3. Параметры элементарных ячеек для кристаллов $RGa_3(BO_3)_4$ [79].

R	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$
Y	9.459(4)	7.438(3)	576.2(4)
Nd	9.492(5)	7.505(2)	585.6(5)
Sm	9.475(6)	7.470(3)	580.4(6)
Eu	9.456(6)	7.459(8)	577.7(9)
Gd	9.475(3)	7.462(1)	580.4(3)
Tb	9.457(5)	7.453(3)	577.1(6)
Dy	9.457(3)	7.440(2)	576.3(3)
Ho	9.439(5)	7.396(3)	570.7(5)
Er	9.446(4)	7.423(2)	573.2(4)

Самая подробная информация о структурных особенностях и способах выращивания редкоземельно-галлиевых ортоборатах представлена в обзоре [80]. Авторами систематизированы все полученные на то время данные по синтезу и характеристике $RM_3(BO_3)_4$, включая бораты с катионами галлия. Были подробно исследованы высокотемпературные системы на основе растворителей $PbF_2-B_2O_3$ и $Bi_2O_3-B_2O_3$ и подробно описали их фазовые диаграммы.

От содержания $YGa_3(BO_3)_4$ в шихте зависит интервал температур плавления, если содержание не превышает 45 мас.%, то шихта не плавится при температуре 900-700°C (рис. 9). Если концентрация PbF_2 менее 40 мас.%, то $YGa_3(BO_3)_4$ способен кристаллизоваться как из расплава, так и в результате твердофазного синтеза. Вблизи изотермы плавления 900°C возможна монофазная кристаллизация $YGa_3(BO_3)_4$ из раствора в расплаве $PbF_2-B_2O_3$. Область кристаллизации ограничена концентрациями $YGa_3(BO_3)_4$ от 20 до 40 мас.% и соотношениями PbF_2 и B_2O_3 по массе от 1:2 до 2:1. За ее пределами образуются другие твердые фазы.

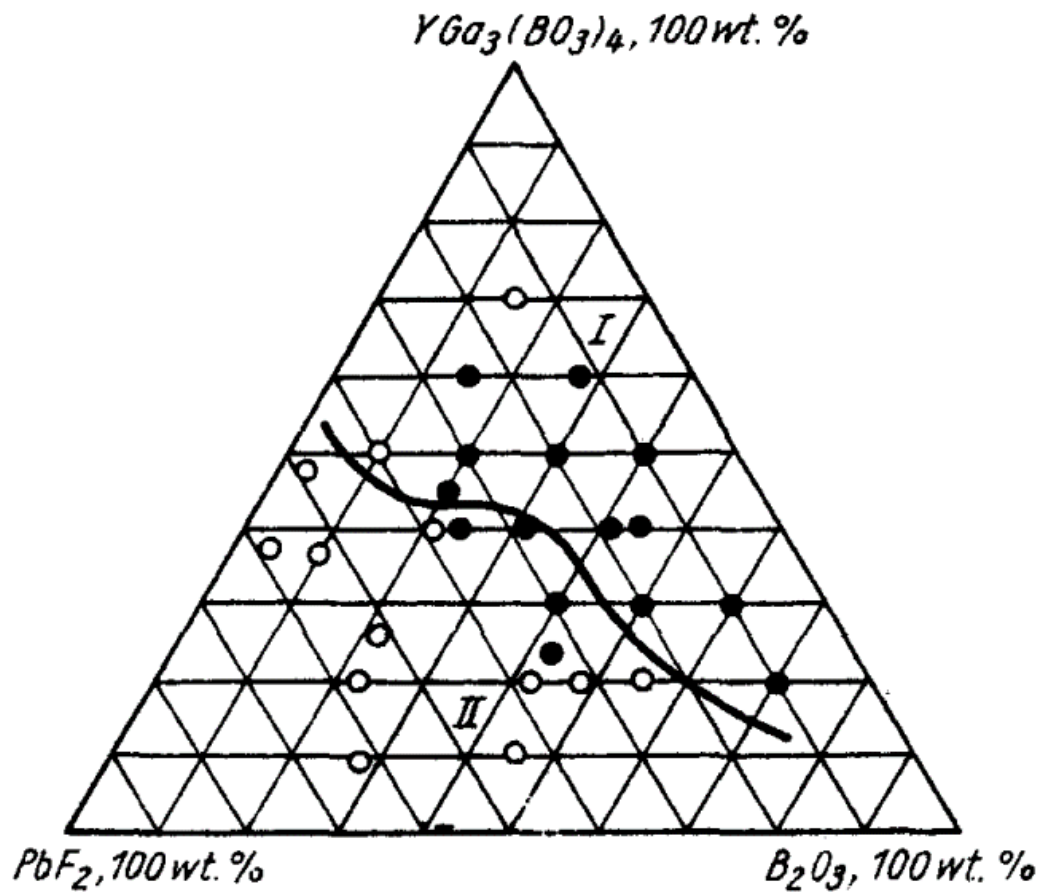


Рис. 9. Поля кристаллизации $YGa_3(BO_3)_4$ -(PbF_2 - B_2O_3) и изотермическая зона плавления ($900^\circ C$): I - "частичное плавление"; II - полное плавление [80].

В случае системы $YGa_3(BO_3)_4 - (Bi_2O_3-B_2O_3)$ (рис. 10), если концентрация $YGa_3(BO_3)_4$ ниже 23 мас.%, полное плавление происходит при $900^\circ C$. Область формирования в данном случае значительно шире, чем в системе, указанной выше. Однако, если концентрация B_2O_3 выше, чем 70 мас.%, наблюдается расслоение раствора-расплава и образуются побочные фазы.

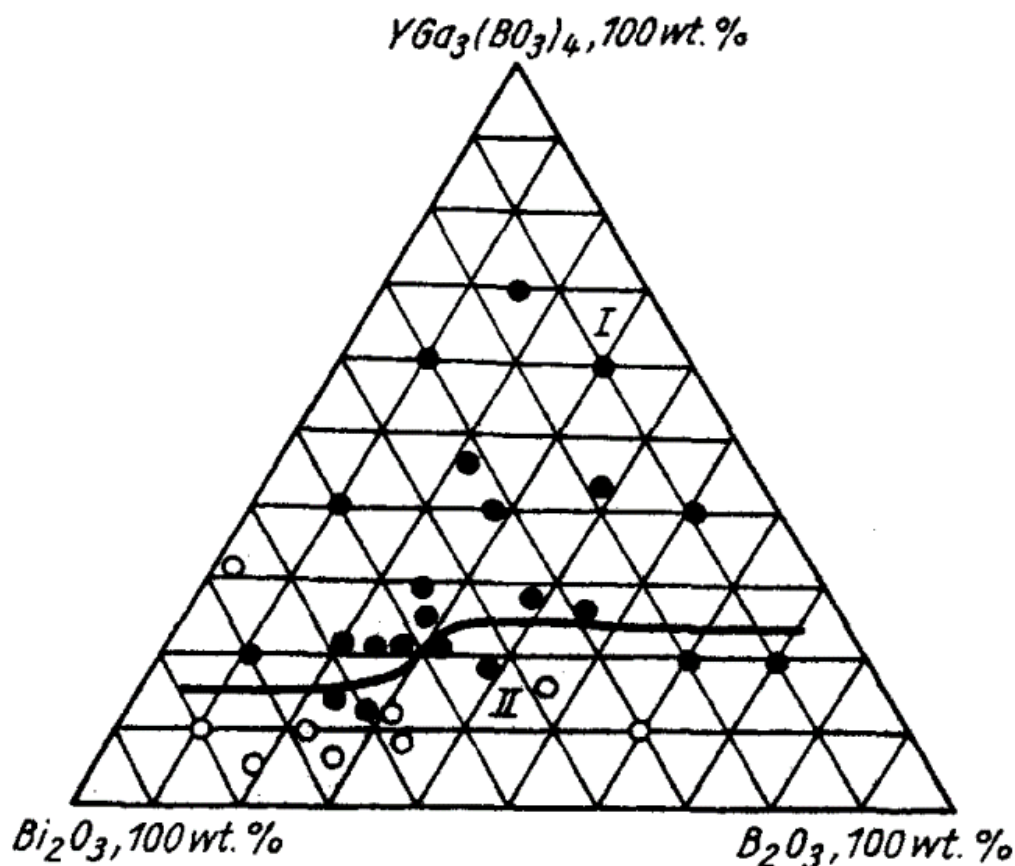


Рис. 10. Поле кристаллизации при 900-700°C в системе $YGa_3(BO_3)_4-(Bi_2O_3-B_2O_3)$ (показано заполненными «черными кружками») и изотермическое плавление при 900°C [80].

Теоретические аспекты природы люминесценции $GdAl_3(BO_3)_4$, легированного ионами Eu^{3+} и Tb^{3+} , приведены в статье [6]. Впервые были описаны некоторые структурные параметры и цвет флуоресцентного излучения боратов галлия $RGa_3(BO_3)_4$ ($R=Y, Sm-Dy$) [7]. Исследование параметров в вакуумном ультрафиолете возбуждения и излучения люминофоров зеленого цвета с химической формулой $Tb:RGa_3(BO_3)_4$ ($R=Y, Gd$) привело к выводу, что эти люминофоры являются превосходными люминесцентными материалами в условиях плазменного разряда, преобразуя вакуумное ультрафиолетовое излучение в видимый свет [8].

Спектры люминесценции $EuGa_3(BO_3)_4$ и $HoGa_3(BO_3)_4$ описаны в [9]. Подобные люминесцентные характеристики кристаллов $RGa_3(BO_3)_4$ ($R = Nd, Sm, Tb, Er, Dy, Ho$) были повторно исследованы авторами [10].

ГЛАВА 2. ТЕХНИКА И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

2.1. Ростовое оборудование

Синтез поликристаллических образцов и выращивание кристаллов проводились в вертикальных печах сопротивления с фехрелевым нагревателем мощностью до 3 кВт (рис. 11). Максимально допустимая температура в рабочей зоне печи при длительной эксплуатации - 1150°C. Контроль температуры осуществлялся с помощью терморегулятора Протерм-100 с комплектом Pt/Rh–Pt-термопар (градуировка ПП10). Для достижения расчетных значений температурного градиента намотка выполняется с изменяемым шагом - в центральной части рабочей зоны печи намотка идет с увеличенным шагом, а к концам шаг намотки уменьшается, что позволяет компенсировать отвод тепла по краям рабочей зоны и сделать температурный градиент по высоте печи более однородным. Точность поддержания температуры в рабочей зоне находится в пределах $\pm 0.1^\circ\text{C}$ благодаря применению прецизионного контроллера и комплекта из двух термопар, одна из которых (регулирующая) подведена непосредственно к фехрелевому нагревателю, а другую (контрольная) вводят непосредственно в рабочую зону печи, что позволяет объективно контролировать температурное поле в области роста кристалла.



Рис. 11. Вертикальная печь сопротивления.

2.2. Методика ростовых экспериментов

Все эксперименты выполнения методом раствор-расплавной кристаллизации из высокотемпературных комплексных растворов-расплавов.

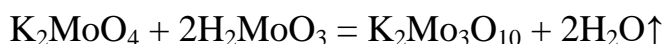
2.2.1. Исходные вещества

Исходными веществами для выращивания монокристаллов $RMgB_5O_{10}$ и $RGa_3(BO_3)_4$ служили оксиды R_2O_3 (R – редкоземельные элементы и Y), Ga_2O_3 , MgO , Bi_2O_3 , а также H_3BO_3 , H_2MoO_4 и K_2MoO_4 . Степень очистки реактивов приведена в таблице 4.

Таблица 4. Квалификация используемых реактивов.

Реактив	Квалификация
R_2O_3	99.96 и выше
MgO	чда
Bi_2O_3	чда
H_3BO_3	охч
H_2MoO_4	чда
K_2MoO_4 .	охч

Тримолибдат калия $K_2Mo_3O_{10}$ предварительно синтезировался при $650^\circ C$ из молибдата калия и молибденовой кислоты согласно реакции



K_2MoO_4 , в свою очередь получали прокаливанием в Pt чашке при температуре $500^\circ C$ в течение 24 часов, а MoO_3 - прокаливая при той же температуре H_2MoO_4 . Реактив считался полностью обезвоженным и готовым к использованию, если в течение нескольких часов прокаливании масса навески не изменялась.

2.2.2. Твердофазный синтез

Данный метод применяется для сравнительно быстрого синтеза поликристаллических образцов. Это позволяет получить образцы вещества для

дальнейшего синтеза монокристаллов раствор-расплавным методом. Также можно отследить оптимальное количество примеси, например, для люминофоров Исходная шихта в стехиометрических соотношениях прессовалась в таблетки в пресс-форме диаметром 15 мм с усилием 6×10^4 Н на гидравлическом прессе ПГР-10. Температуры и длительность синтеза варьировались в широких пределах с зависимости от типа синтезируемого материала.

2.2.3. Основные методические приемы получения монокристаллов раствор-расплавным методом

Применение раствор-расплавного метода обусловлено его преимуществами для соединений, которые имеют высокую температуру плавления, низкую растворимость в водных растворах, либо разлагаются при плавлении.

В природе раствор-расплавная кристаллизация наблюдается на первых стадиях магматического процесса формирования кристаллов. Изначально данный метод был применим для получения магматогенных минералов, однако, в дальнейшем получил широкое применение в поисковых работах по кристаллизации сложных многокомпонентных систем.

Для того, чтобы провести успешный синтез раствор-расплавным методом, требуется подобрать подходящий растворитель. Таким образом, растворитель должен существенно понижать температуру процесса кристаллизации, иметь хорошую растворяющую способность кристаллизуемого вещества, не формировать твердые растворы с кристаллизуемым веществом, быть инертным к материалу тигля и растворяться в традиционных растворителях, обладать невысокой вязкостью и низкой упругостью пара, быть устойчивым в широком диапазоне кристаллизации.

Перед экспериментами очень важно исследование фазовых соотношений, поиск областей систем, где в равновесии с раствором-расплавом существует лишь одна – искомая фаза, а также последующее изучение температурной зависимости ее растворимости в рамках областей первичной кристаллизации, кинетики и механизма роста кристаллов. Такая подготовка помогает минимизировать

получение нежелательных фаз. Важно также располагать информацией о структурных особенностях кристаллизационной среды.

2.2.4. Спонтанная кристаллизация

При поисковых работах удобнее всего использовать метод спонтанной кристаллизации, ввиду относительно непродолжительного времени экспериментов. Однако, качество и размер кристаллов в результате могут иметь не самые хорошие показатели, так как образуется множество центров кристаллизации и условия эксперимента сложнее контролировать. Ростовой цикл при таком методе сводится к трем этапам работы:

1. Приготовление шихты, по заранее рассчитанным навескам
2. Плавление шихты, гомогенизация расплава
3. Охлаждение системы

Выращивание $RMgB_5O_{10}$ проводилось методом спонтанной кристаллизации из высокотемпературного раствора-расплава. Растворители на основе тримолибдата калия наиболее приемлемы для выращивания кристаллов различных семейств тугоплавких боратов, однако следует отметить, что редкоземельно-магниево-бораты в расплаве $K_2Mo_3O_{10}$ растворяются инконгруэнтно и в результате расплав обогащается оксидами бора и редкоземельных металлов, а оксиды редкоземельных элементов в свою очередь способствуют формированию RBO_3 кальцитовой или же фатеритовой модификаций в зависимости от температуры [81]. Соотношение $K_2Mo_3O_{10}/LaMgB_5O_{10}$ изменялось от 40/60 до 90/10 мас. %. В ходе предварительных экспериментов оптимальная величина $K_2Mo_3O_{10}/LaMgB_5O_{10}$ определялась по таким показателям, как температура кристаллизации, выход и качество спонтанных кристаллов.

Спонтанная кристаллизация соединения $RGa_3(BO_3)_4$ проводилась с использованием комплексного растворителя $Bi_2O_3-B_2O_3-R_2O_3-Ga_2O_3$. Соотношение кристаллизующего вещества и растворителя было 38 мас.% $RGa_3(BO_3)_4$ - 62 мас.% $Bi_2O_3-B_2O_3-R_2O_3-Ga_2O_3$, при этом соотношение $R_2O_3:Ga_2O_3:B_2O_3$ было 1:3:4 (в

молярном соотношении). Содержание V_2O_5 оставалось постоянным и составляло 38 мас.% от общей массы шихты.

2.2.5. Выращивание кристаллов на затравках

Монокристаллы 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 0.2x0.2x0.4 до 0.5x0.5x1.5 мм, и "объемных", более крупных - для определения температуры насыщения раствора-расплава. Соотношения составов растворителя и кристаллизуемого вещества были от 40/60 до 90/10 мас.%.

Первоначально температура насыщения определялась путем введения в расплав пробной затравки на промежуток времени от 30 минут до суток в зависимости от ожидаемого отклонения от температуры насыщения, контролируя ее вес и изменение микрорельефа граней. При этом в печи создавался градиент температур по высоте тигля с превышением температуры у дна на 2-3°C по сравнению с зеркалом расплава во избежание образования паразитных кристаллов в его объеме в течение эксперимента. Продолжительность выращивания монокристалла составляет от 30 до 40 суток (в зависимости от состава раствора-расплава и ожидаемых размера кристалла).

2.3. Методы изучения состава, структуры и свойств

Рентгенофазовый анализ синтезированных образцов выполнен с использованием порошкового дифрактометра Rigaku MiniFlex300 и ДРОН-УМ1 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, $\lambda = 1.54056\text{\AA}$, непрерывный режим съемки, $2\theta = 6^\circ - 70^\circ$). Интерпретация полученных результатов осуществлялась с помощью базы данных ICSD.

Параметры элементарных ячеек и сингония кристаллов определялись на четырехкружном монокристалльном дифрактометре Xcalibur S с CCD-детектором. Съемка проводилась на Mo-излучении ($\lambda = 0.71069\text{\AA}$) с использованием графитового монохроматора.

Для количественного химического анализа (EMPA) полированных образцов RMB использовался волновой анализатор Jeol JSM-6480LV (Япония) с волновым дифракционным спектрометром INCA Wave-500 (Oxford Instrument Ltd., Великобритания) и электронный микроскоп LEO 1420VP, оснащенный энергодисперсионным анализатором INCA Energy-350. Так как многие кристаллы имели плоскопараллельные грани, из них необязательно было делать шашки, поэтому при съемке они были прикреплены на двустороннюю проводящую угольную клейкую ленту. Возможности приборов позволяют исследовать вещество во вторичных и отраженных электронах с параллельным проведением анализа вещества в конкретной структурной позиции, что делает реальным проведение детальных исследований твердого вещества как с точки зрения структурного, так и химического анализа.

Коэффициент распределения легирующих примесей (K_s) в кристаллах рассчитывался по формуле $K_s = C_{\text{cryst}}/C_{\text{diss}}$, где C_{cryst} - содержание примесного иона в кристалле и C_{diss} - его содержание в шихте.

Абсорбционные свойства кристаллов изучались при комнатной температуре на двулучевом спектрофотометре Varian CARY 5000 в спектральных областях 850-1050 и 1400-1600 нм. Спектры поглощения записывались в поляризованном свете с использованием поляризационной призмы Глана-Тейлора. При изучении кинетических характеристик люминесценции в качестве источника возбуждения использовался оптический параметрический генератор на кристалле ВВО, излучающий на длине волны около 976 нм, который накачивался третьей гармоникой лазера на кристалле Nd:YAG. Длительность световых импульсов возбуждения составляла 20 нс. 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. Кинетики затухания люминесценции усреднялись по 512 измерениям. Для каждого исследуемого кристалла проводилась серия из трех измерений.

Спектры нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) измерялись с помощью Фурье-спектрометра BRUKER IFS 125HR в спектральном диапазоне 50–5000 см^{-1} при комнатной температуре. Измерения проводились в двух спектральных диапазонах: в дальнем ИК-диапазоне 50–650 см^{-1} с использованием светоделителя Mylar и в среднем ИК-диапазоне 400–5000 см^{-1} с использованием светоделителя KBr. В обоих случаях в качестве источника излучения использовался Globar. Для регистрации интерферограмм в дальнем и среднем ИК-диапазонах применялись пироэлектрические приемники DTGS и DLATGS соответственно.

Регистрация спектров люминесценции производилась по методу синхронного детектирования (синхронный усилитель SR830). Источником возбуждения люминесценции служил полупроводниковый лазерный диод (InGaAs) с волоконным выводом излучения на длине волны 976 нм. Излучение люминесценции собиралось объективом с широкой апертурой на входной щели монохроматора МДР-23. Выходной сигнал с усилителя оцифровывался с помощью аналого-цифрового преобразователя и сохранялся на компьютере.

Спектры фотолюминесценции и возбуждения на керамических образцах и монокристаллах измерены на спектрометре Cary Eclipse (Agilent Technologies, ксеноновый источник 75 кВ, длительность импульсов $\tau = 2$ мкс, частота $\nu = 80$ Гц, разрешение 0.5 нм, медная ячейка 10×20 мм) при комнатной температуре. Все измерения проводились в одинаковых условиях с учетом приборной погрешности.

Образцы орто- и пентаборатов исследовались методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического анализа (ТГА) на термоанализаторе STA 449 F5 Jupiter® (Netzsch, Германия). Измерения проводились в атмосфере аргона в PtRh20-тиглях в температурном диапазоне 50–1250°C со скоростью нагрева/охлаждения 20°C/мин.

ГЛАВА 3. РАСТВОР-РАСПЛАВНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ И ХАРАКТЕРИСТИКА $R\text{MgB}_5\text{O}_{10}$

3.1. Спонтанная кристаллизация $R\text{MgB}_5\text{O}_{10}$ ($R - \text{La-Er}, \text{Y}$)

Спонтанная кристаллизация проводилась в интервале температур 800–1000°C с использованием растворителя $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ (рис. 12). Шихта состояла из кристаллизующей фазы и растворителя в соотношении 30/70 мас.%. Её загружали в платиновый тигель, помещали в печь, нагревали до 900°C и выдерживали в течение 24 ч до полной гомогенизации расплава. Затем охлаждали до 800°C со скоростью 1°C/ч, а затем со скоростью 10°C/ч до 300°C.

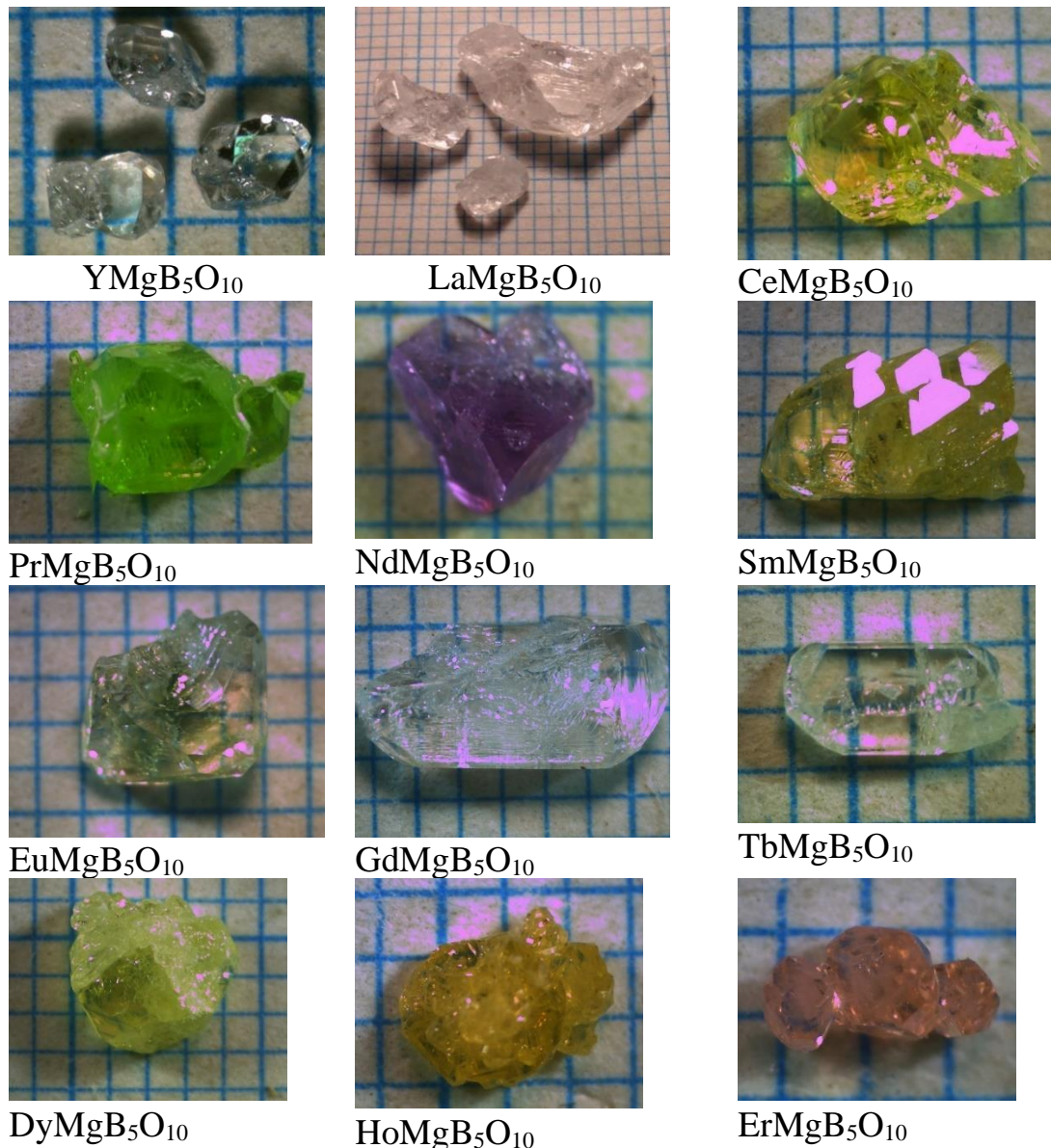


Рис. 12. Кристаллы $R\text{MgB}_5\text{O}_{10}$, выращенные методом спонтанной кристаллизации (масштабная сетка - 1 мм)

3.1.1. Твердофазный синтез и спонтанная кристаллизация $TmMgV_5O_{10}$

При твердофазном синтезе изначально использовались оксиды в стехиометрических соотношениях, соответствующие составу $TmMgV_5O_{10}$. В результате образовывался только $TmVO_3$. Согласно принципу Ле Шателье, избыток одного из компонентов смещает направление реакции в сторону образования желаемой фазы. Дальнейшие эксперименты проводились со 100% избытком MgO . В результате удалось получить практически монофазный образец $TmMgV_5O_{10}$ при $900^\circ C$.

Спонтанные кристаллы $TmMgV_5O_{10}$ размером до 1 мм (рис. 13) были успешно выращены из высокотемпературного раствора-расплава с использованием $K_2Mo_3O_{10}$. В качестве кристаллообразующего компонента был взят ранее синтезированный твердофазным методом $TmMgV_5O_{10}$. Шихта состояла из кристаллизуемой фазы и растворителя в соотношении 30/70 мас.%. Её загружали в платиновый тигель объемом 15 мл, помещали в печь, нагревали до $900^\circ C$ и выдерживали в течение 24 ч до полной гомогенизации расплава. Затем охлаждали до $800^\circ C$ со скоростью $1^\circ C/ч$, а затем со скоростью $10^\circ C/ч$ до $300^\circ C$.

Были проведены предварительные рентгеновские исследования для поиска образца с наилучшим дифракционным профилем, для дальнейшей съемки монокристалла. Было показано, что полученные образцы представляют собой поликристаллы или двойники [81].

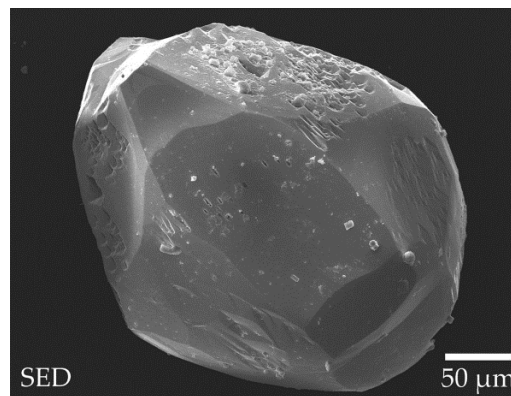


Рис. 13. Спонтанные кристаллы $TmMgV_5O_{10}$, выращенные из системы на основе $K_2Mo_3O_{10}$.

3.1.2. Рентгеновские исследования и термический анализ

Данные РФА для $\text{TmMgB}_5\text{O}_{10}$ представлены на рисунке 14. Картина хорошо соответствует образцу из cif-файла ICSD #4489 (рис. 14).

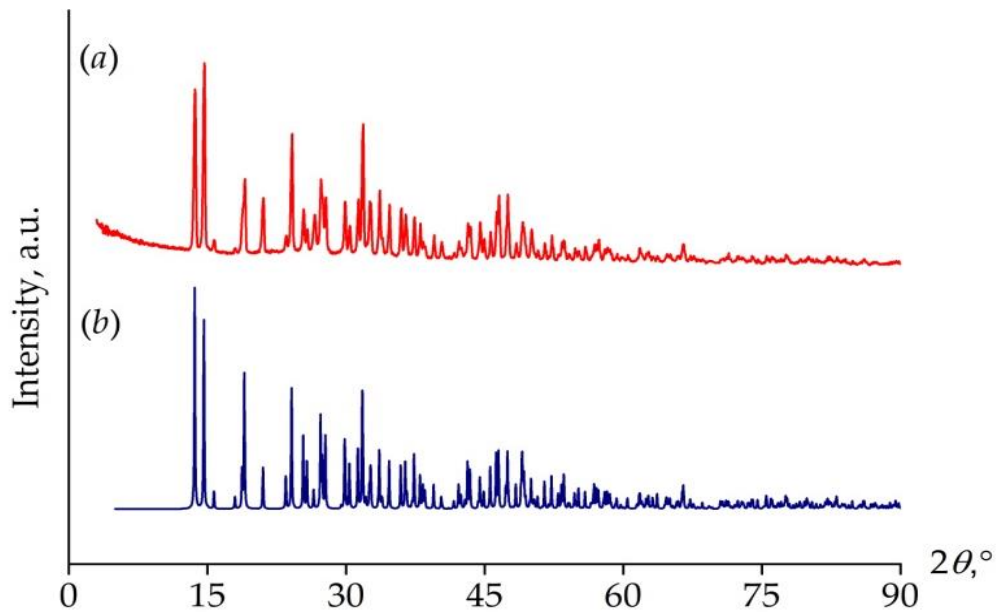


Рис. 14. РФА $\text{TmMgB}_5\text{O}_{10}$ (а) и cif-файл (ICSD #4489) (б).

Качественный микрорентгеноспектральный анализ показал соответствие заданному составу (рис. 15).

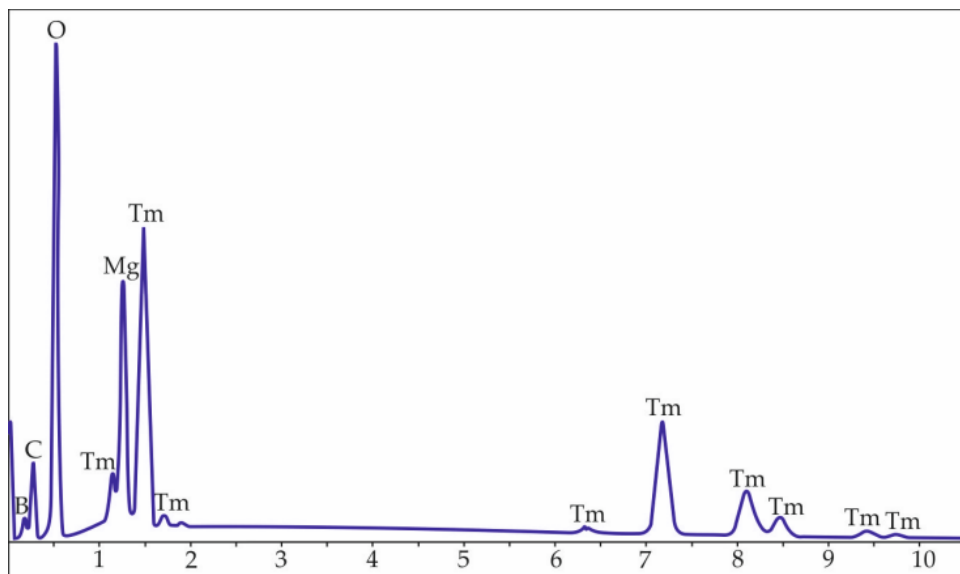


Рис. 15. Качественный микрорентгеноспектральный анализ кристалла $\text{TmMgB}_5\text{O}_{10}$.

Данные термического анализа в диапазоне температур 50-1200°C показаны на рисунке 16. На кривой нагревания можно отметить один сильный эндотермический эффект с температурой ~1020°C, на кривой охлаждения экзотермический пик отсутствует, что говорит об разложении образца. После нагревания остаток был исследован методом РФА, который показал продукты разложения – смесь $TmVO_3$ и $Mg_2B_2O_5$. Эти результаты согласуются с ранее полученными для кристаллов $Yb:YMgB_5O_{10}$ [82].

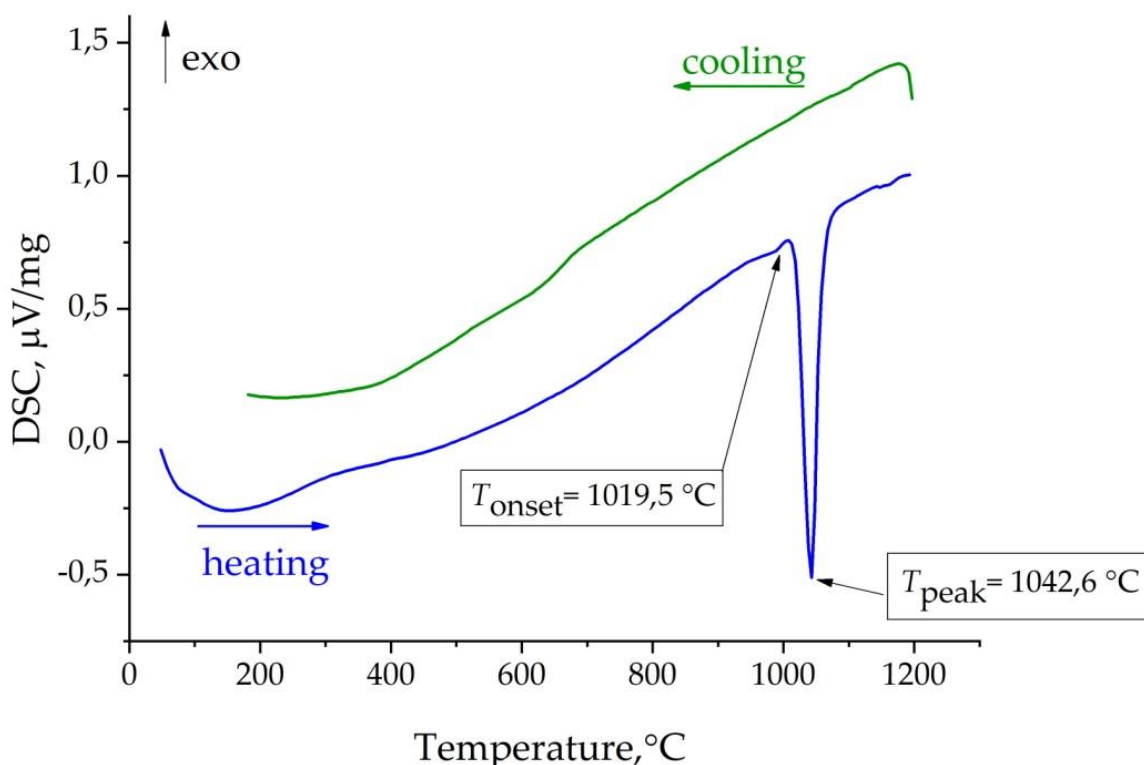


Рис. 16. Кривая ДСК соединения $TmMgB_5O_{10}$ в диапазоне температур 50-1200°C.

3.1.3. Спектрально-люминесцентные свойства

Спектры возбуждения и излучения фотолюминесценции $TmMgB_5O_{10}$ показаны на рисунке 17. На спектре возбуждения (рисунок 17а) наблюдается типичный переход иона Tm^{3+} , острая линия с максимумом на 358 нм, соответствующая переходу $^3H_6 \rightarrow ^1D_2$ [83]. Поскольку непрякая энергетическая щель составляет около 6,37 эВ, возбуждение с такими высокими энергиями перехода невозможно в диапазоне 220–340 нм. Для спектра поглощения были зарегистрированы стандартные острые линии для Tm^{3+} (рисунок 17б), с

максимумами на 455, 479, 667 и 753 нм соответствующие переходам ${}^1D^2 \rightarrow {}^3F^4$, ${}^1G^4 \rightarrow {}^3H^6$, ${}^1G^4 \rightarrow {}^3F^4$ и ${}^3H^4 \rightarrow {}^3H^6$ соответственно [84]. Наиболее интенсивный переход наблюдается для ${}^1D^2 \rightarrow {}^3F^4$, который излучает в синей области. При этом интегральная интенсивность существенно мала из-за наличия концентрационного тушения. Квантовый выход также мал, около 3%. Такое чрезвычайно низкое значение может указывать на концентрационное тушение через все резонансные каналы кросс-релаксации «вверх» и «вниз» [85]. Рассчитанное расстояние Тм–Тм в структуре (3,94 Å) приводит к концентрационному тушению. Однако несмотря на то, что этот материал является изолятором, обнаружено наличие пиков в синем спектральном диапазоне.

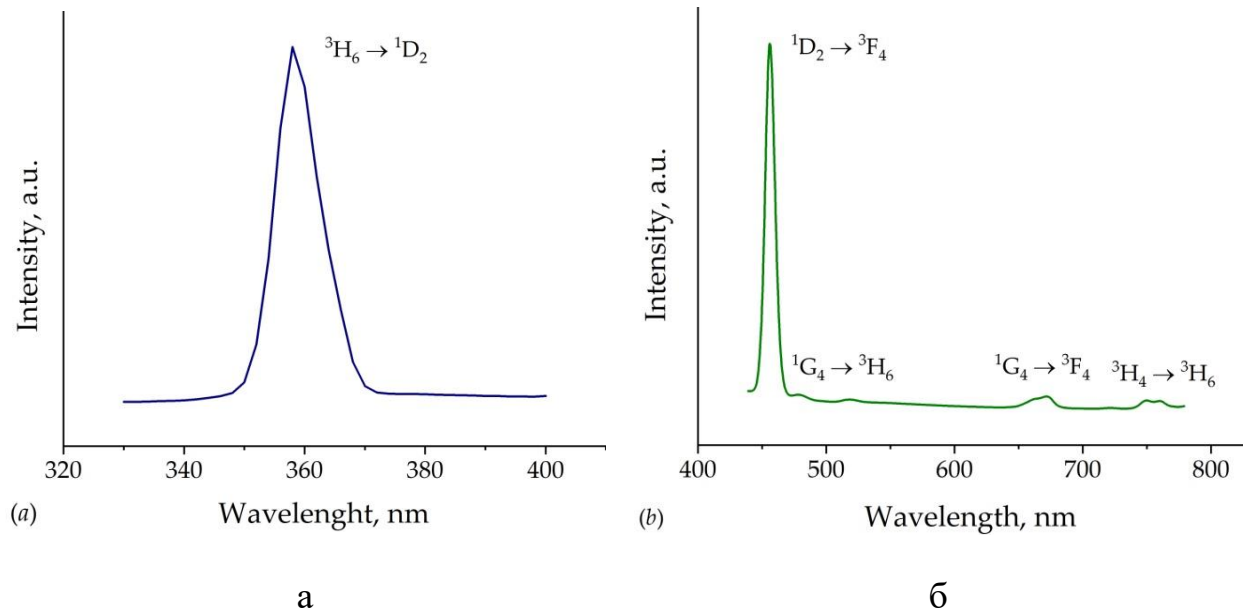
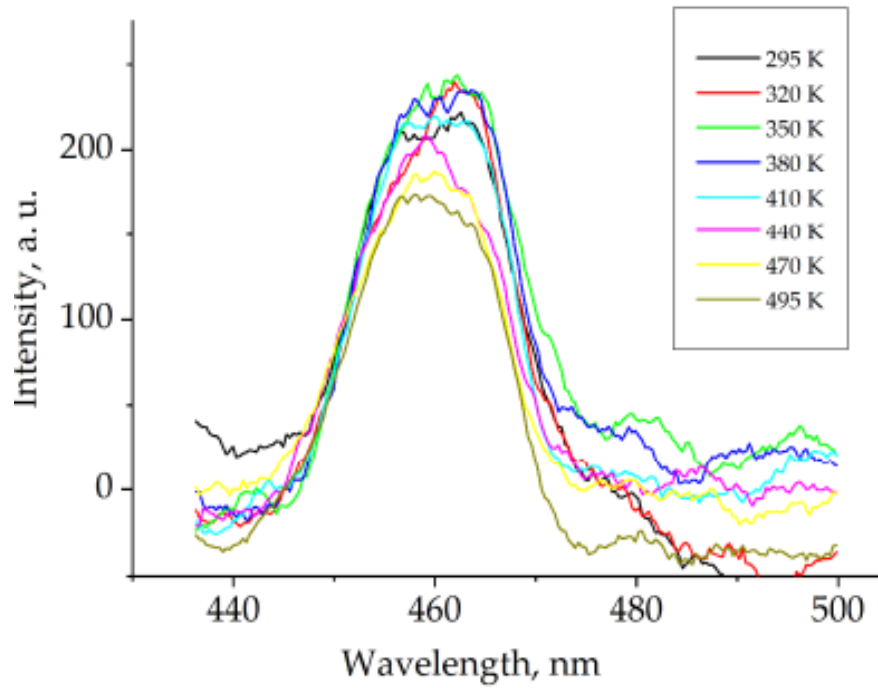


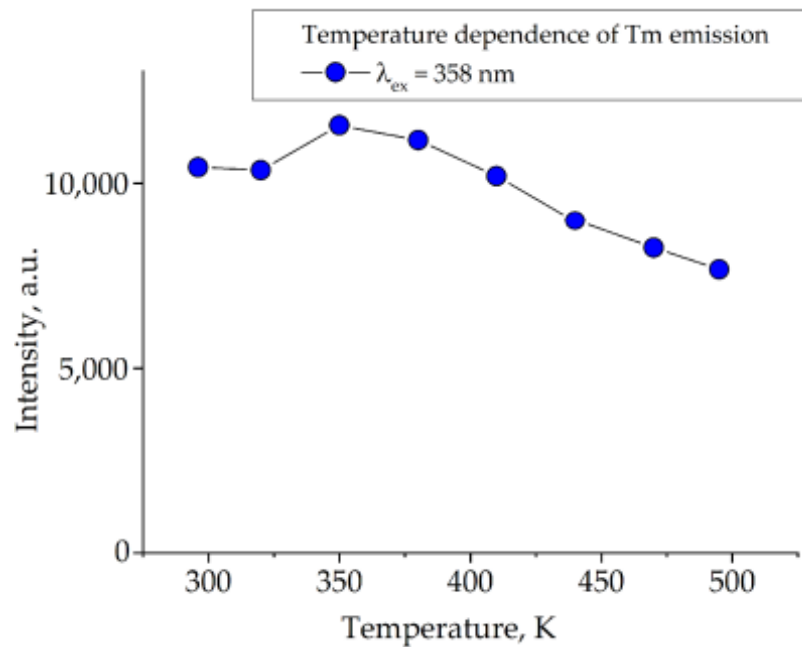
Рис. 17. Спектры (а) возбуждения ($\lambda_{em} = 455$ нм) и (б) поглощения ($\lambda_{em} = 358$ нм) $TmMgB_5O_{10}$.

Исследуемые кристаллы демонстрируют термическую стабильность фотолюминесценции (рис. 18). С ростом температуры полная интегральная интенсивность перехода ${}^1D_2 \rightarrow {}^3F_4$ медленно уменьшается, что указывает на стандартное термическое тушение фотолюминесценции для $TmMgB_5O_{10}$. Термическая стабильность фотолюминесценции в матрице, активированной тербием, выше, чем в других матрицах, например, в кристаллах BaY_2F_8 [86] и

порошке YNbO_4 [87]. Следует отметить, что другие переходы в температурной зависимости не были обнаружены из-за их малой интенсивности.



а



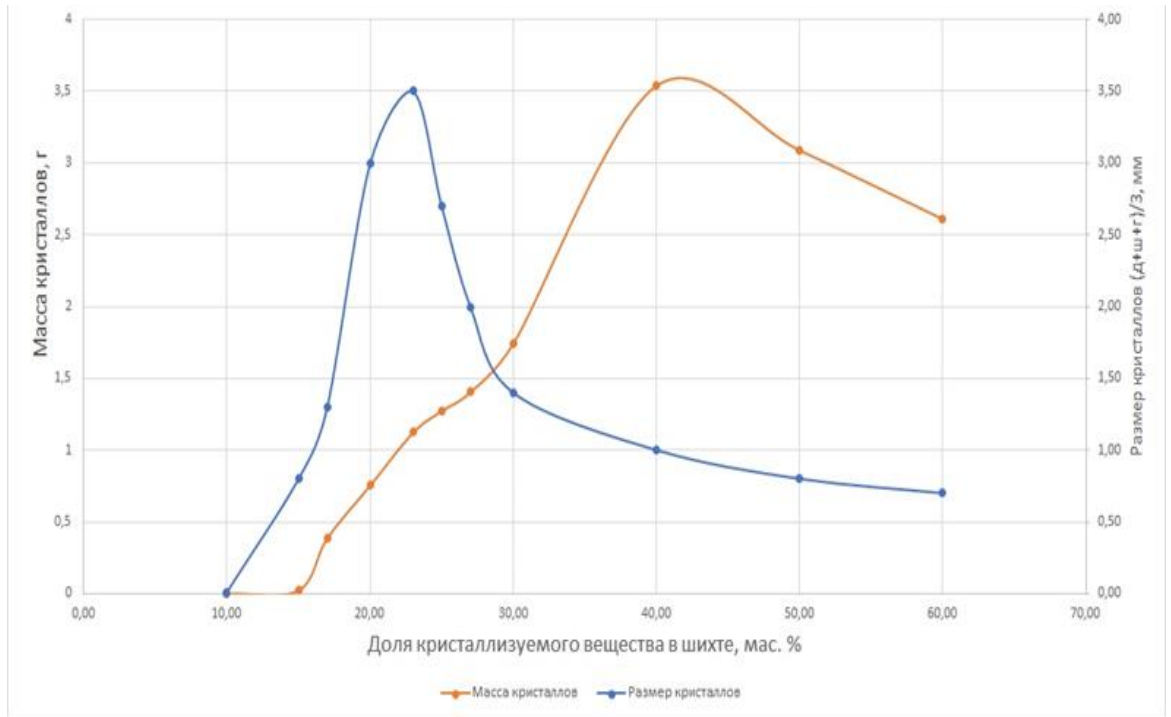
б

Рис. 18. Относительная интенсивность излучения $\text{TmMgB}_5\text{O}_{10}$ в зависимости от температуры (а). Температурная зависимость фотолюминесценции Tm^{3+} ($\lambda_{\text{em}} = 358$ нм) (б).

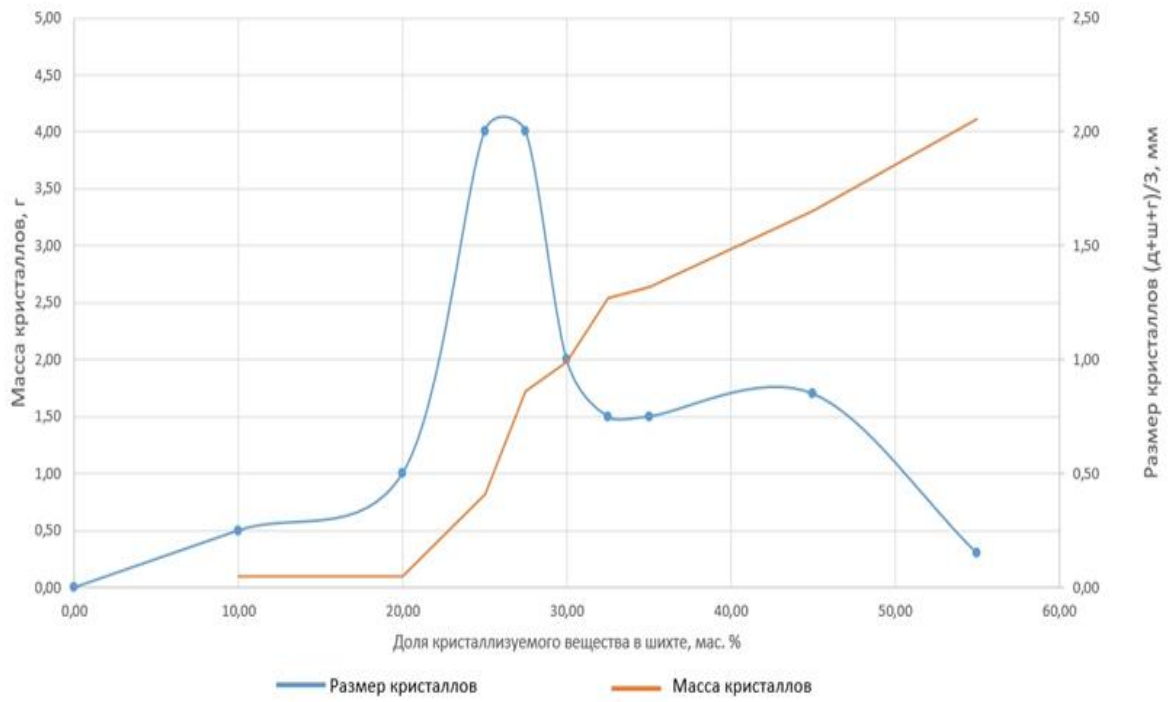
3.2 . *Выращивание и свойства кристаллов (Er,Yb):RMgB₅O₁₀ (R = Y, Gd, La)*

3.2.1 . *Выращивание монокристаллов*

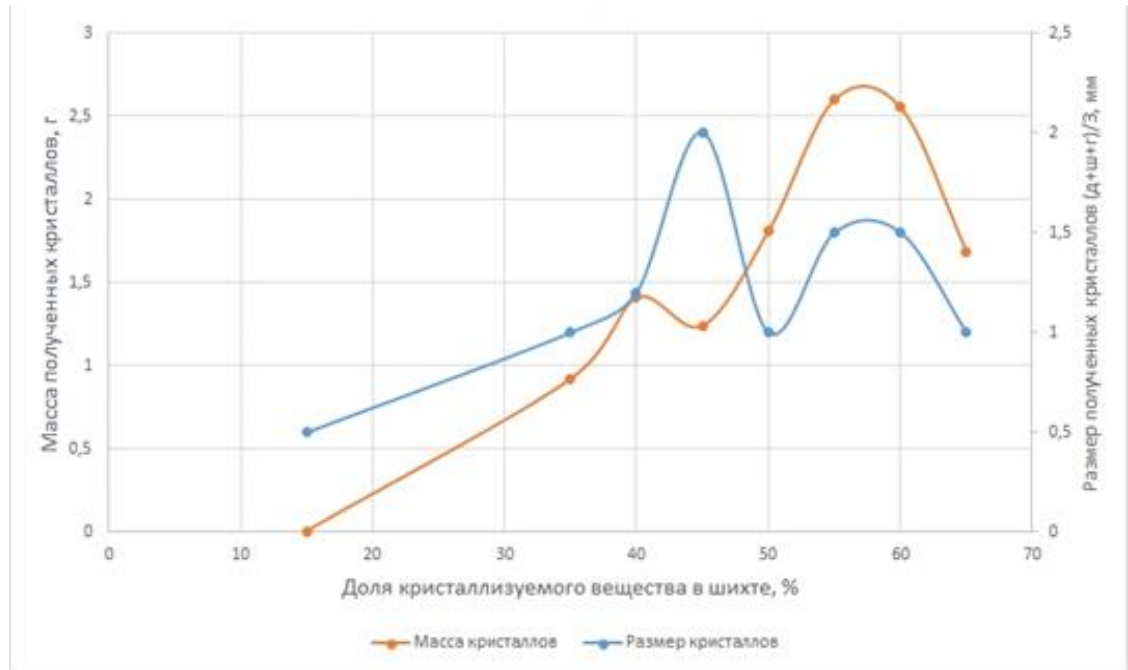
Для температурного интервала от 800 до 1000°С с использованием растворителя тримолибдата калия были получены хорошие результаты по выращиванию монокристаллов оптического качества. Для оптимизации условий роста кристаллов первоначально потребовалось определить необходимое соотношение кристаллизующего вещества и растворителя в расплаве. Предварительно был проведен ряд поисковых экспериментов, где при прочих равных условиях оценивались размер и качество полученных кристаллов. Таким образом, оптимальное соотношение растворитель/борат для YMgB₅O₁₀ составило от 80/20 до 83/17 мас.% (рис. 19а). С увеличением концентрации кристаллизующего вещества размер и качество кристаллов монотонно ухудшались. При концентрации ниже 17 мас.% наблюдалось уменьшение выхода кристаллов, а ниже 15 мас.% спонтанная кристаллизация прекращалась, однако выращивание на затравку при таком соотношении вполне возможно [88]. Для GdMgB₅O₁₀ вычисленное аналогичным способом оптимальное соотношение кристаллизующее вещество/растворитель составило 25/75 – 27/73 мас.% (рис. 19б), для LaMgB₅O₁₀ 45/55 мас.% (рис. 19в). Такое сильное отличие показателей для LaMgB₅O₁₀, вероятно, связано с устойчивостью структуры при высоких температурах при изменении радиуса редкоземельного иона (радиус иона La³⁺ (1.03 Å) больше радиусов Gd³⁺ (0.94 Å) и Y³⁺(0.90 Å)).



а



б




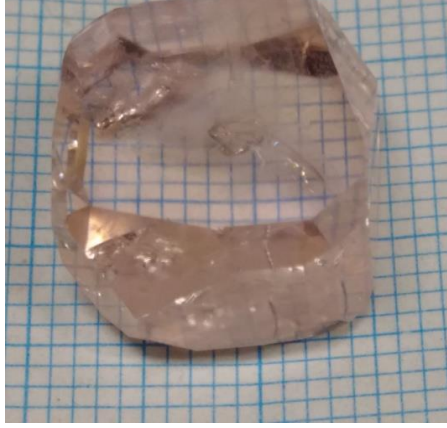
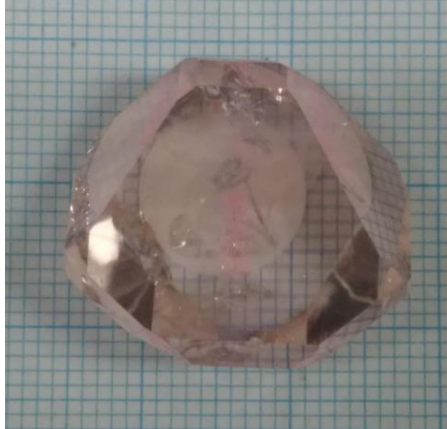
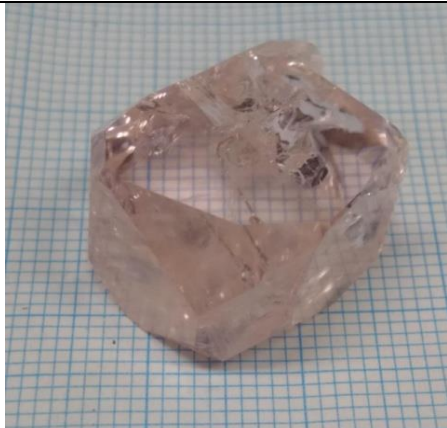
В


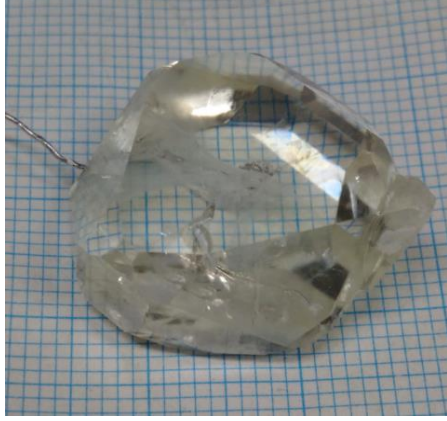


Рис. 19. Зависимость размера спонтанных кристаллов и общей массы полученных кристаллов от концентрации $RMgB_5O_{10}$ в расплаве $K_2Mo_3O_{10}$: $YMgB_5O_{10}$ (а); $GdMgB_5O_{10}$ (б); $LaMgB_5O_{10}$ (в).


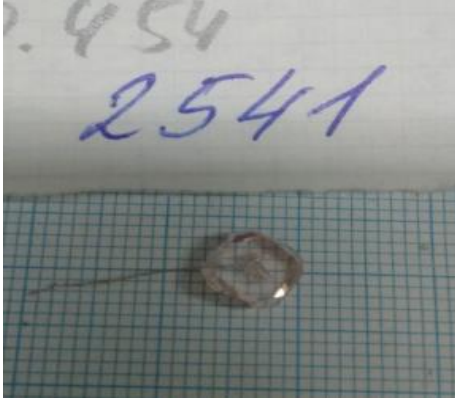
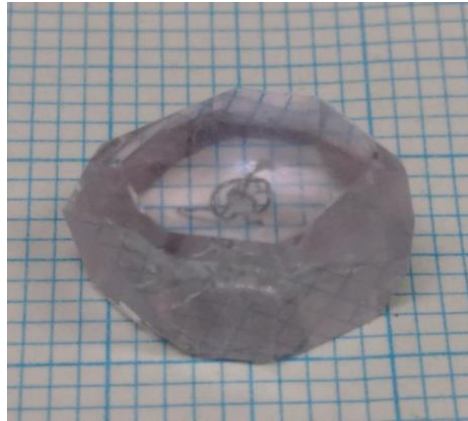

Условия и результаты экспериментов по выращиванию монокристаллов $RMgB_5O_{10}$ из высокотемпературного раствора – расплава приведены в таблице 4.

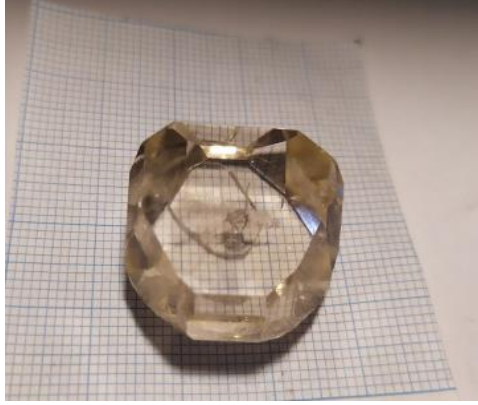


Таблица 4. Эксперименты по выращиванию монокристаллов $RMgB_5O_{10}$

Состав шихты (растворитель $K_2Mo_3O_{10}$)	Результат (масштабная сетка - 1 мм),
$Y_{0.87}Yb_{0.11}Er_{0.02}MgB_5O_{10}$ соотношение $YMgB_5O_{10}/K_2Mo_3O_{10} = 25/75$	

<p>$\text{Y}_{0.87}\text{Yb}_{0.11}\text{Er}_{0.02}\text{MgB}_5\text{O}_{10}$ соотношение $\text{YMgB}_5\text{O}_{10}/\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10} =$ 20/80</p>	
<p>$\text{Y}_{0.87}\text{Yb}_{0.11}\text{Er}_{0.02}\text{MgB}_5\text{O}_{10}$ соотношение $\text{YMgB}_5\text{O}_{10}/\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10} =$ 20/80</p>	
<p>$\text{Y}_{0.87}\text{Yb}_{0.11}\text{Er}_{0.02}\text{MgB}_5\text{O}_{10}$ соотношение $\text{YMgB}_5\text{O}_{10}/\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10} =$ 20/80</p>	
<p>$\text{Y}_{0.87}\text{Yb}_{0.11}\text{Er}_{0.02}\text{MgB}_5\text{O}_{10}$ соотношение $\text{YMgB}_5\text{O}_{10}/\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10} =$ 20/80</p>	

<p>$\text{Y}_{0.87}\text{Yb}_{0.11}\text{Er}_{0.02}\text{MgB}_5\text{O}_{10}$ соотношение $\text{YMgB}_5\text{O}_{10}/\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10} =$ 20/80</p>	
<p>$\text{Y}_{0.92}\text{Yb}_{0.08}\text{MgB}_5\text{O}_{10}$ соотношение $\text{YMgB}_5\text{O}_{10}/\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10} =$ 20/80</p>	
<p>$\text{Y}_{0.92}\text{Yb}_{0.08}\text{MgB}_5\text{O}_{10}$ соотношение $\text{YMgB}_5\text{O}_{10}/\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10} =$ 20/80</p>	
<p>$\text{Y}_{0.87}\text{Yb}_{0.11}\text{Er}_{0.02}\text{MgB}_5\text{O}_{10}$ соотношение $\text{YMgB}_5\text{O}_{10}/\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10} =$ 20/80</p>	

<p>$\text{Y}_{0.87}\text{Yb}_{0.11}\text{Er}_{0.02}\text{MgB}_5\text{O}_{10}$ соотношение $\text{YMgB}_5\text{O}_{10}/\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10} =$ 40/60</p>	
<p>$\text{Gd}_{0.87}\text{Yb}_{0.11}\text{Er}_{0.02}\text{MgB}_5\text{O}_{10}$ соотношение $\text{GdMgB}_5\text{O}_{10}/\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10} =$ 20/80</p>	
<p>$\text{Gd}_{0.99}\text{Nd}_{0.01}\text{MgB}_5\text{O}_{10}$ соотношение $\text{GdMgB}_5\text{O}_{10}/\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10} =$ 20/80</p>	
<p>$\text{Gd}_{0.87}\text{Yb}_{0.11}\text{Er}_{0.02}\text{MgB}_5\text{O}_{10}$ соотношение $\text{GdMgB}_5\text{O}_{10}/\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10} =$ 26/74</p>	

$\text{Gd}_{0.87}\text{Yb}_{0.11}\text{Er}_{0.02}\text{MgB}_5\text{O}_{10}$ соотношение $\text{GdMgB}_5\text{O}_{10}/\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10} = 26/74$	
$\text{La}_{0.87}\text{Yb}_{0.11}\text{Er}_{0.02}\text{MgB}_5\text{O}_{10}$ соотношение $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}/\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10} = 45/55$	
$\text{La}_{0.87}\text{Yb}_{0.11}\text{Er}_{0.02}\text{MgB}_5\text{O}_{10}$ соотношение $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}/\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10} = 57/43$	

На основе одного из кристаллов, выращенного на затравке (рис. 20 а), была построена модель, по которой индцировались грани (рис. 20 б.). В дальнейшем с ее помощью происходила идентификация остальных выращенных монокристаллов, для поиска расположения кристаллографических осей, что позволяло сориентировать кристаллы для последующей обработки.

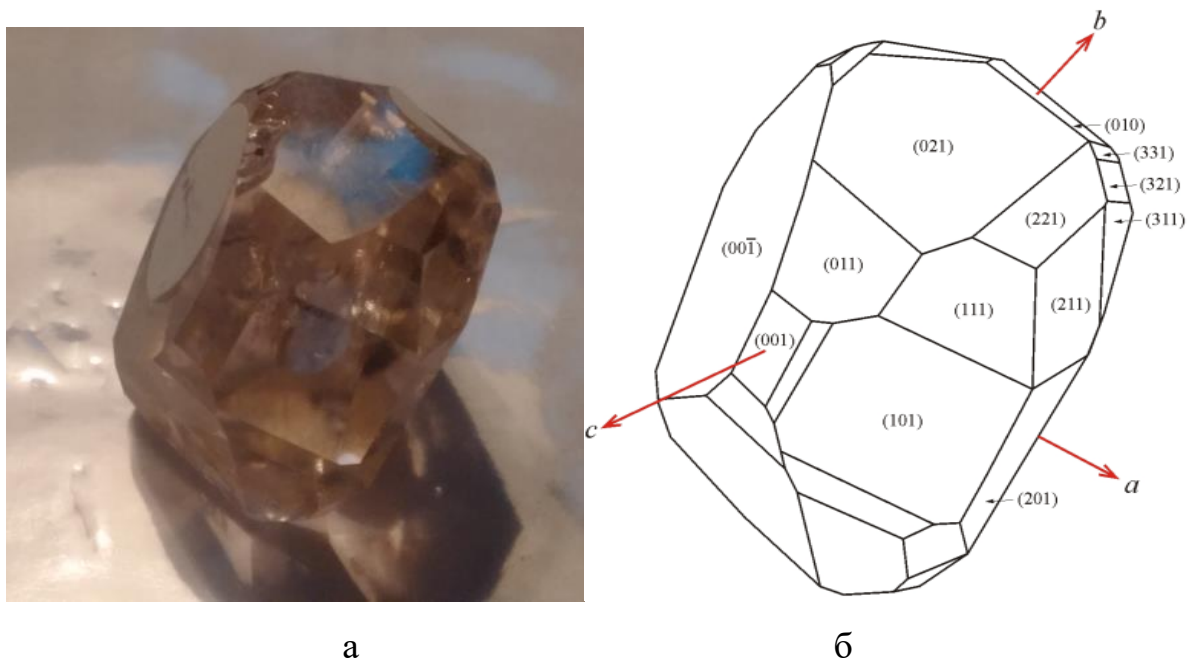


Рис. 20. Кристалл $\text{YMgB}_5\text{O}_{10}$ (а); схематическое изображение кристалла $\text{YMgB}_5\text{O}_{10}$ с индексами граней и направлениями кристаллографических осей (б).

3.2.2. Рентгеновские исследования, химический и термический анализ

Данные РФА для полученных кристаллов $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$, $\text{GdMgB}_5\text{O}_{10}$ и $\text{YMgB}_5\text{O}_{10}$ совпали со спектрами из базы данных и могут быть проиндексированы на основе той же моноклинной элементарной ячейки с пространственной группой $P21/c$. Пример спектров РФА для $(\text{Er}, \text{Yb})\text{:YMgB}_5\text{O}_{10}$ представлен на рис. 21. Наблюдается небольшое смещение пиков относительно образцового спектра, однако в целом картина неизменна для всего семейства $\text{RMgB}_5\text{O}_{10}$, где R – иттрий и лантаноиды. Помимо метода порошковой дифракции, были проведены съемки монокристалльных образцов для определения параметров элементарных ячеек и дальнейшее сравнение со структурами кристаллов с различными изоморфными замещениями в позиции R (табл. 5).

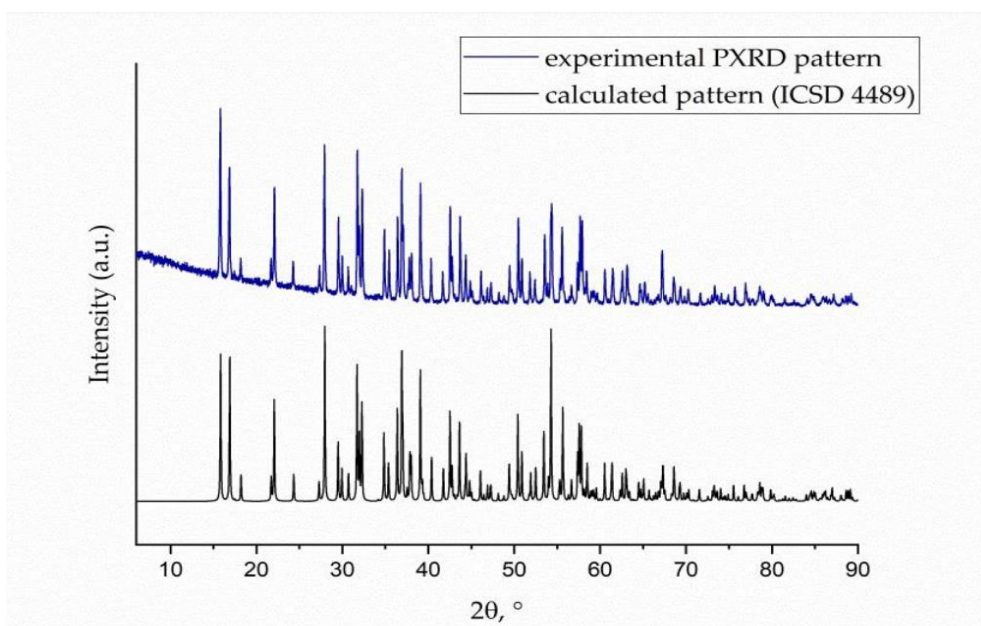


Рис. 21. Рентгеновский спектр (Er,Yb):YMgB₅O₁₀.

Таблица 5. Параметры элементарных ячеек для LaMgB₅O₁₀, GdMgB₅O₁₀ и YMgB₅O₁₀ в пространственной группе $P2_1/n$.

Состав	Данные из базы ICSD	Экспериментальные данные
LaMgB ₅ O ₁₀	$a=7.611 \text{ \AA}$ $b=8.807 \text{ \AA}$ $c=9.539 \text{ \AA}$ $\beta=92.210^\circ$ $V_{\text{яч}}=638.931 \text{ \AA}^3$	$a=7.6084 \text{ \AA}$ $b=8.8054 \text{ \AA}$ $c=9.4874 \text{ \AA}$ $\beta=92.397^\circ$ $V_{\text{яч}}=635(1) \text{ \AA}^3$
GdMgB ₅ O ₁₀	$a=7.586 \text{ \AA}$ $b=8.623 \text{ \AA}$ $c=9.377 \text{ \AA}$ $\beta=93.19^\circ$ $V_{\text{яч}}=612.483 \text{ \AA}^3$	$a=7.5554 \text{ \AA}$ $b=8.6261 \text{ \AA}$ $c=9.3365 \text{ \AA}$ $\beta=93.096^\circ$ $V_{\text{яч}}=607(9) \text{ \AA}^3$
YMgB ₅ O ₁₀	$a= 8.511 \text{ \AA}$ $b= 7.589 \text{ \AA}$ $c= 12.246 \text{ \AA}$ $\beta=130.200^\circ$ $V_{\text{яч}}=604.2 \text{ \AA}^3 [59]$	$a=8.5826 \text{ \AA}$ $b=7.5382 \text{ \AA}$ $c=9.3927 \text{ \AA}$ $\beta=93.737^\circ$ $V_{\text{яч}}=606(2) \text{ \AA}^3$

Результаты химического анализа приведены в таблице 6, коэффициенты распределения примесных ионов Er и Yb в кристаллах находятся в интервале 0.9-1.1, что сильно отличается от данных, приведенных авторами [60] для (Er,Yb):LaMgB₅O₁₀. Возможно, это различие объясняется особенностями конкретного р.з. элемента, способного более свободно уступать свои позиции в структуре примесным ионам. Результаты исследования состава и микроморфологии кристаллов YMgB₅O₁₀ показаны в таблице 6 и на рисунке 22 соответственно.

Таблица 6. Результаты химического анализа кристалла (Er,Yb):YMgB₅O₁₀

	Валовый состав бората в шихте	Состав кристалла	Коэффициент распределения K_s		
			Er,%	Yb,%	Y,%
1	Er _{0.02} Yb _{0.11} Y _{0.87} MgB ₅ O ₁₀	Er _{0.017} Yb _{0.124} Y _{0.799} MgB ₅ O ₁₀	0.85	1.13	0.92
2	Er _{0.02} Yb _{0.11} Y _{0.87} MgB ₅ O ₁₀	Er _{0.017} Yb _{0.126} Y _{0.806} MgB ₅ O ₁₀	0.85	1.15	0.93
3	Er _{0.02} Yb _{0.11} Y _{0.87} MgB ₅ O ₁₀	Er _{0.017} Yb _{0.124} Y _{0.804} MgB ₅ O ₁₀	0.85	1.13	0.93
4	Er _{0.02} Yb _{0.11} Y _{0.87} MgB ₅ O ₁₀	Er _{0.017} Yb _{0.122} Y _{0.796} MgB ₅ O ₁₀	0.85	1.11	0.91
5	Er _{0.02} Yb _{0.11} Y _{0.87} MgB ₅ O ₁₀	Er _{0.017} Yb _{0.125} Y _{0.808} MgB ₅ O ₁₀	0.85	1.14	0.93
6	Er _{0.02} Yb _{0.11} Y _{0.87} MgB ₅ O ₁₀	Er _{0.021} Yb _{0.123} Y _{0.808} MgB ₅ O ₁₀	1.05	1.12	0.93
7	Er _{0.02} Yb _{0.11} Y _{0.87} MgB ₅ O ₁₀	Er _{0.018} Yb _{0.122} Y _{0.808} MgB ₅ O ₁₀	0.9	1.11	0.93
Среднее значение			0.89	1.13	0.93

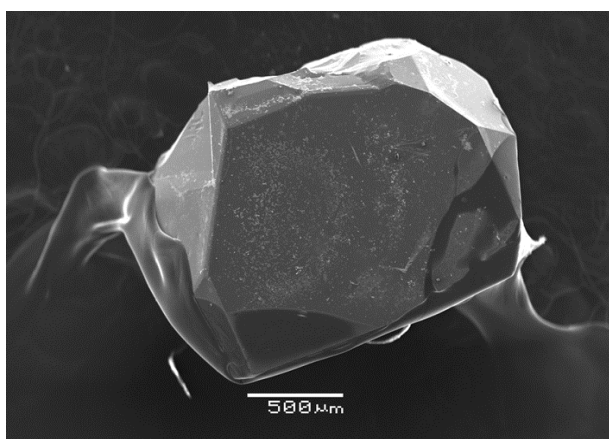


Рис. 22. Монокристалл (Er, Yb):YMgB₅O₁₀ под электронным микроскопом.

Теплопроводность кристалла $YMgB_5O_{10}$, измерялась прямым методом вдоль кристаллографической оси c и составила 6.2 ± 0.3 Вт/м*К, что несколько ниже, чем у кристалла $LaMgB_5O_{10}$ (8 ± 0.5 Вт/м*К) [89]. Однако такой показатель является достаточно высоким для лазерных материалов, как и его термическая стойкость (температура разрушения кристалла порядка 1400°C). Кроме того, $YMgB_5O_{10}$ химически устойчив к кислотам, а его твердость составляет 7.5 по Моосу. В кристаллах $YMgB_5O_{10}$ отсутствует выраженная спайность, что довольно облегчает последующую механическую обработку для изготовления из него элементов лазерной оптики. Величина двулучепреломления у кристалла составила $\Delta=0.026$ при $n_p=1.712$, $n_g=1.738$.

Данные по термической устойчивости $RMgB_5O_{10}$ ($R - La-Tm, Y$) были получены методами термогравиметрического анализа и дифференциально-сканирующей калориметрии в диапазоне температур $50-1200^\circ\text{C}$ (рис. 23). На кривых ДСК (рис. 23) можно отметить эндотермические пики при ~ 1083 и 1046°C , соответствующие разложению кристаллов $LaMgB_5O_{10}$ и $ErMgB_5O_{10}$ при отсутствии плавления (нет термических эффектов при охлаждении). Т.к. $LaMgB_5O_{10}$ и $ErMgB_5O_{10}$ условно являются крайними членами ряда, определяющими устойчивость структуры редкоземельно-магниевого диметабората, то можно предположить, что температуры разложения остальных членов семейства $RMgB_5O_{10}$ находится в пределах указанных значений. Анализ продуктов разложения методом рентгеновской дифракции выявил наличие RVO_3 и $Mg_2B_2O_{10}$. 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.

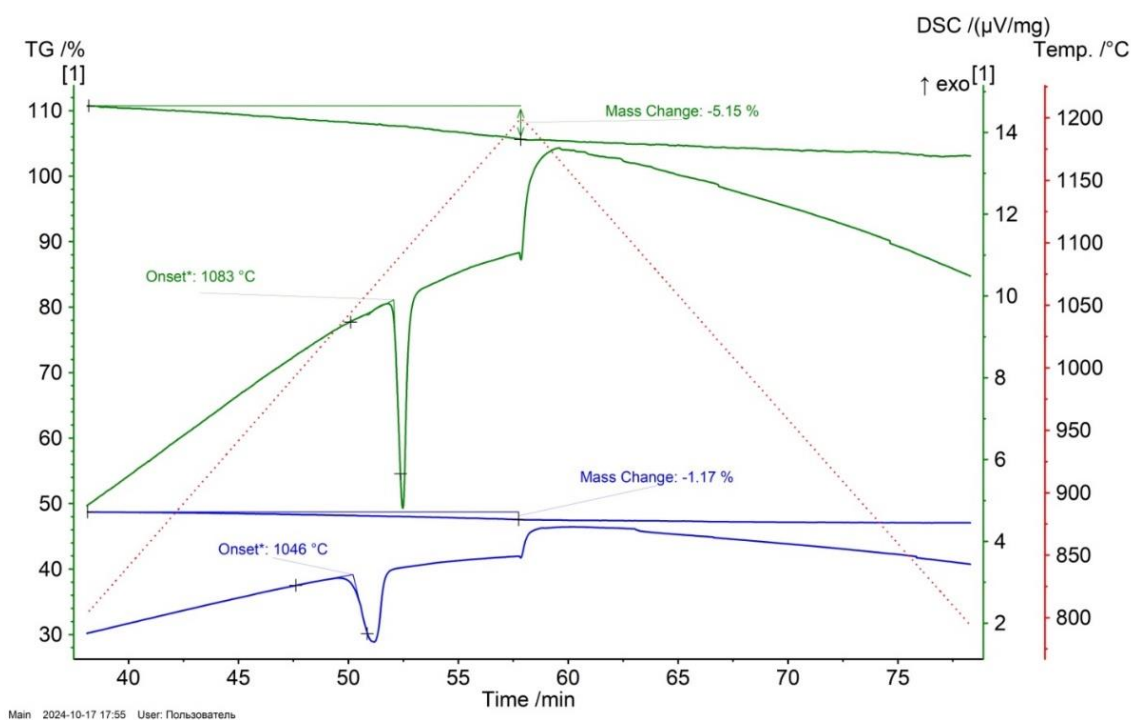


Рис. 23. Кривые ТГ-ДСК для $\text{LaMgV}_5\text{O}_{10}$ (зеленые кривые) и для $\text{ErMgV}_5\text{O}_{10}$ (синие кривые) в диапазоне температур 50-1200°C.

3.2.3. Спектрально-люминесцентные свойства кристаллов и ИК спектроскопия.

Спектры поглощения были зарегистрированы в спектральных областях 850–1050 нм (переход ${}^2\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{5/2}$ ионов иттербия и переход ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ ионов эрбия) и 1400–1600 нм (переход ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ ионов эрбия) с поляризацией параллельно оси Y, направление главной оси эллипсоида показателей преломления Y моноклинного кристалла $\text{RMgV}_5\text{O}_{10}$ совпадает с кристаллографической осью b [90].

Две интенсивные узкие полосы наблюдаются на пиках с длинами волн 937 и 975 нм в области 1 мкм, с шириной на полувысоте 7 и 3 нм (рис. 24 а). Такие узкие полосы обуславливают необходимость термостабилизации спектрального положения полосы испускания лазерного диода накачки во время использования кристаллов как активных лазерных элементов. Набор узких полос можно заметить в спектре поглощения в области 1.5 мкм, с пиком на 1515 нм (рис. 24 б).

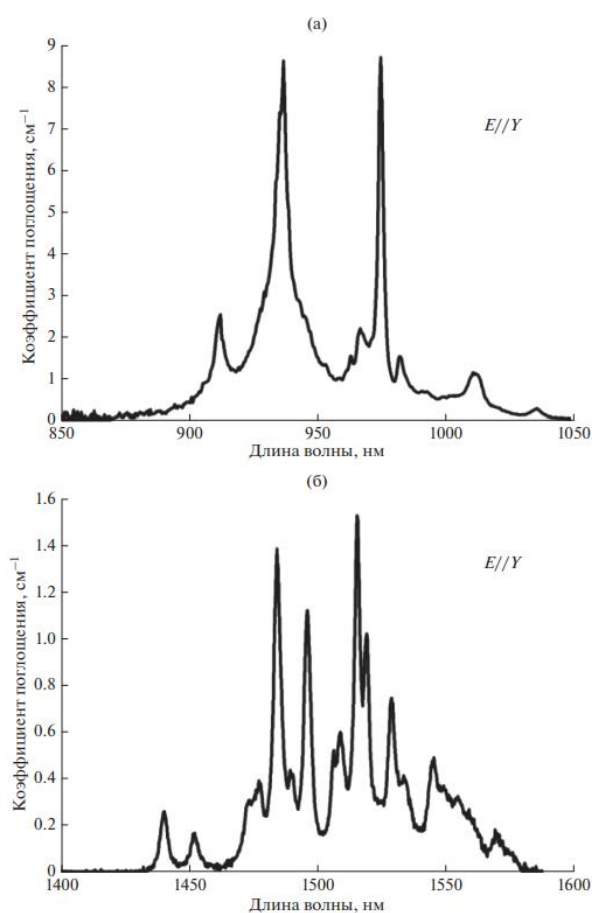


Рис. 24. Спектры поглощения кристалла (Er,Yb):Y₂Mg₅O₁₀ в спектральной области 850-1050 нм (а); в спектральной области 1400-1600 нм (б).

Спектры поперечных сечений поглощения в областях 850–1050 и 1400–1600 нм для поляризации излучения E//Y были рассчитаны по формуле:

$$\sigma_{\text{погл}}(\lambda) = \frac{\alpha(\lambda)}{N},$$

где $\sigma_{\text{погл}}$ – поперечное сечение поглощения на длине волны λ ; $\alpha(\lambda)$ – коэффициент поглощения, измеренный с учетом френелевского отражения от полированных поверхностей образцов; N – содержание ионов-активаторов в монокристалле. Близкие по значению поперечные сечения поглощения наблюдаются на длинах волн 937 и 975 нм и соответствуют $0.9 \times 10^{-20} \text{ см}^2$ (рис. 25 а). Максимальное значение поперечного сечения поглощения находится в

спектральной области 1400–1600 нм на длине волны 1515 нм и составляет 1.1×10^{-20} см² (рис. 25б). Эти значения схожи для кристалла с гадолинием в работе [61].

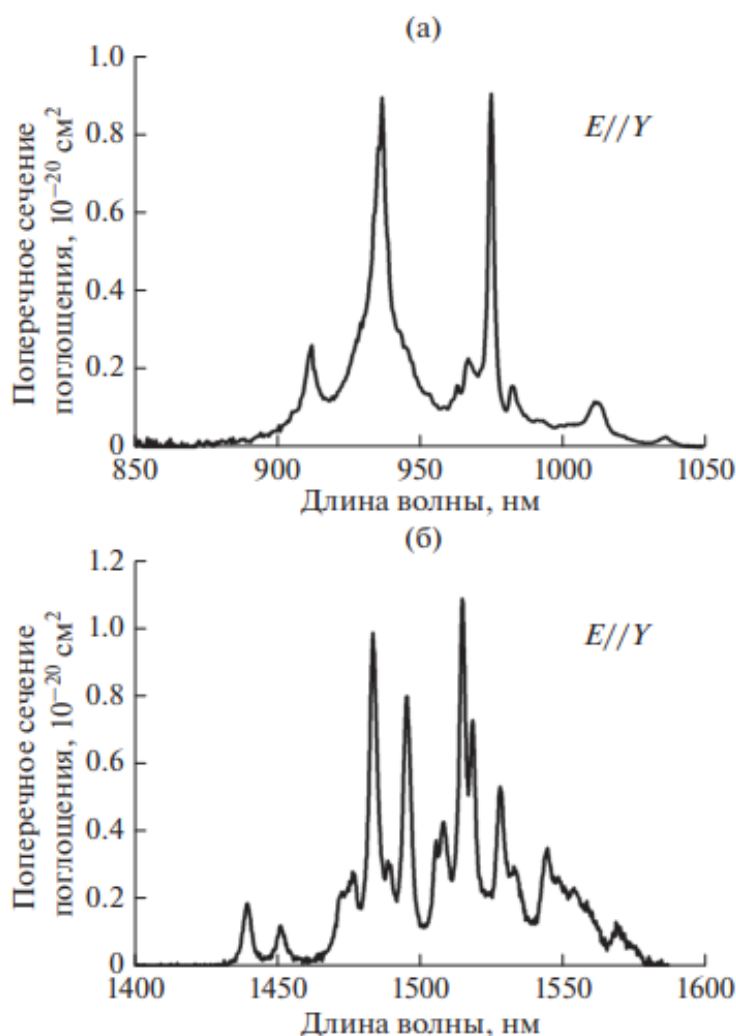


Рис. 25. Спектры поперечных сечений поглощения кристалла (Er,Yb):YMgB₅O₁₀ в спектральной области 850-1050 нм (а); в спектральной области 1400-1600 нм (б).

Для всей серии измерения кинетики затухания люминесценции в области 1.6 мкм и определение времени жизни уровня $^4I_{13/2}$ ионов Er³⁺ характерно описание моноэкспоненциальной функцией, исследование кинетики затухания люминесценции. Времена жизни при этом составили 390 ± 20 мкс для кристаллов (Er,Yb):YMgB₅O₁₀, 430 ± 20 мкс для (Er,Yb):GdMgB₅O₁₀ и 540 ± 30 мкс для (Er,Yb):LaMgB₅O₁₀ (рис. 26)

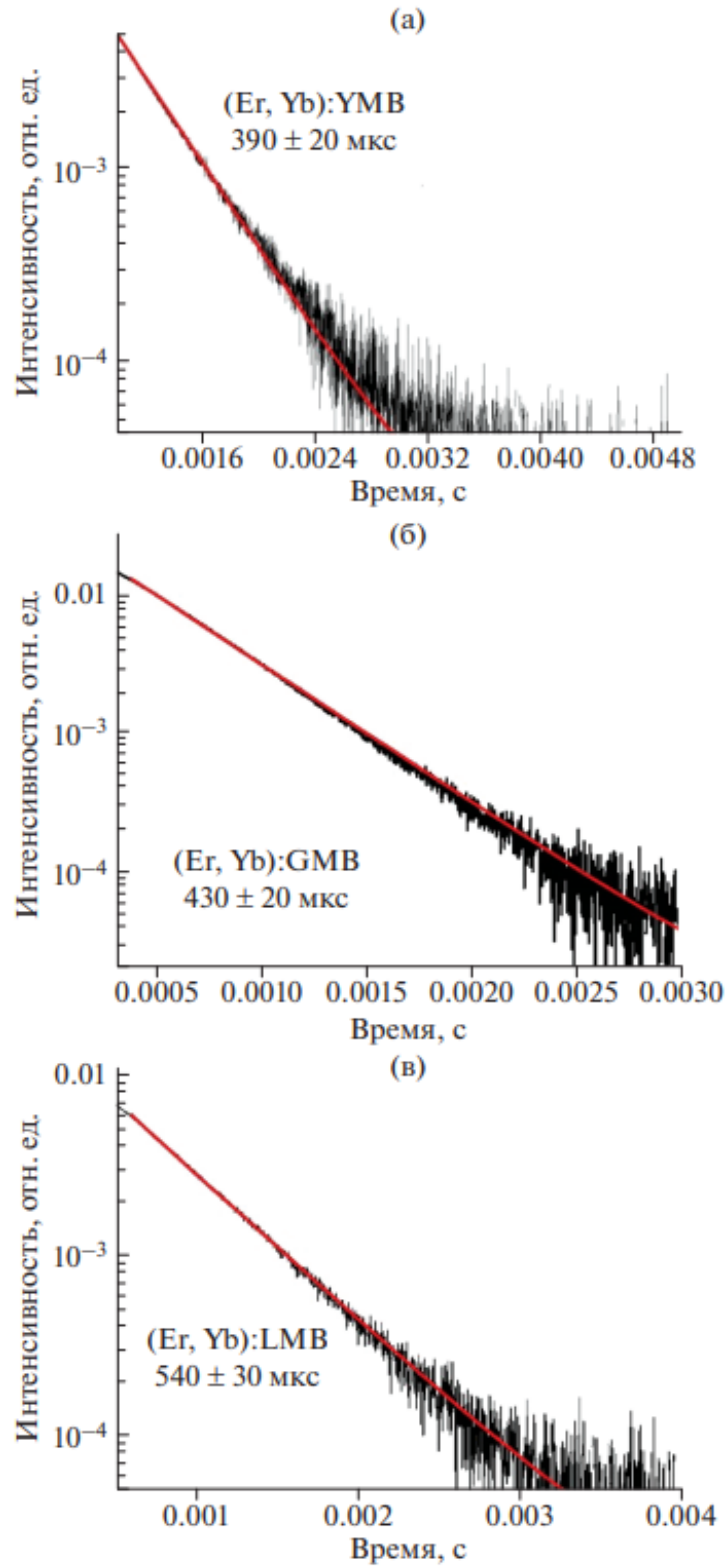


Рис. 26. Кинетики затухания люминесценции с уровня ${}^4I_{13/2}$ ионов Er^{3+} : кристалл (Er, Yb):YMB ${}_5O_{10}$ (а); б – кристалл (Er, Yb):GMB ${}_5O_{10}$ (б); в – кристалл (Er, Yb):LaMB ${}_5O_{10}$ (в).

Для образцов $(Er, Yb):Y\text{MgB}_5\text{O}_{10}$, $(Er, Yb):Gd\text{MgB}_5\text{O}_{10}$ и $(Er, Yb):La\text{MgB}_5\text{O}_{10}$ наблюдается пик на длине волны 1515 нм (рис. 27) при измерении спектра люминесценции в неполяризованном свете при комнатной температуре в спектральной области 1450–1650 нм (переход ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ионов Er^{3+}).

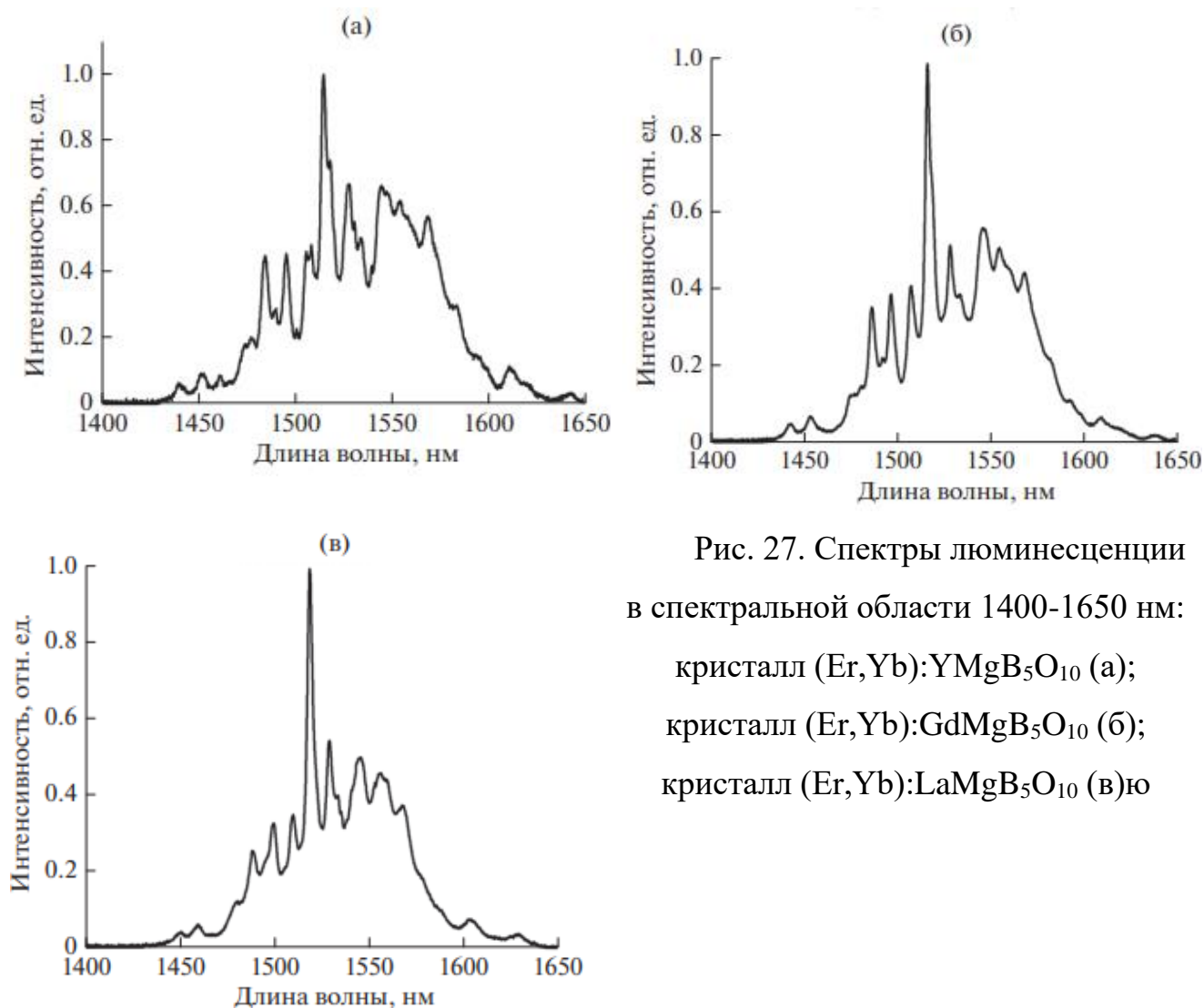


Рис. 27. Спектры люминесценции в спектральной области 1400-1650 нм: кристалл $(Er, Yb):Y\text{MgB}_5\text{O}_{10}$ (а); кристалл $(Er, Yb):Gd\text{MgB}_5\text{O}_{10}$ (б); кристалл $(Er, Yb):La\text{MgB}_5\text{O}_{10}$ (в)ю

3.3 Выращивание и свойства кристаллов $La_{1-x-y}Eu_xTb_yMgB_5O_{10}$

3.3.1. Твердофазный синтез

Для предварительной оценки люминесцентных свойств $La\text{MgB}_5\text{O}_{10}$, легированных ионами Eu^{3+} и Tb^{3+} первоначально синтезировались поликристаллы твердых растворов с различной концентрацией примесных ионов.

Твердофазный синтез производился при температуре 1000°C в течение 5 ч.

На рис. 28 представлены полученные поликристаллические образцы $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{MgB}_5\text{O}_{10}$ и $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{MgB}_5\text{O}_{10}$.

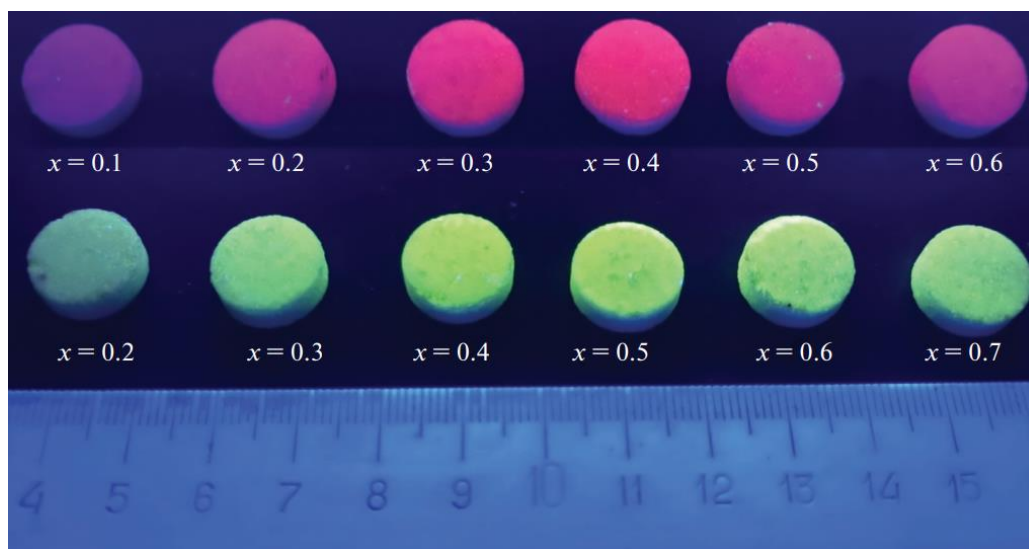


Рис. 28. Интенсивность люминесценции для образцов $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{MgB}_5\text{O}_{10}$ ($x = 0.1-0.6$) и $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{MgB}_5\text{O}_{10}$ ($x = 0.2-0.7$) при возбуждении ртутной лампой низкого давления (360–390 нм).

3.3.2. Рентгенофазовый анализ

На рисунке 29 представлены данные РФА для образца $\text{Eu}:\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$ которая сравнивалась с рассчитанными спектрами фаз $\text{YMgB}_5\text{O}_{10}$ (ICSD 4489) и TmBO_3 (COD 1511281). Анализ показал наличие сокристаллизующейся фазы ортоборатов RBO_3 ($R - \text{Y}, \text{La-Lu}$) со структурным типом фатерита (пр. гр. $P6_3/mmc$) и пик, который возможно относится к низкотемпературной триклинной модификацией EuBO_3 (пр. гр. $P\bar{1}$), которая при повышении температуры до 1000°C и выше переходит в высокотемпературную фатеритовую модификацию [91].

Параметры элементарных ячеек для $\text{Eu}:\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$ и $\text{Tb}:\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$ составили $a = 8.728(7) \text{ \AA}$, $b = 7.598(3) \text{ \AA}$, $c = 9.470(9) \text{ \AA}$, $\beta = 92.97(7)^\circ$, $V = 627.2(8) \text{ \AA}^3$ и $a = 8.713(6) \text{ \AA}$, $b = 7.596(3) \text{ \AA}$, $c = 9.455(7) \text{ \AA}$, $\beta = 92.68(7)^\circ$, $V = 625.1 \text{ \AA}^3$ соответственно.

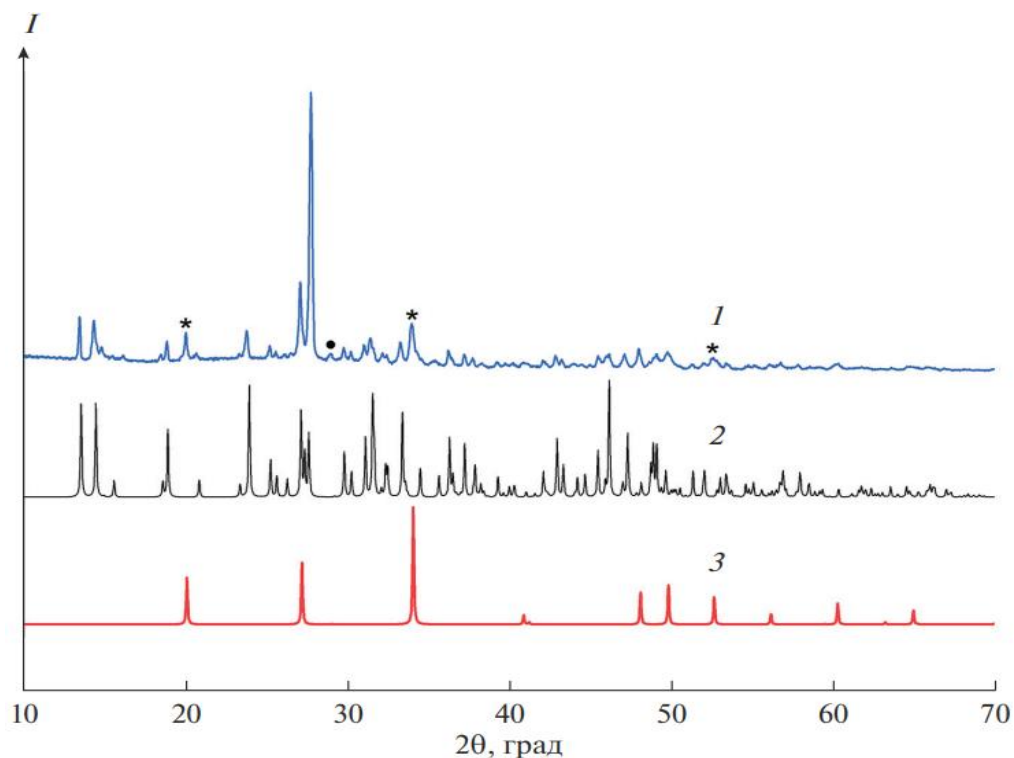


Рис. 29. Сопоставление данных РФА поликристаллов $\text{Eu:LaMgB}_5\text{O}_{10}$ (1) с рассчитанными спектрами $\text{YMgB}_5\text{O}_{10}$ (ICSD 4489) (2) и TmBO_3 (COD 1511281) (3).

3.3.3 Выращивание монокристаллов

При спонтанной кристаллизации шихту нагревали до 1000°C и выдерживали в течение суток для гомогенизации расплава. Затем температуру понижали со скоростью $1^\circ\text{C}/\text{ч}$ до 800°C и далее – по $10^\circ\text{C}/\text{ч}$ до 300°C . Соотношение растворитель/кристаллизуемое вещество составляло 40/60 мас.%.

Таким образом были выращены кристаллы с общей формулой $\text{La}_{1-x-y}\text{Eu}_x\text{Tb}_y\text{MgB}_5\text{O}_{10}$ (рис. 30). На рисунке 31. представлена их микроморфология - грани пинакоида и ромбических призм, которые характерны для точечной группы $2/m$ моноклинной сингонии.

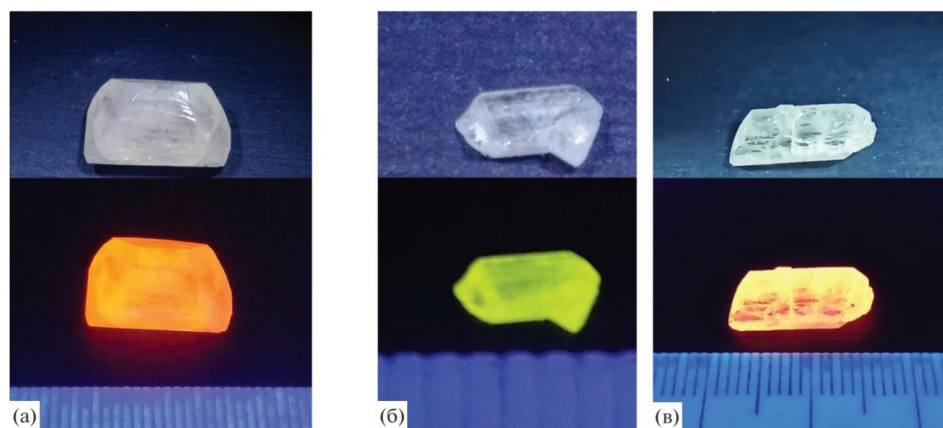


Рис. 30. Монокристаллы лантан-магниевого пентабората: $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{MgB}_5\text{O}_{10}$ (а); $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{MgB}_5\text{O}_{10}$ (б); $\text{La}_{1-x-y}\text{Eu}_x\text{Tb}_y\text{MgB}_5\text{O}_{10}$ (в).

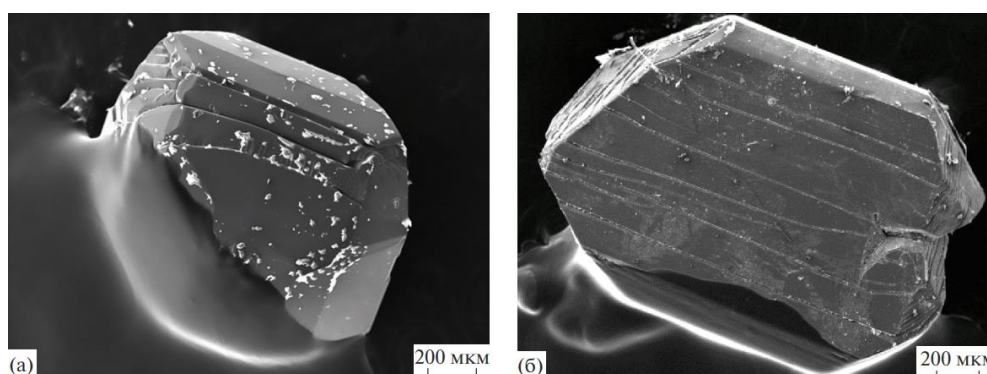


Рис. 31. Микроморфология кристаллов (Eu,Tb): $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$: $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{MgB}_5\text{O}_{10}$ ($x = 0.1-0.6$) (а); $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{MgB}_5\text{O}_{10}$ ($x = 0.2-0.7$) (б).

3.3.4. Состав кристаллов и термический анализ

Состав высчитывался по среднему значению в пяти случайных точках, для трех исследуемых кристаллов были рассчитаны коэффициенты распределения (таблица 7).

Таблица 7. Результаты химического анализа кристаллов $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$, легированных ионами Eu^{3+} и Tb^{3+} .

Состав расплава	Состав кристалла	K_s
$\text{La}_{0.5}\text{Tb}_{0.5}\text{MgB}_5\text{O}_{10}$	$\text{La}_{0.29}\text{Tb}_{0.071}\text{MgB}_5\text{O}_{10}$	1.42 (Tb)
$\text{La}_{0.7}\text{Eu}_{0.3}\text{MgB}_5\text{O}_{10}$	$\text{La}_{0.58}\text{Eu}_{0.42}\text{MgB}_5\text{O}_{10}$	1.41 (Eu)
$\text{La}_{0.4}\text{Eu}_{0.05}\text{Tb}_{0.55}\text{MgB}_5\text{O}_{10}$	$\text{La}_{0.19}\text{Eu}_{0.04}\text{Tb}_{0.77}\text{MgB}_5\text{O}_{10}$	0.48 (La)
		0.80 (Eu)
		1.40 (Tb)

Термический анализ кристалла $\text{La}_{0.7}\text{Eu}_{0.3}\text{MgV}_5\text{O}_{10}$ показал, что образец плавится конгруэнтно при 1030°C и кристаллизуется при $\sim 850^\circ\text{C}$, что при повторном эксперименте подтвердилось, другие термические эффекты не были обнаружены, потеря масса была незначительной при нагреве до 1200°C (рис. 32) [92].

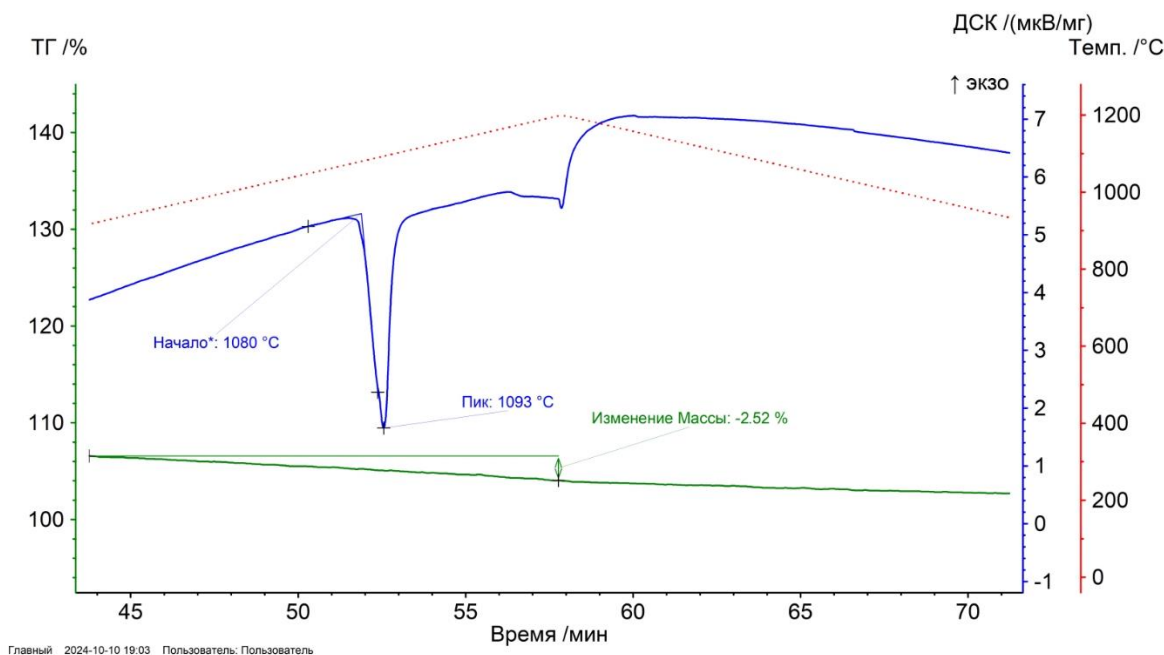


Рис. 32. Кривые ДСК/ТГ монокристалла $\text{Eu}:\text{LaMgV}_5\text{O}_{10}$ [92].

3.3.5. Спектрально-люминесцентные свойства

Спектр возбуждения монокристаллов $\text{Eu}:\text{LaMgV}_5\text{O}_{10}$ (рис. 33а) при $\lambda_{\text{изл}} = 610$ нм состоит из нескольких полос в области 220–500 нм. В районе 300–500 нм наблюдается серия узких полос, которые соответствуют $4f-4f$ -переходам для иона Eu^{3+} . Среди переходов основным является ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$, соответствующий длине волны 395 нм. Различные концентрации примеси не влияют на положение данного перехода [93]. $\text{Eu}:\text{LaMgV}_5\text{O}_{10}$ показывает очень интенсивную фотолюминесценцию в красной области видимого спектра в диапазоне от 580 до 630 нм при $\lambda_{\text{возб}} = 395$ нм (рис. 33б). Группы узких линий можно отнести к переходам ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{0-4}$ иона Eu^{3+} . Присутствие индуцированных электродипольных переходов между состояниями с одинаковой четностью (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{2,4}$) наблюдается за счет локализации Eu^{3+} в позициях без центра инверсии и несимметричного окружения.

Магнитодипольный переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ по интенсивности не превосходит ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, что также говорит в пользу нецентросимметричного окружения центров свечения наряду с малоинтенсивным запрещенным электродипольным переходом ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$. Данный переход наблюдается только в случаях, когда ионы Eu^{3+} располагаются в позициях с точечной группой симметрии и ниже [94].

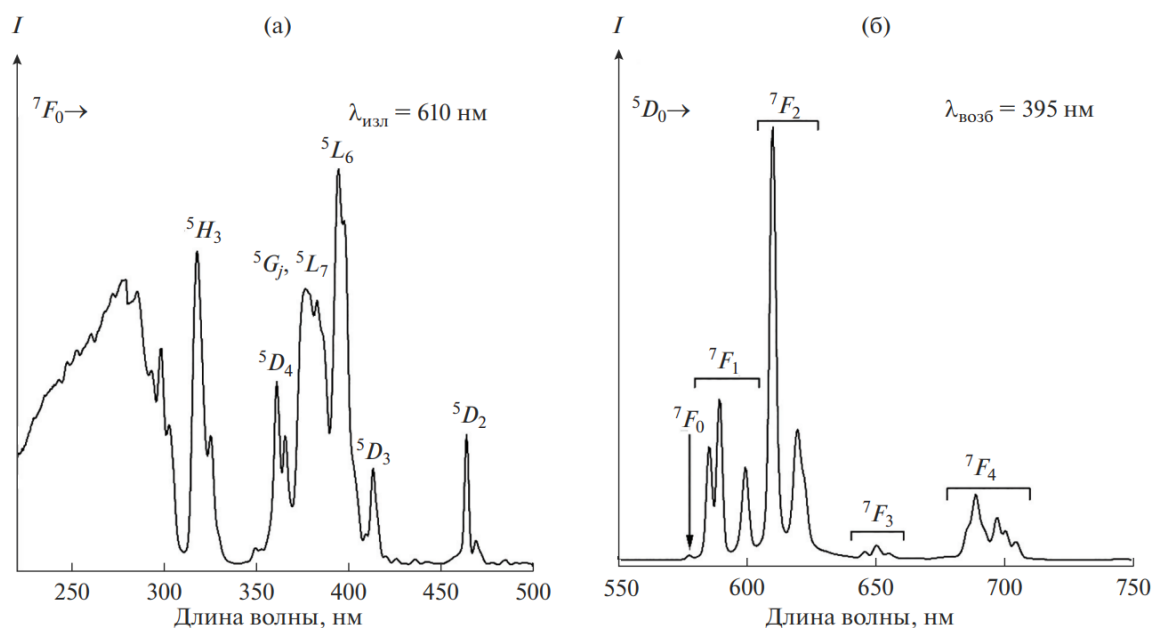


Рис. 33. Спектры возбуждения при $\lambda_{\text{изл}} = 610$ нм (а) и излучения кристаллов при $\lambda_{\text{возб}} = 395$ нм (б) $\text{Eu}:\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$.

На рис. 34 показаны спектры фотолюминесценции $\text{Tb}:\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$. Примесь Tb^{3+} дает характерное зеленое свечение (543 нм, переход ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$). Спектр возбуждения Tb^{3+} (рис. 34а) содержит интенсивную и широкую полосу с максимумом при 240 нм с плечом при 249 нм (переход $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d^1$ для Tb^{3+}) и группу интенсивных линий возбуждения начиная с 314 нм вплоть до 500 нм, соответствующих переходам из основного состояния 7F_6 на термы возбужденных уровней. Возбуждение ионов Tb^{3+} через полосы $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d^1$ при 246 нм либо внутрицентральной переход ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_3$ (рис. 34б) дает характерное излучение ионов Tb^{3+} согласно переходам с нижнего возбужденного уровня 5D_4 на термы основного состояния 7F_J ($J = 3, 4, 5, 6$), при этом наиболее выражено зеленое результирующее излучение для перехода ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ при 540–560 нм. Переходов с уровня 5D_3 на

термы основного состояния, лежащие в области 370–480 нм, не наблюдается, по-видимому, за счет эффекта кросс-релаксации [95]. Аналогичный спектр наблюдался ранее в [96].

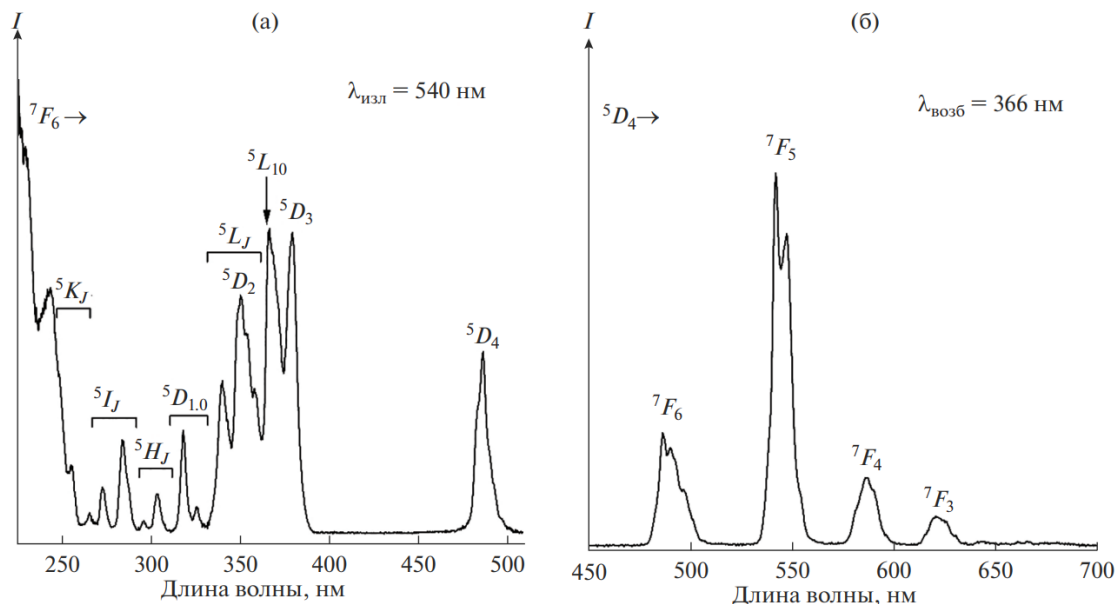


Рис. 34. Спектры возбуждения при $\lambda_{\text{изл}} = 540$ нм (а) и излучения кристаллов при $\lambda_{\text{возб}} = 366$ нм (б) Tb:LaMgB₅O₁₀.

На рис. 35 представлены спектры возбуждения (а) и излучения (б) фотолюминесценции монокристалла (Eu, Tb):LaMgB₅O₁₀. На спектрах излучения фотолюминесценции наблюдаются линии, характерные для указанных ионов, но при различных длинах волн возбуждения наблюдается изменение интенсивности переходов для излучения Tb³⁺. При селективном возбуждении Tb³⁺ на 370 нм в спектре присутствуют переходы $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ в области 480–500 нм и $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ при 530–555 нм. Полосы на термы 7F_4 и 7F_3 неразличимы из-за суперпозиции с полосами излучения $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ и $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ Eu³⁺ соответственно. При этом интенсивность переходов Eu³⁺ при $\lambda_{\text{возб}} = 370$ нм выше по сравнению с возбуждением при 395 нм, что говорит о переносе энергии Tb³⁺ \rightarrow Eu³⁺. При возбуждении на 250 нм интенсивность переходов $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ ионов Tb³⁺ заметно снижается, а при 395 нм данные переходы полностью отсутствуют. Такое поведение интенсивности переходов в соответствии со спектрами возбуждения (рис. 35) связано со

значительно меньшей эффективностью накачки Tb^{3+} в области $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d^1$, в т.ч., и по сравнению с монокристаллом $Tb:LaMgB_5O_{10}$ (рис. 34). С другой стороны, наблюдается большая интенсивность полосы с переносом заряда $O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$ в сравнении с монокристаллом $Eu:LaMgB_5O_{10}$, т.е. возбуждение через СТВ эффективно в случае Eu^{3+} . Отсутствие переходов Tb^{3+} при $\lambda_{\text{возб}} = 395$ нм, т.е. при селективном возбуждении Eu^{3+} , подтверждает перенос энергии только по каналам $Tb^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$. Перераспределения интенсивности и изменения штарковского расщепления полос Eu^{3+} не наблюдается, что говорит о схожем с кристаллом $Eu:LaMgB_5O_{10}$ окружении центров свечения.

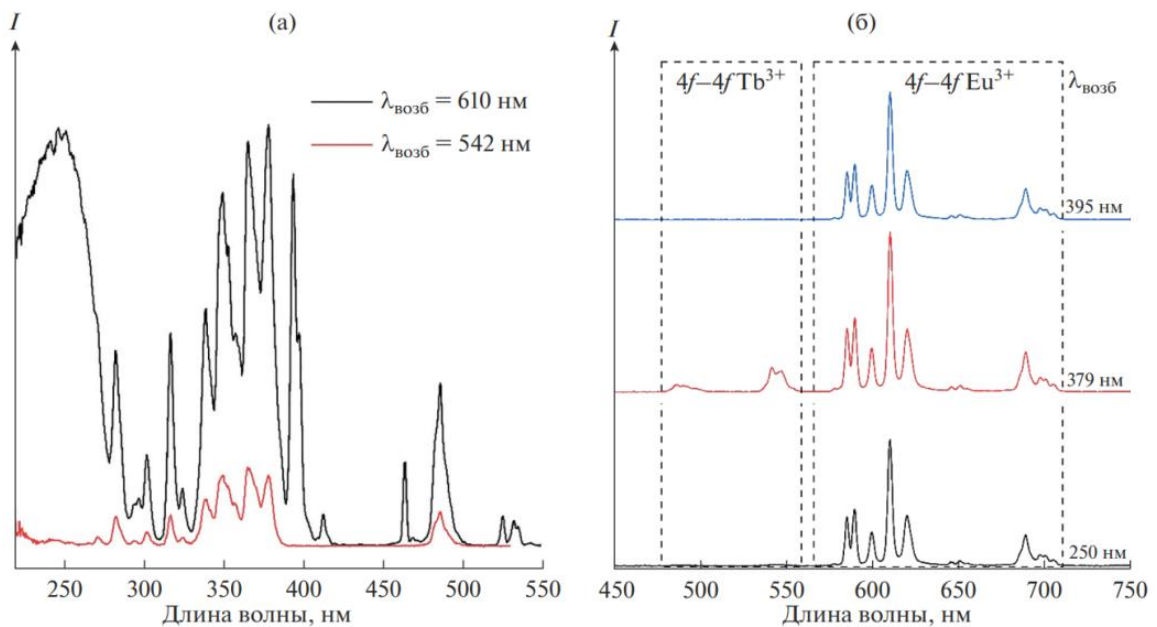


Рис. 35. Спектры возбуждения (а) и излучения (б) фотолюминесценции монокристалла $(Eu,Tb):LaMgB_5O_{10}$.

Характеристики люминесценции монокристаллов $Tb:LaMgB_5O_{10}$, $Eu:LaMgB_5O_{10}$ и $(Eu,Tb):LaMgB_5O_{10}$ приведены на цветовых координатах CIE (рис. 36).

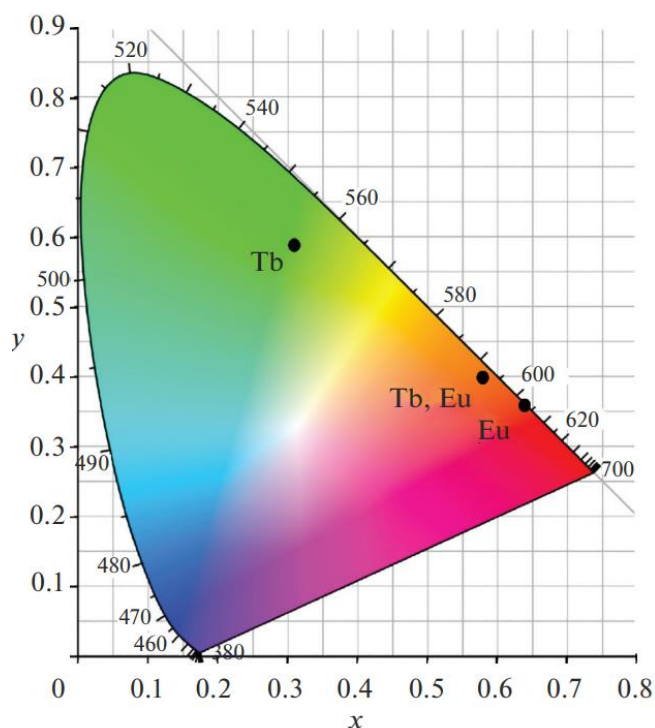


Рис. 36. CIE-диаграмма люминесценции монокристаллов Tb:LaMgB₅O₁₀, Eu:LaMgB₅O₁₀ и (Eu,Tb):LaMgB₅O₁₀.

Для демонстрации практического применения монокристаллов (Eu, Tb):LaMgB₅O₁₀ на их основе были изготовлены макеты излучателей, содержащие промышленный полупроводниковый источник УФ-излучения, на который была установлена вырезанная из описанных выше кристаллов пластинка (рис. 37). Использованы стандартные полупроводниковые источники УФ-излучения с длиной волны 365 нм мощностью 1 Вт (3.3 В × 300 мА). Пластинка толщиной 2 мм, вырезанная из монокристаллов состава (Eu, Tb):LaMgB₅O₁₀ перпендикулярно граням пинакоида {001}, помещалась в кварцевую трубку, закрепленную на излучателе, и заливалась компаундом ПК-68. Реальные составы кристаллов соответствовали приведенным в табл. 7: La_{0.58}Eu_{0.42}MgB₅O₁₀, La_{0.29}Tb_{0.71}MgB₅O₁₀ и La_{0.19}Eu_{0.04}Tb_{0.77}MgB₅O₁₀ для красного, зеленого и желтого излучателя. Полученные на таких излучателях видимые спектры высокой интенсивности хорошо согласуются с рассчитанными по CIE спектрами люминесценции монокристаллов (рис. 37).



Рис 37. Макеты излучателей, созданных с применением промышленных УФ-LED-источников и кристаллов $\text{La}_{0.58}\text{Eu}_{0.42}\text{MgB}_5\text{O}_{10}$ (1), $\text{La}_{0.29}\text{Tb}_{0.71}\text{MgB}_5\text{O}_{10}$ (2), $\text{La}_{0.19}\text{Eu}_{0.04}\text{Tb}_{0.77}\text{MgB}_5\text{O}_{10}$ (3).

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

4.1. Выращивание монокристаллов

Кристаллы $RGa_3(BO_3)_4$ были выращены методом спонтанной кристаллизации из раствора-расплава в системах: $K_2Mo_3O_{10}-Y_2O_3-B_2O_3$ и $Bi_2O_3-B_2O_3-R_2O_3-Ga_2O_3$.

В системе $K_2Mo_3O_{10}-Y_2O_3-B_2O_3$, кристаллизующее вещество $YGa_3(BO_3)_4$ было получено заранее методом твердофазного синтеза. В качестве кристаллообразующих компонентов для твердофазного синтеза поликристаллических образцов использовались Y_2O_3 , H_3BO_3 и Ga_2O_3 . Исходные компоненты сначала взвешивались в соответствии со стехиометрией и прессовались в таблетки. Первые эксперименты по твердофазному синтезу были проведены в диапазоне температур 900–1000°C. Однако в этом случае образовались исключительно фазы YBO_3 и $\beta-Ga_2O_3$. Снижение температуры до 750°C, позволило синтезировать $YGa_3(BO_3)_4$, однако время синтеза составило порядка двух недель. Вторичные фазы при этих условиях отсутствовали, но в продуктах синтеза наблюдались небольшие количества исходных компонентов.

В системе $Bi_2O_3-B_2O_3-Y_2O_3-Ga_2O_3$, кристаллообразующие компоненты и растворитель сразу смешивали между собой, без предварительного твердофазного синтеза $YGa_3(BO_3)_4$, что несколько упростило процедуру выращивания. Эта система оказалась наиболее технологичной и стабильной, и в дальнейшем была использована для роста других представителей $RGa_3(BO_3)_4$ с $R = Pr-Yb$.

4.1.1. Спонтанная кристаллизация $RGa_3(BO_3)_4$ ($R = Y$ и $Pr-Yb$)

Первоначально были проведены поисковые эксперименты по оптимальному соотношению компонентов в системе $YGa_3(BO_3)_4-(K_2Mo_3O_{10}-Y_2O_3)$ и условий роста. Удалось вырастить монокристаллы размером до 2 мм с использованием предварительно синтезированного $YGa_3(BO_3)_4$ твердофазным синтезом (рис. 38). В ростовых экспериментах использовался комплексный растворитель с 67 мас.% $K_2Mo_3O_{10}$ и 33 мас.% Y_2O_3 . Тщательно перемешанную шихту с массовым соотношением кристаллизующего вещества и растворителя 40 : 60 мас.%, нагревали

до 900°C и выдерживали в течение 24 ч до полной гомогенизации раствора. Затем охлаждали до 800°C со скоростью 1°C в час, далее со скоростью 10°C в час до 300°C .

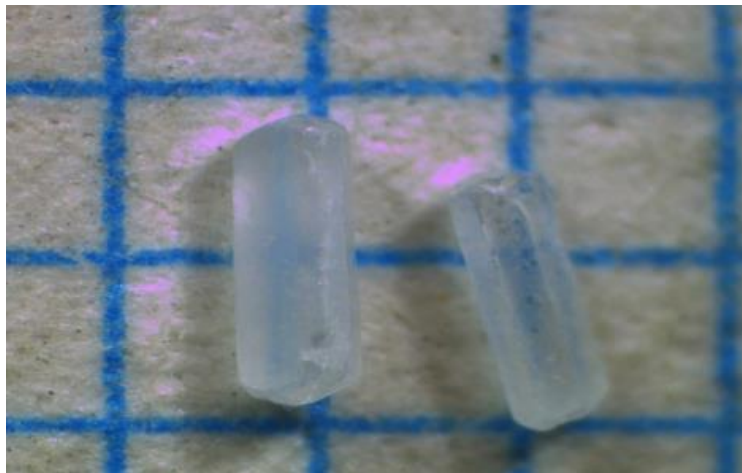


Рис. 38. Монокристаллы $\text{YGa}_3(\text{BO}_3)_4$, полученные из растворителя $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}-\text{Y}_2\text{O}_3$ (масштаб 1×1 мм).

Дальнейшие эксперименты по спонтанной кристаллизации были проведены с использованием растворителя на основе $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ в пределах концентраций, приведенных в работе [97]. В результате были синтезированы низкокачественные монокристаллы $\text{YGa}_3(\text{BO}_3)_4$ с высоким содержанием висмута, а также с образованием побочной фазы $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. Усложнение состава этого растворителя, путем введения дополнительных компонентов в виде Y_2O_3 и Ga_2O_3 , а также экспериментальный подбор их соотношения, позволили практически избавиться от сокристаллизующихся фаз. Фазообразование в этой системе изучалось при охлаждении системы 38 мас.% $\text{YGa}_3(\text{BO}_3)_4-62$ мас.% $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Ga}_2\text{O}_3$ в интервале температур $900-800^{\circ}\text{C}$. Концентрация Bi_2O_3 в растворителе оставалась постоянной и составляла 38 мас.% от общей массы растворителя, изменялось только соотношение оксидов иттрия, галлия и бора (рис. 39). Концентрация оксидов B_2O_3 , Y_2O_3 и Ga_2O_3 на представленной диаграмме также указана в мас.%. В результате была определена область кристаллизации $\text{YGa}_3(\text{BO}_3)_4$ (область I). При выходе из этого узкого концентрационного интервала (область II) образуются сокристаллизующиеся фазы YBO_3 и Ga_2O_3 . Здесь присутствуют относительно

равные доли сокристаллизующихся фаз $YGa_3(BO_3)_4$ и $\beta-Ga_2O_3$. В области III образуется фаза YVO_3 . Выше области III при максимальной температуре эксперимента ($900^\circ C$ – область IV) плавления не происходит.

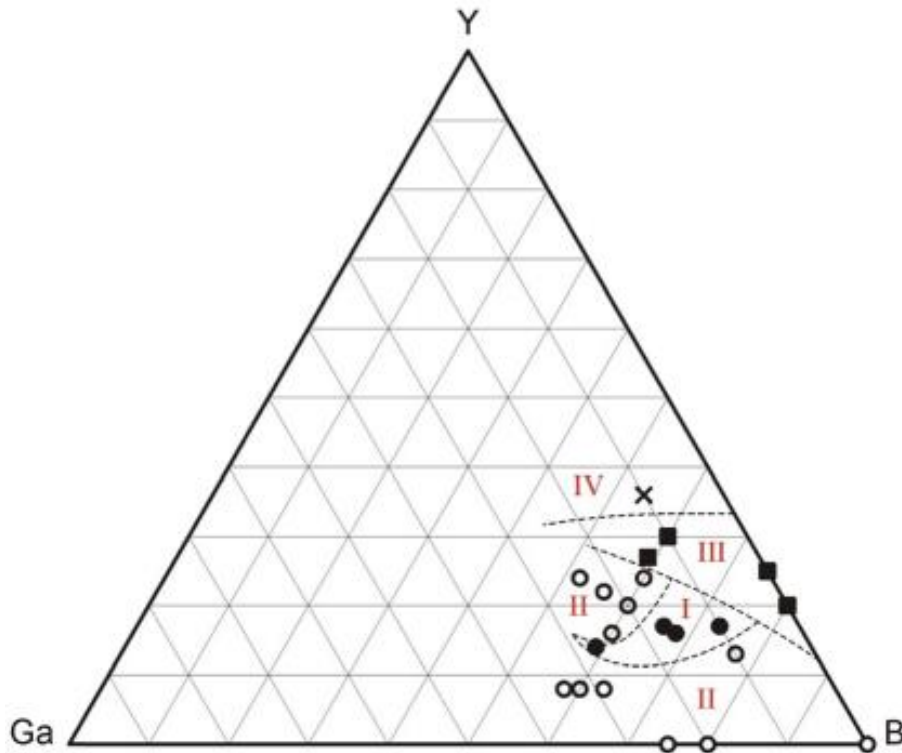


Рис. 39. Фазообразование в системе $YGa_3(BO_3)_4-Bi_2O_3-B_2O_3-Ga_2O_3-Y_2O_3$. ● – $YGa_3(BO_3)_4$; ○ – $YGa_3(BO_3)_4 + \beta-Ga_2O_3$; ■ – YVO_3 ; x – плавления нет.

Выращенные прозрачные удлиненные кристаллы $YGa_3(BO_3)_4$ размером 1–2 мм демонстрируют морфологические особенности, характерные для боратов типа хантита (рис. 40). Исследования полученных кристаллов с помощью СЭМ выявили необычные микроморфологические особенности, такие как грани типа «кирпичная кладка» и мелкие трещины на ребрах кристаллов, вероятно, связанные с температурным режимом и условиями кристаллизации (рис. 41), а также вхождением некоторого количества Bi в кристаллическую структуру.

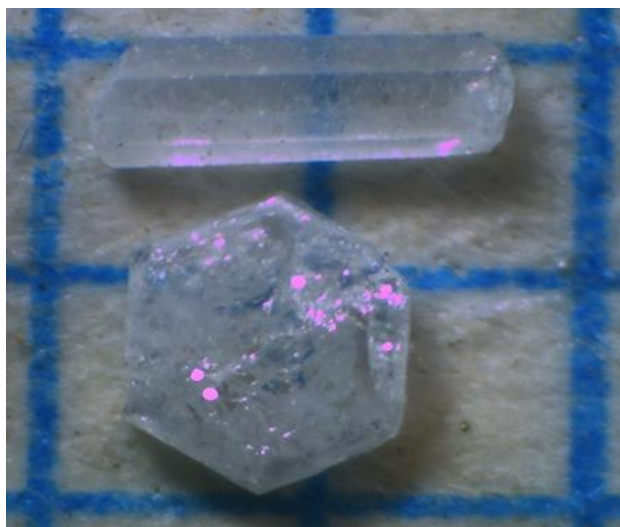


Рис. 40. Кристаллы $YGa_3(BO_3)_4$, выращенные в системе 38 мас. % $YGa_3(BO_3)_4$ –62 мас. % Bi_2O_3 – B_2O_3 – Y_2O_3 – Ga_2O_3 (размерная сетка 1 мм).

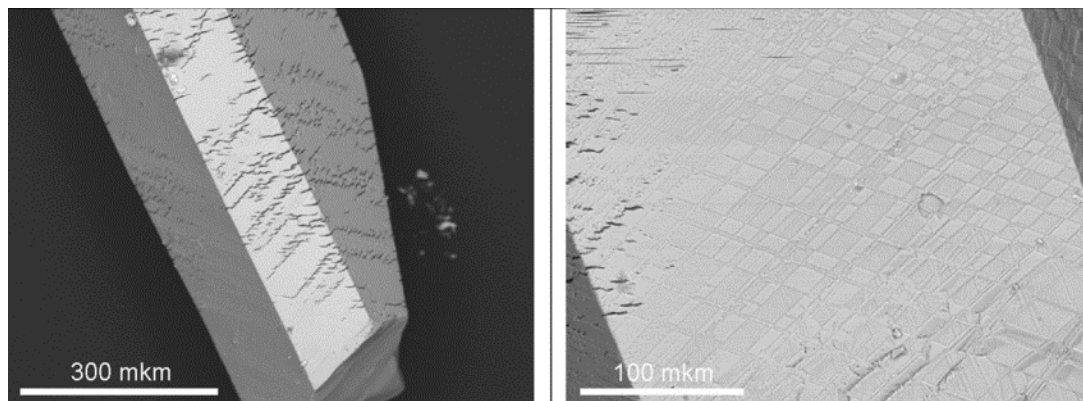


Рис. 41. Микроморфология кристаллов $YGa_3(BO_3)_4$ (растворитель Bi_2O_3 – B_2O_3 – Y_2O_3 – Ga_2O_3).

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 изучения возможности кристаллизации ортоборатов редкоземельных металлов и галлия с другими лантаноидами. Все эксперименты проводились в условиях, аналогичных условиям спонтанной кристаллизации $YGa_3(BO_3)_4$ с составами, соответствующими области I фазовой диаграммы на рис. 39.

Выход образцов и содержание вторичной фазы β - Ga_2O_3 варьировались в зависимости от типа катиона. Как видно из диаграммы, наилучшие результаты в

этой системе получены для гадолиния (рис. 42). Скорее всего, это определяется оптимальным соотношением радиусов Gd и Ga для данного типа структуры (структура типа хантита) и оптимальным соотношением кристаллообразующих компонентов для этих редкоземельных элементов.

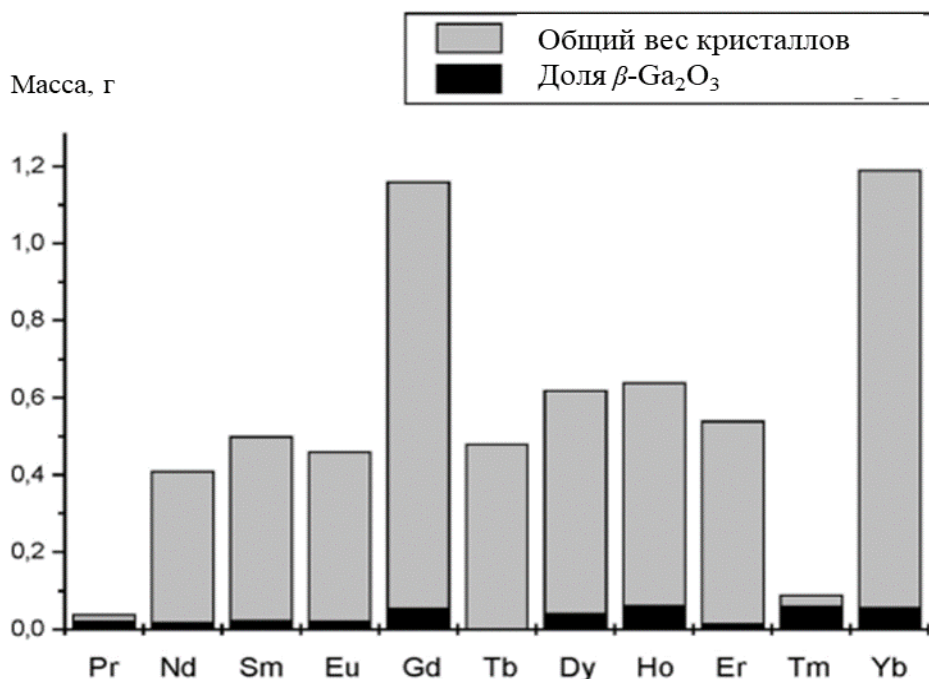


Рис. 42. Отношения выхода кристаллов $R\text{Ga}_3(\text{BO}_3)_4$ и вторичной фазы β -Ga₂O₃.

Спонтанные кристаллы $R\text{Ga}_3(\text{BO}_3)_4$, выращенные из сложного растворителя Bi_2O_3 – V_2O_3 – Ga_2O_3 – Y_2O_3 , показаны на рис. 43. Все кристаллы характеризуются хорошо развитыми тригональными призмами и гранями ромбоэдра. Грани пинакоида, характерные для некоторых других хантитоподобных боратов, на большинстве изученных образцов не проявляются. В зависимости от типа катиона R кристаллы имеют различную окраску и прозрачность.

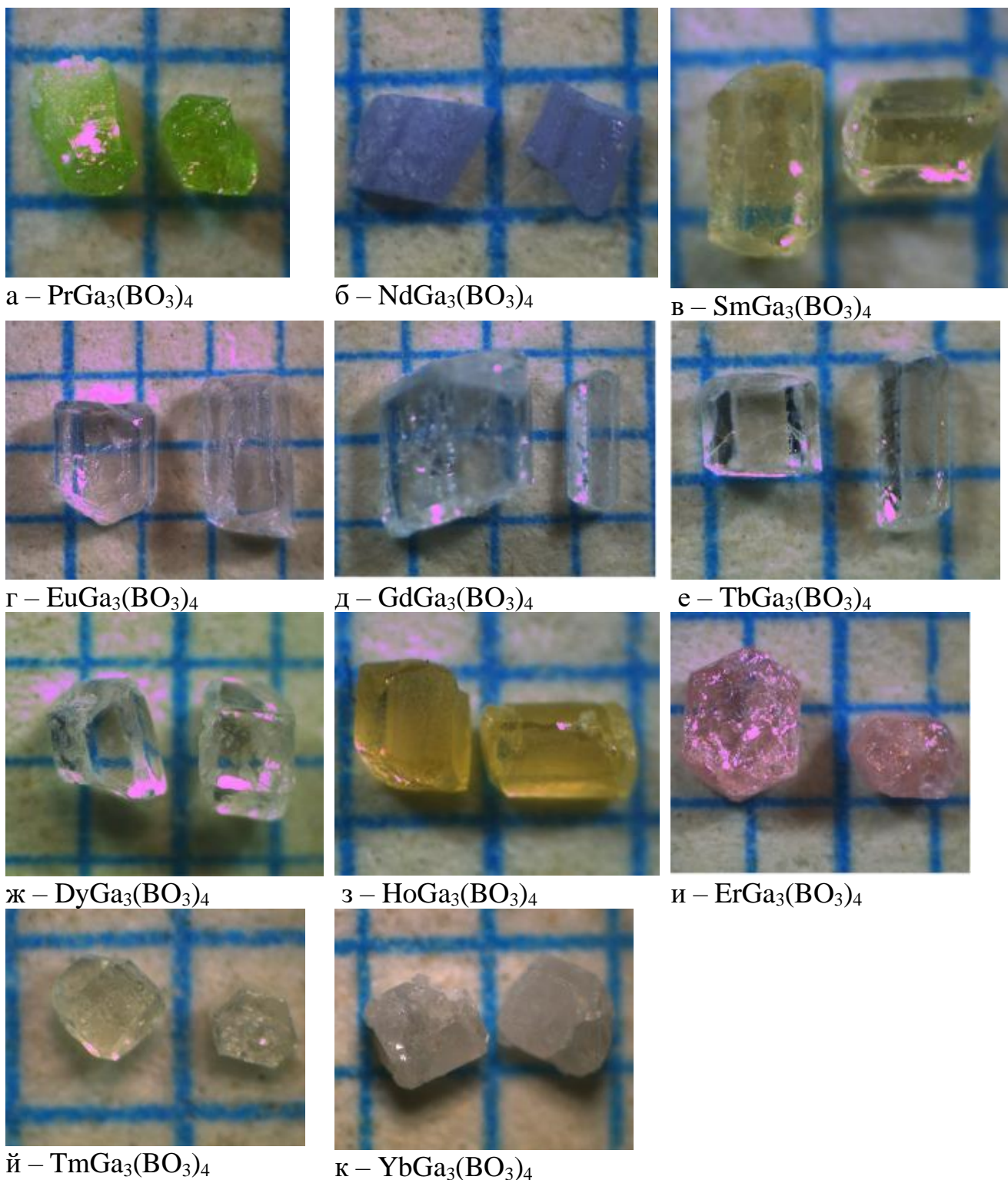


Рис. 43. Спонтанные кристаллы $\text{RGa}_3(\text{BO}_3)_4$ (масштабная сетка 1 мм).

Наиболее характерные особенности микроморфологии граней некоторых кристаллов $\text{RGa}_3(\text{BO}_3)_4$ показаны на рис. 44. Как видно из снимков, все кристаллы, выращенные в системе $\text{V}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3\text{--R}_2\text{O}_3$, имеют характерные трещины на гранях и на ребрах между гранями. Очевидно, что, как и в случае $\text{YGa}_3(\text{BO}_3)_4$ (см.

рис. 41), трещины могут быть вызваны термическим воздействием в ходе эксперимента, а также попаданием некоторого количества Bi в структуру кристалла.

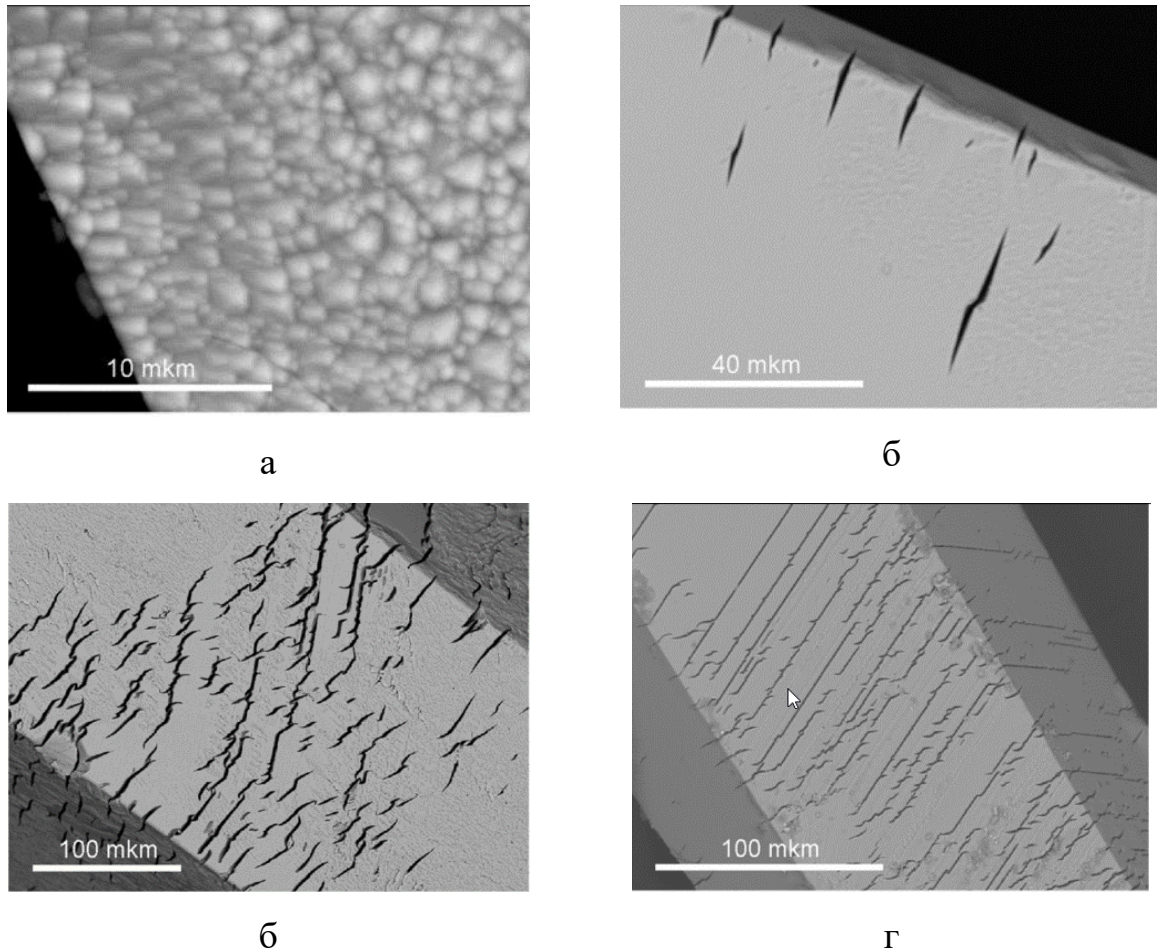


Рис. 44. СЭМ снимки кристаллов $\text{RGa}_3(\text{BO}_3)_4$: $\text{PrGa}_3(\text{BO}_3)_4$ (а); $\text{TbGa}_3(\text{BO}_3)_4$ (б); $\text{DyGa}_3(\text{BO}_3)_4$ (в); $\text{ErGa}_3(\text{BO}_3)_4$ (г).

4.1.2. Рентгеновские исследования и термический анализ

Порошковые данные РФА для $\text{YGa}_3(\text{BO}_3)_4$ хорошо совпадает с рассчитанной из cif-файла $\text{NdGa}_3(\text{BO}_3)_4$ (PCD# 1219315) (рис. 45). Однако наблюдаются слабые линии, приписываемые фазам $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ и RBO_3 . Дополнительный пик на дифрактограмме соответствует гексагональной модификации YBO_3 (фатерит) с пр. гр. $P6_3/mmc$ (ICSD № 15879).

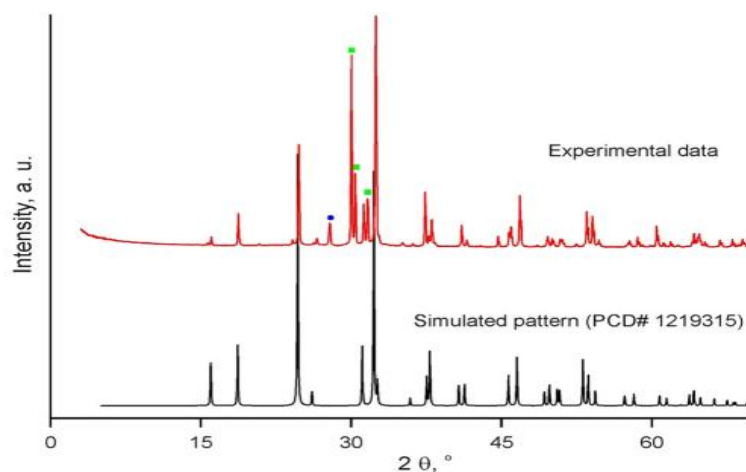


Рис. 45. Измеренные и смоделированные порошковые дифрактограммы $\text{YGa}_3(\text{BO}_3)_4$. Синий круг и зеленый квадрат обозначают пики фаз YBO_3 и $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ соответственно.

Все $\text{RGa}_3(\text{BO}_3)_4$ идентифицированы с помощью рентгеновской порошковой дифракции как ромбоэдрические ($R32$) хантитоподобные фазы. Дифрактограммы $\text{RGa}_3(\text{BO}_3)_4$ сравнивали с моделью из cif-файла $\text{NdGa}_3(\text{BO}_3)_4$ (PCD# 1219315), показаны на рис. 46. Наличие примесных линий было приписано небольшому количеству $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ и RBO_3 .

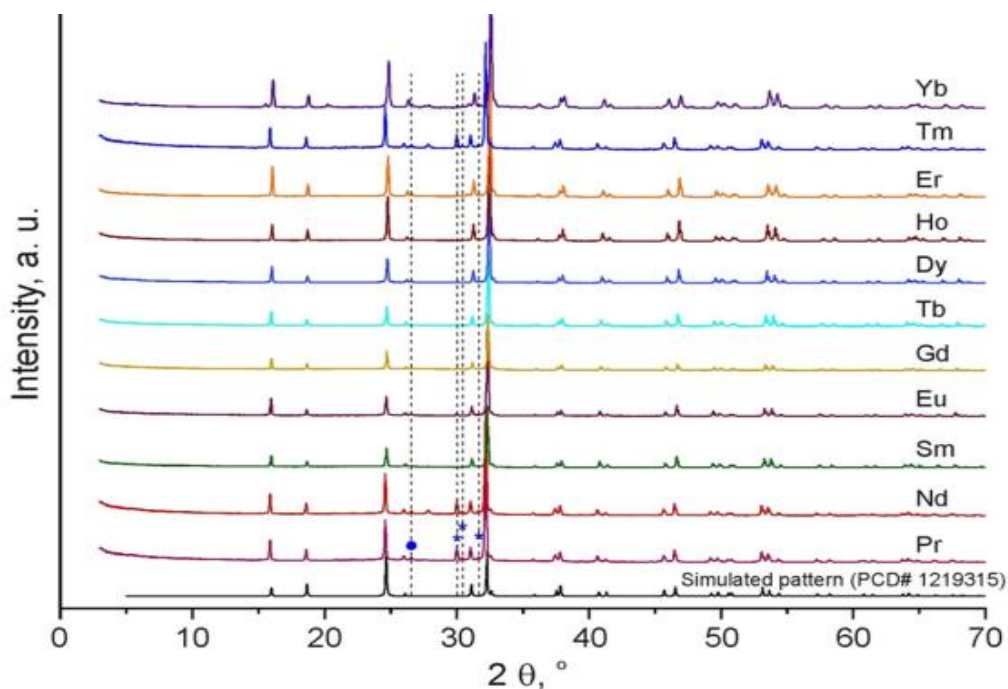


Рис. 46. Измеренные и смоделированные порошковые дифрактограммы для $\text{RGa}_3(\text{BO}_3)_4$. Синий круг и звездочка обозначают пики фаз RBO_3 и $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ соответственно.

Характеристики элементарной ячейки $RGa_3(BO_3)_4$ зависят от типа редкоземельного иона. Экспериментальные значения параметров были сопоставлены с полученными в литературе (таблица 8).

Таблица. 8. Расчетные параметры элементарной ячейки для $RGa_3(BO_3)_4$ в сравнении с литературными данными.

R	Данная работа	[7]	[81]	[97]	[9]	[98]
Pr	9.497(3) 7.523(6)					
Nd	9.4900(6) 7.5061(5)		9.500(6) 7.502(2)	9.500(6) 7.502(2)		
Sm	9.4696(2) 7.4799(3)	9.45 7.41	9.475(6) 7.470(3)			9.472(5) 7.482(8)
Eu	9.4617(3) 7.4671(3)	9.44 7.40	9.456(9) 7.459(8)		9.4657(1) 7.4667(1)	
Gd	9.4567(2) 7.4591(2)	9.44 7.39	9.475(3) 7.462(1)			9.442(3) 7.452(5)
Tb	9.4495(2) 7.4526(2)	9.43 7.38	9.457(5) 7.453(3)			
Dy	9.4438(4) 7.4442(3)	9.43 7.37	9.457(3) 7.440(2)			
Ho	9.4358(3) 7.4331(2)		9.439(5) 7.396(3)		9.4394(2) 7.4322(1)	9.439(3) 7.447(5)
Er	9.4305(5) 7.4285(4)		9.430(3) 7.386(2)			9.418(3) 7.414(5)
Tm	9.4296(4) 7.4226(4)					
Yb	9.426(2) 7.420(3)		9.425(5) 7.381(3)			

Изучение термической устойчивости ортоборатов редкоземельных элементов с галлием началось, прежде всего, с уточнения механизма плавления и разложения монокристаллов $YGa_3(BO_3)_4$, выращенных раствор-расплавным методом в системе $K_2Mo_3O_{10}-Y_2O_3-B_2O_3$. Дифференциальный термический анализ (рис. 47) проведен в интервале температур 50–1200–800–1200–50°C. Единственный эндотермический эффект проявляется при нагреве образца. Отсутствие экзопика на кривой охлаждения, а также их отсутствию при последующем цикле нагрев-остыв что

свидетельствует о полном разложении при плавлении. Постепенное небольшое уменьшение веса может свидетельствовать о разложении на соответствующие оксиды и частичном улетучивании B_2O_3 , что согласуется с данными работы [7]. В работе [80] также сообщается о температуре плавления $\text{YGa}_3(\text{BO}_3)_4$ 1020°C . Более высокая температура инконгруэнтного плавления 1036°C , полученная для образца, выращенного из раствора-расплава, содержащего тримолибдат калия, свидетельствует о более высоком качестве и совершенстве образцов по сравнению с растворителями, содержащими висмут (в частности, за счет значительного включения висмута в кристаллическую структуру).

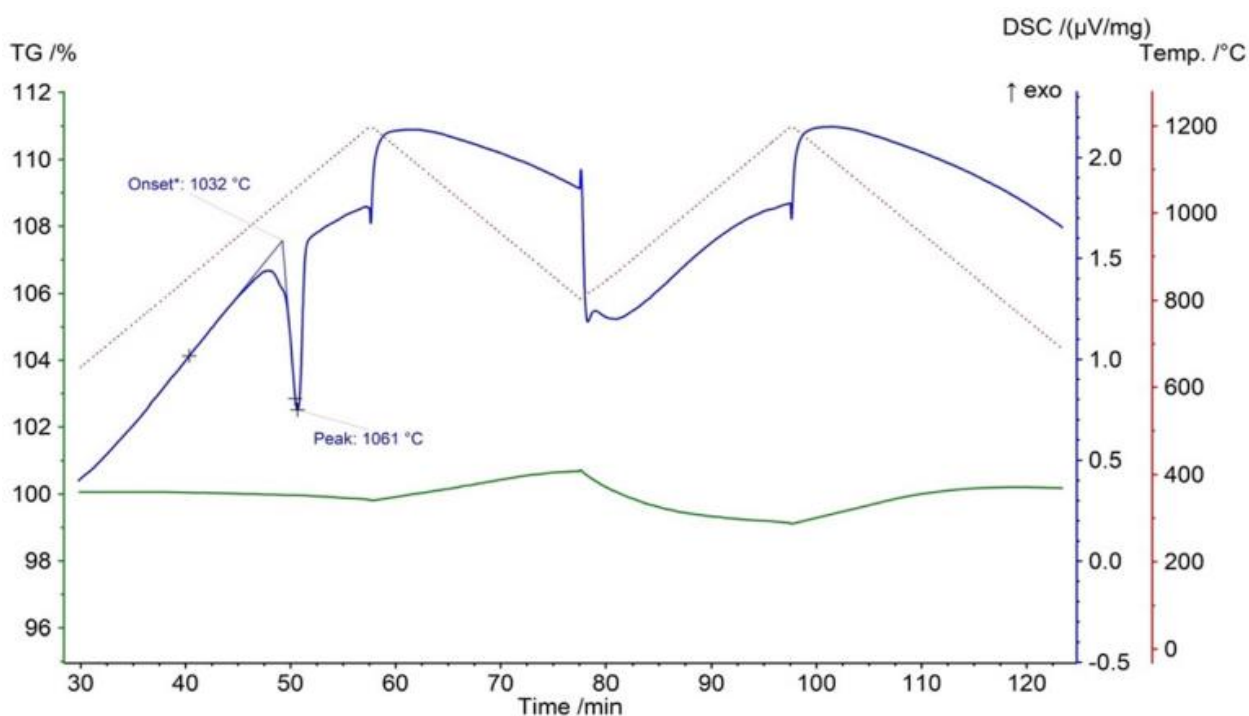


Рис. 47. ДТА/ТГ образца $\text{YGa}_3(\text{BO}_3)_4$.

Сравнительные характеристики термической устойчивости образцов с другими катионами (Pr–Yb) представлены на рис. 48.

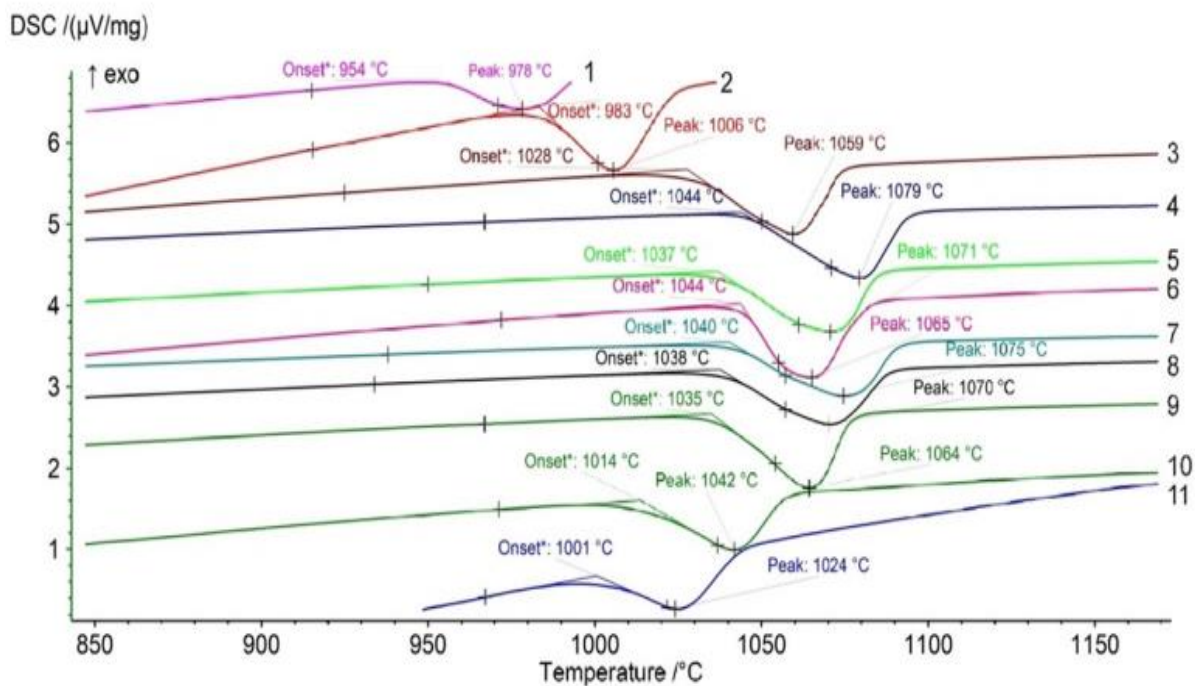


Рис. 48. ДТА кристаллов при нагреве: 1 – $PrGa_3(BO_3)_4$; 2 – $NdGa_3(BO_3)_4$; 3 – $SmGa_3(BO_3)_4$; 4 – $EuGa_3(BO_3)_4$; 5 – $GdGa_3(BO_3)_4$; 6 – $TbGa_3(BO_3)_4$; 7 – $DyGa_3(BO_3)_4$; 8 – $HoGa_3(BO_3)_4$; 9 – $ErGa_3(BO_3)_4$; 10 – $TmGa_3(BO_3)_4$; 11 – $YbGa_3(BO_3)_4$.

Как видно из представленных данных, 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. 49). Таким образом, можно говорить и о стабильности в зависимости от соотношения R/Ga . Наиболее устойчивая, в том числе и термически, структура получается при соотношении катионов Gd/Ga . Качество кристаллов при спонтанной кристаллизации (рис. 44) в этом случае также максимально. Соответственно, это соотношение можно считать оптимальным для структуры типа хантита. Изменения соотношения радиусов катионов как в одну, так и в другую сторону уменьшают как количество и размеры кристаллов, так и их термическую устойчивость.

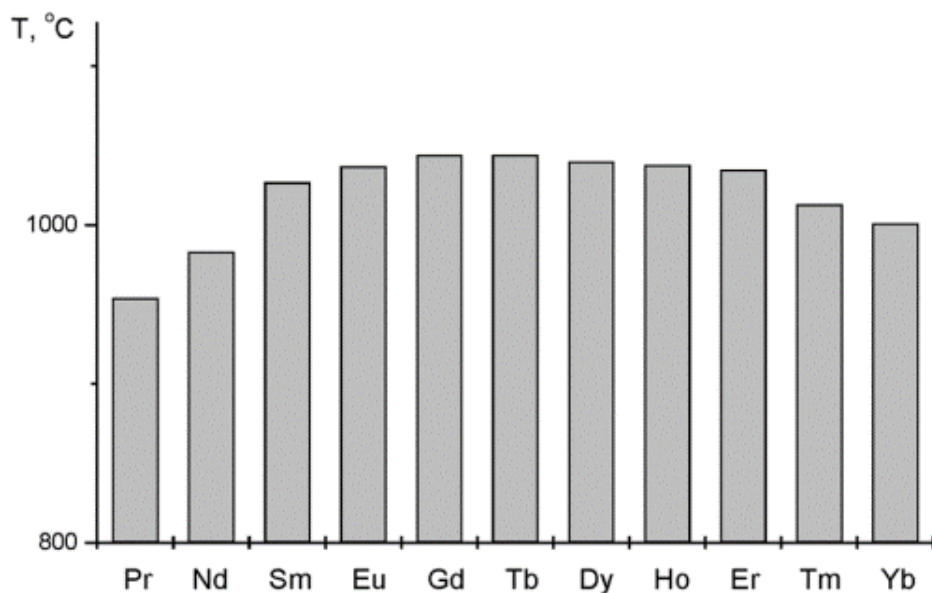


Рис. 49. Температура инконгруэнтного плавления кристаллов $RGa_3(BO_3)_4$.

4.1.3. Спектрально-люминесцентные свойства

На рис. 50 показаны кристаллы $EuGa_3(BO_3)_4$ и $TbGa_3(BO_3)_4$ с красным и зеленым свечением соответственно. Возбуждение производится источником УФ-излучения с длиной волны 365 нм.

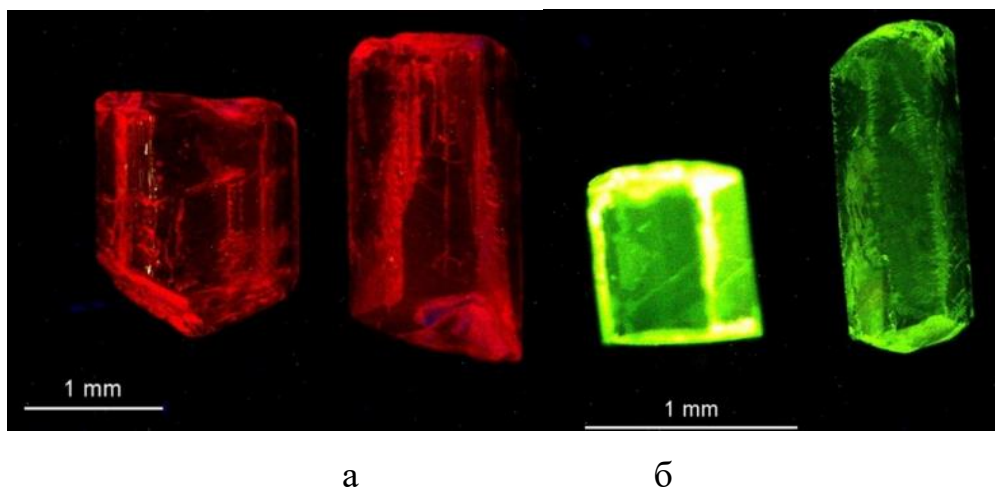


Рис. 50. Люминесценция в кристаллах $EuGa_3(BO_3)_4$ (а) и $TbGa_3(BO_3)_4$ (б) при УФ-возбуждении на 365 нм.

Результаты спектроскопических исследований люминесценции монокристаллов $EuGa_3(BO_3)_4$ и $TbGa_3(BO_3)_4$ представлены на рис. 51. Спектры

фотолюминисценции демонстрируют стандартные переходы ионов Tb^{3+} внутри $4f$ оболочки с нижнего возбужденного уровня 5D_4 в основное состояние 7F_J . Наиболее интенсивная линия излучения принадлежит переходу $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, расположенному в зеленой области видимого спектра ($\lambda_{em} = 541$ нм). Спектры фотолюминисценции Eu^{3+} состоят из резких линий, связанных с переходами с уровня 5D_0 на уровень 7F_J . При этом наиболее интенсивная линия излучения принадлежит переходу $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, расположенному в красной области видимого спектра ($\lambda_{em} = 613$ нм).

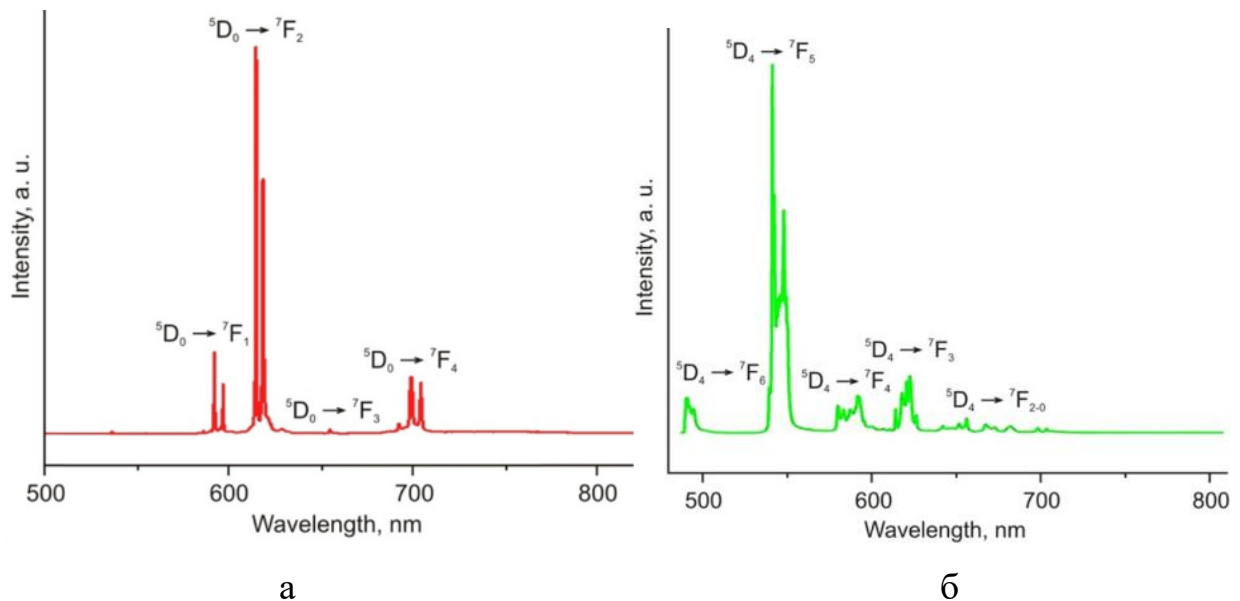


Рис. 51. Спектры фотолюминесценции а – $EuGa_3(BO_3)_4$; б – $TbGa_3(BO_3)_4$.

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

4.2.1. Выращивание монокристаллов

При выращивании монокристаллов $YGa_3(BO_3)_4$ и $GdGa_3(BO_3)_4$, легированных Er и Yb , соотношение компонентов системы $Y_2O_3-Ga_2O_3-B_2O_3$ составило 15 мас.% – 20 мас.% – 65 мас.% соответственно и обозначено красной точкой на диаграмме (рис. 52). Исходную шихту гомогенизировали при температуре $900^\circ C$ в течение 30 ч. Затем температуру понижали со скоростью $1^\circ C$ в час до $800^\circ C$. После этой процедуры тигли быстро охлаждали до $300^\circ C$.

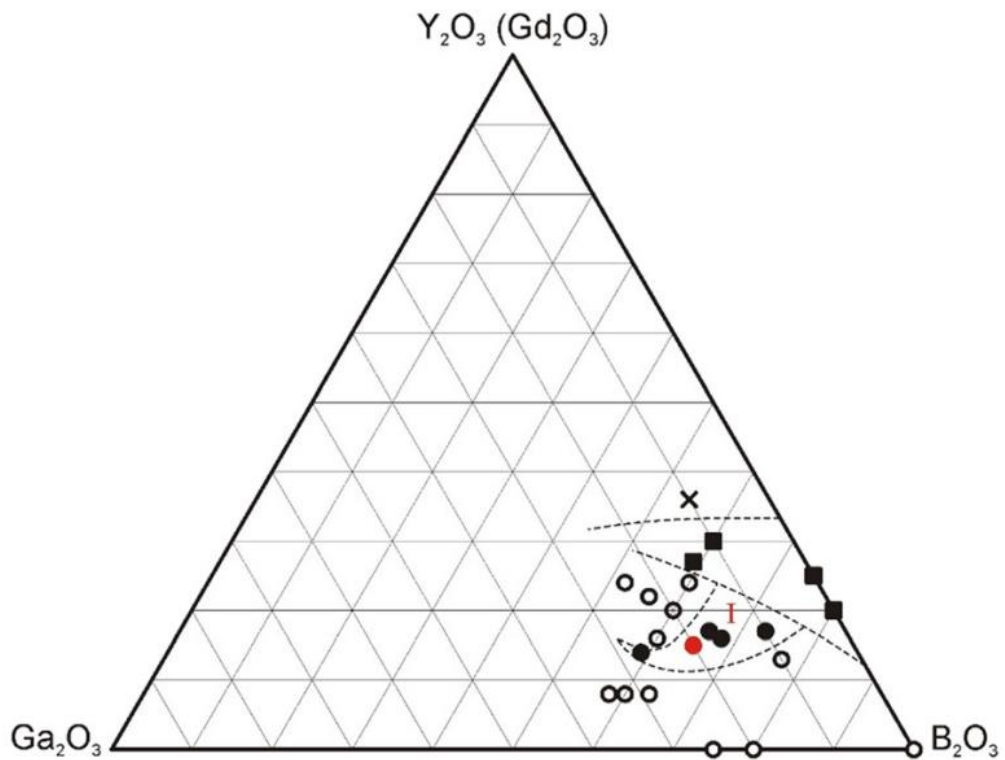
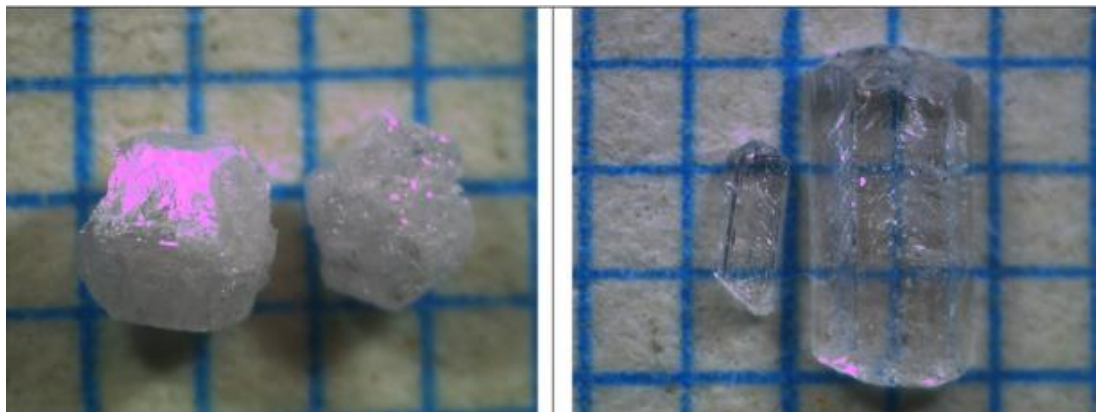


Рис. 52. Диаграмма формирования $RGa_3(BO_3)_4 - Bi_2O_3 - B_2O_3 - Ga_2O_3 - Y_2O_3$ (мас %):

● – $YGa_3(BO_3)_4$; ○ – $YGa_3(BO_3)_4 + \beta\text{-}Ga_2O_3$; ■ – YBO_3 ; × – частичное плавление.

Размер изометричных или слегка вытянутых выращенных кристаллов составляет около 2–3 мм (рис. 53). В экспериментах с составом растворителя 15 мас.% Y_2O_3 –20 мас.% Ga_2O_3 –65 мас.% B_2O_3 образовались кристаллы хорошего качества $(Er, Yb):YGa_3(BO_3)_4$ и $(Er, Yb):GdGa_3(BO_3)_4$.



а

б

Рис. 53. Кристаллы $(Er, Yb):YGa_3(BO_3)_4$ (а) и $(Er, Yb):GdGa_3(BO_3)_4$ (б), масштабная сетка 1 мм.

Микроморфология граней кристаллов представлена на рис. 54. Их характерной особенностью являются многочисленные мелкие трещины на гранях и ребрах кристаллов, как было показано и для других кристаллов семейства $RGa_3(BO_3)_4$. Степень развития трещин варьируется от кристалла к кристаллу, но они характерны для всех выращенных образцов.

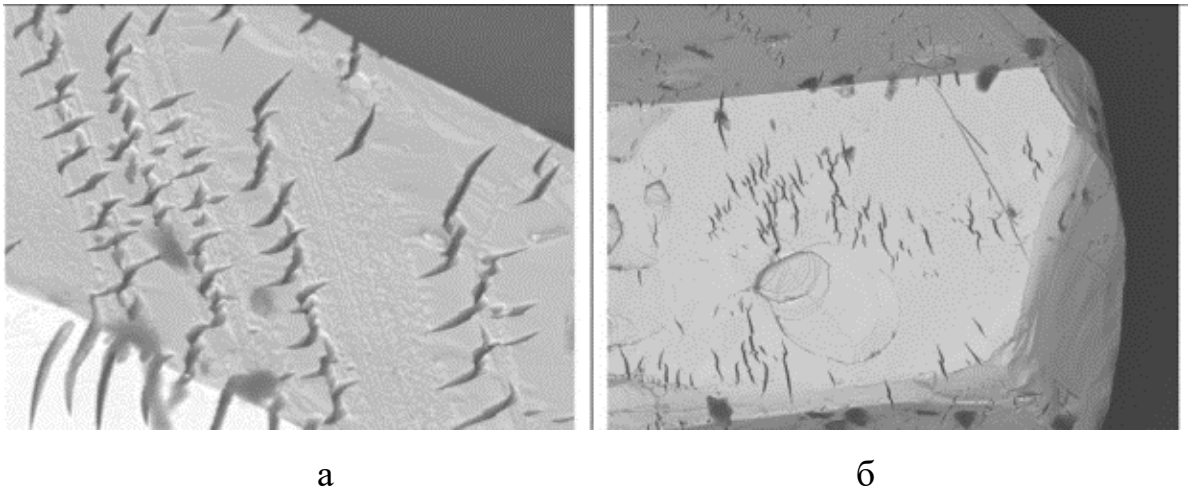


Рис. 54. Микроморфология кристаллов $YGa_3(BO_3)_4$ (а) и $GdGa_3(BO_3)_4$ (б).

4.2.2. Рентгеновские исследования, химический и термический анализ

Измерены составы кристаллов $Er_xYb_yY_{1-x-y}Ga_3(BO_3)_4$ и $Er_xYb_yGd_{1-x-y}Ga_3(BO_3)_4$ ($x = 0.02$, $y = 0.11$ ат.%) и определены коэффициенты вхождения примесей (K_s). Результаты представлены в таблице 9. Отмечено, что для кристаллов $Er_xYb_yY_{1-x-y}Ga_3(BO_3)_4$ коэффициенты вхождения эрбия и иттербия немного меньше или равны 1, а для $Er_xYb_yGd_{1-x-y}Ga_3(BO_3)_4$ они существенно больше 1. Коэффициенты вхождения для ионов эрбия существенно выше, чем для ионов иттербия, что, видимо, зависит от размеров изоморфных ионов.

Таблица 9. Химический анализ кристаллов $Er_xYb_yY_{1-x-y}Ga_3(BO_3)_4$ и $Er_xYb_yGd_{1-x-y}Ga_3(BO_3)_4$ ($x = 0.02$, $y = 0.11$ ат.%).

Исходный состав кристалла	Реальный состав кристалла	K_{sEr}	K_{sYb}
$Er_{0.02}Yb_{0.11}Y_{0.87}Ga_3(BO_3)_4$	$Er_{0.02}Yb_{0.08}Y_{0.89}Ga_3(BO_3)_4$	1.0	0.72
$Er_{0.02}Yb_{0.11}Gd_{0.87}Ga_3(BO_3)_4$	$Er_{0.06}Yb_{0.16}Gd_{0.78}Ga_3(BO_3)_4$	3.0	1.45

РФА для $\text{YGa}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{GdGa}_3(\text{BO}_3)_4$, легированных Er и Yb, показаны на рис. 55. Основные дифракционные пики хорошо совпадают с пиками $\text{NdGa}_3(\text{BO}_3)_4$, смоделированными из cif-файла (ICSD № 6175). Наличие пиков примесей было приписано небольшому количеству RBO_3 .

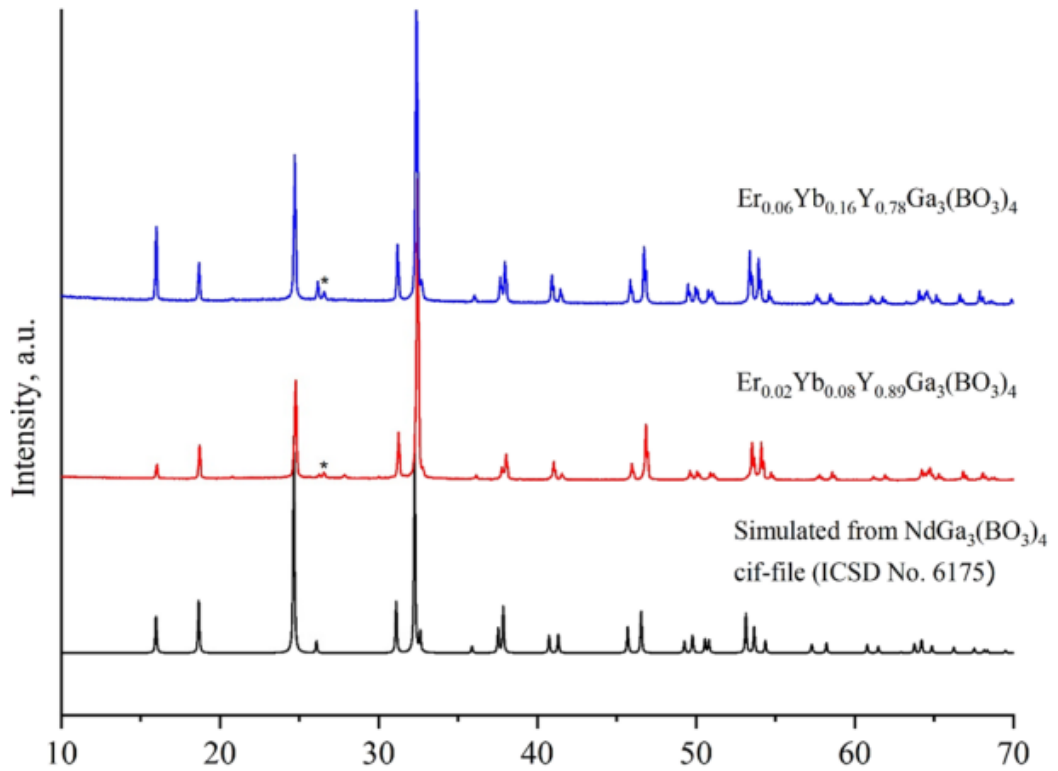


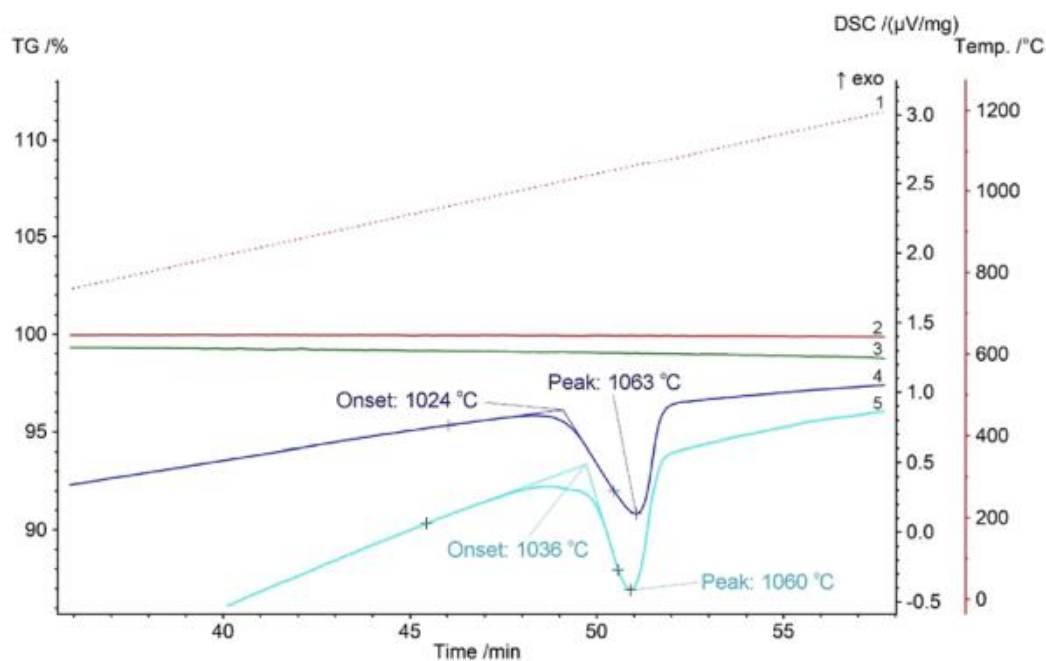
Рис. 55. Порошковые дифрактограммы $\text{Er}_{0.02}\text{Yb}_{0.08}\text{Y}_{0.89}\text{Ga}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{Er}_{0.06}\text{Yb}_{0.16}\text{Gd}_{0.78}\text{Ga}_3(\text{BO}_3)_4$ в сравнении с моделированной картиной из CIF-файла $\text{NdGa}_3(\text{BO}_3)_4$ (ICSD № 6175). Звездочка указывает на пик, отнесенный к RBO_3 .

В таблице 10 приведены сравнительные данные параметров ячейки, полученные для ранее выращенных нелегированных кристаллов $\text{YGa}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{GdGa}_3(\text{BO}_3)_4$ и кристаллов аналогичного состава, легированных эрбием и иттербием. Как видно из таблицы, легирование не приводит к заметному изменению параметров решетки и объема элементарной ячейки.

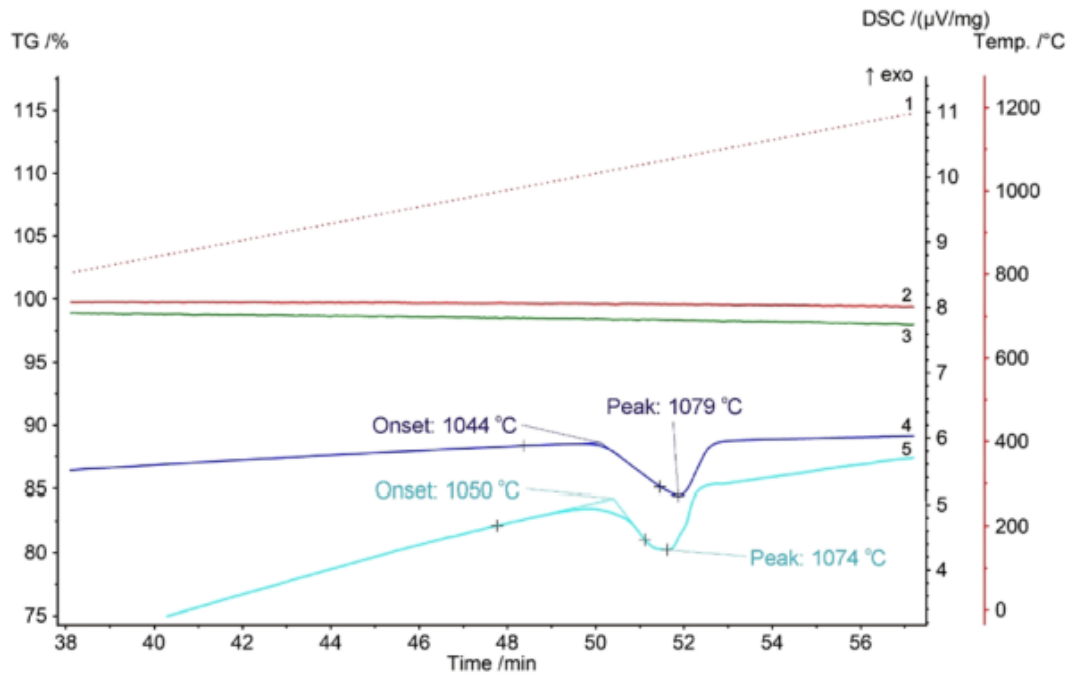
Таблица 10. Элементарные ячейки легированных и нелегированных $RGa_3(BO_3)_4$.

Состав	Пр. гр.	a, b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
$YGa_3(BO_3)_4$	R32	9.459(4)	7.438(3)	665.498
$Er_{0.02}Yb_{0.08}Y_{0.89}Ga_3(BO_3)_4$	R32	9.4367(5)	7.4343(5)	662.034
$GdGa_3(BO_3)_4$	R32	9.4567(2)	7.4591(2)	667.061
$Er_{0.06}Yb_{0.16}Gd_{0.78}Ga_3(BO_3)_4$	R32	9.4568(3)	7.4569(4)	666.879

Сравнительные результаты ДСК для образцов $Er_xYb_yY_{1-x-y}Ga_3(BO_3)_4$ и $Er_xYb_yGd_{1-x-y}Ga_3(BO_3)_4$ показаны на рис. 56. При этом были проведены исследования термической стабильности нелегированных $YGa_3(BO_3)_4$ и $GdGa_3(BO_3)_4$ и легированных кристаллов с примесями Er и Yb. В обоих случаях наблюдается небольшое увеличение температуры плавления легированных образцов по сравнению с нелегированными (1024°C для $YGa_3(BO_3)_4$ против 1036°C для (Er,Yb): $YGa_3(BO_3)_4$ и 1044°C для $GdGa_3(BO_3)_4$ против 1050°C для (Er,Yb): $GdGa_3(BO_3)_4$).



а

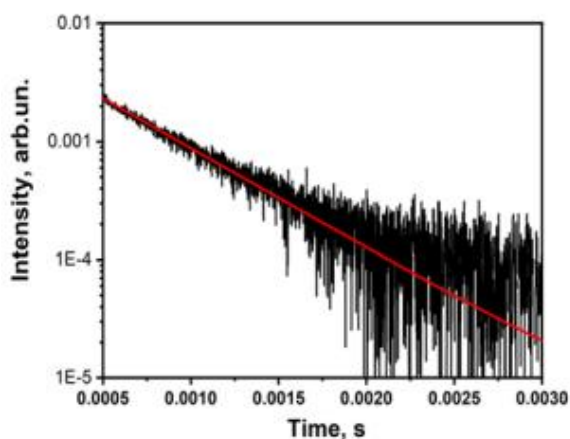


б

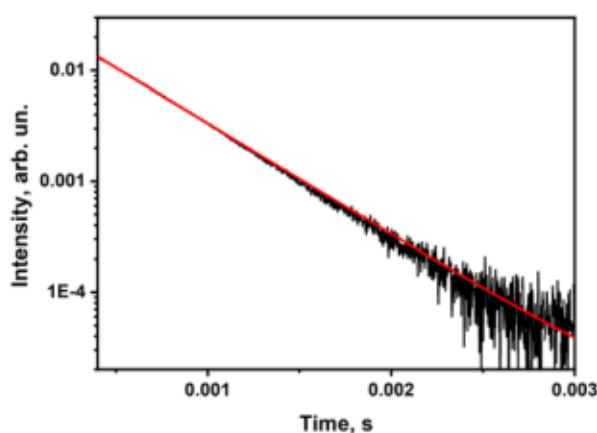
Рис. 56. Сравнение ДТА/ТГ легированных и нелегированных образцов $R\text{Ga}_3(\text{BO}_3)_4$: $\text{YGa}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{Er}_x\text{Yb}_y\text{Y}_{1-x-y}\text{Ga}_3(\text{BO}_3)_4$ (а); $\text{GdGa}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{Er}_x\text{Yb}_y\text{Gd}_{1-x-y}\text{Ga}_3(\text{BO}_3)_4$ (б), красная пунктирная линия (1) – температура; красные (2) и зеленые (3) линии – кривые ТГ легированных/ нелегированных образцов, синие (4) и голубые (5) – линии ДСК легированных/ нелегированных образцов.

4.2.3. Спектрально-люминесцентные свойства

Кривые затухания люминисценции 1.5 мкм (переход ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ионов Er^{3+}) показывают моноэкспоненциальную зависимость для обоих кристаллов (рис. 57), а измеренные времена жизни люминесценции энергетического уровня ${}^4\text{I}_{13/2}$ Er^{3+} составили около 480 ± 20 мкс и 450 ± 20 мкс для кристаллов $(\text{Er}, \text{Yb}):\text{YGa}_3(\text{BO}_3)_4$ и $(\text{Er}, \text{Yb}):\text{GdGa}_3(\text{BO}_3)_4$ соответственно. Полученные значения близки к значениям, полученным для кристаллов $(\text{Er}, \text{Yb}):\text{RAl}_3(\text{BO}_3)_4$ [99].



а



б

Рис. 57. Кинетика затухания люминесценции для $\text{Er}_{0.02}\text{Yb}_{0.08}\text{Y}_{0.89}\text{Ga}_3(\text{BO}_3)_4$ (а) и $\text{Er}_{0.06}\text{Yb}_{0.16}\text{Gd}_{0.78}\text{Ga}_3(\text{BO}_3)_4$ (б).

4.3. Выращивание и свойства кристаллов $(\text{Tb},\text{Eu}):\text{GdGa}_3(\text{BO}_3)_4$

4.3.1. Выращивание монокристаллов

Спонтанные кристаллы $\text{GdGa}_3(\text{BO}_3)_4$, легированные Eu и Tb, были выращены раствор-расплавным методом с использованием комплексного растворителя $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--R}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3$ (R – Gd, Eu, Tb). Соотношения Tb:Gd и Eu:Gd в исходной смеси варьировались от 10:90 до 70:30 ат. %.

Выращенные кристаллы $\text{Tb}:\text{GdGa}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{Eu}:\text{GdGa}_3(\text{BO}_3)_4$ имеют типичный габитус для боратов типа хантита (рис. 58). При облучении кристаллов УФ-излучением с длиной волны 365 нм появляется характерная зеленая люминесценция для $\text{Tb}:\text{GdGa}_3(\text{BO}_3)_4$ и красная для $\text{Eu}:\text{GdGa}_3(\text{BO}_3)_4$ (рис. 58 б,г).

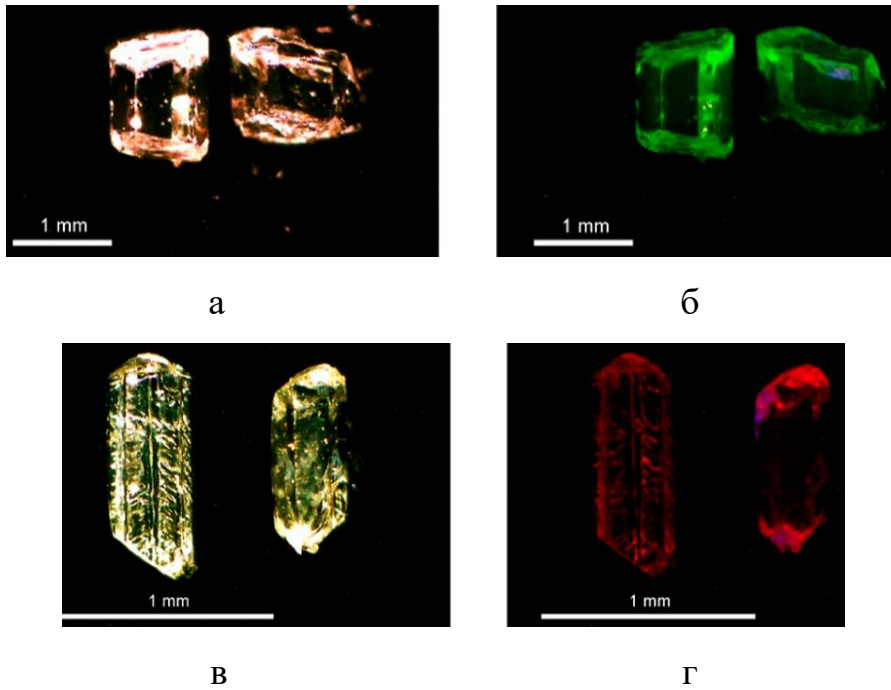


Рис. 58. Монокристаллы $\text{Tb}:\text{GdGa}_3(\text{BO}_3)_4$ (а) и $\text{Eu}:\text{GdGa}_3(\text{BO}_3)_4$ (б) и их люминесценция (в, г) при УФ-возбуждении 365 нм.

Визуальная зависимость интенсивности люминесценции от состава кристалла на примере поликристаллических образцов представлена на рисунке 59. Наибольшие интенсивности люминесценции соответствуют составам $\text{Tb}_x\text{Gd}_{1-x}\text{Ga}_3(\text{BO}_3)_4$ при $x = 10$ ат.% и $\text{Eu}_x\text{Gd}_{1-x}\text{Ga}_3(\text{BO}_3)_4$ при $x > 50$ ат.%.

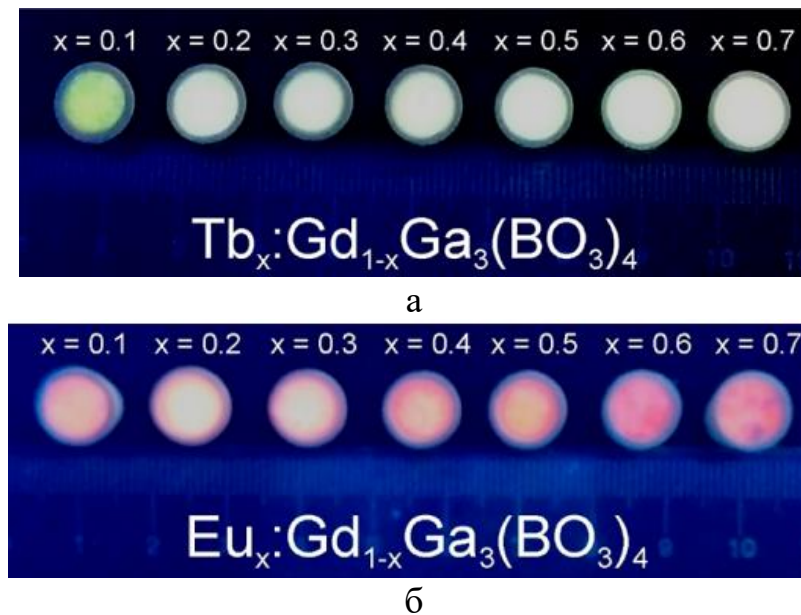


Рис. 59. Зависимость интенсивности люминесценции для поликристаллических образцов (а) $\text{Tb}_x\text{Gd}_{1-x}\text{Ga}_3(\text{BO}_3)_4$ и (б) $\text{Eu}_x\text{Gd}_{1-x}\text{Ga}_3(\text{BO}_3)_4$ ($x = 0,1-0,7$).

Микроморфология граней кристаллов показана на рисунке 60. Кристаллы Tb:GdGa₃(BO₃)₄ и Eu:GdGa₃(BO₃)₄ не имеют серьезных трещин на ребрах, характерных для образцов GdGa₃(BO₃)₄. По данным СЭМ, в выращенных кристаллах не обнаружено значительного количества примесей растворителя. Это может свидетельствовать о том, что причиной растрескивания нелегированных кристаллов ортобората является именно включение в кристалл компонентов комплексного растворителя.

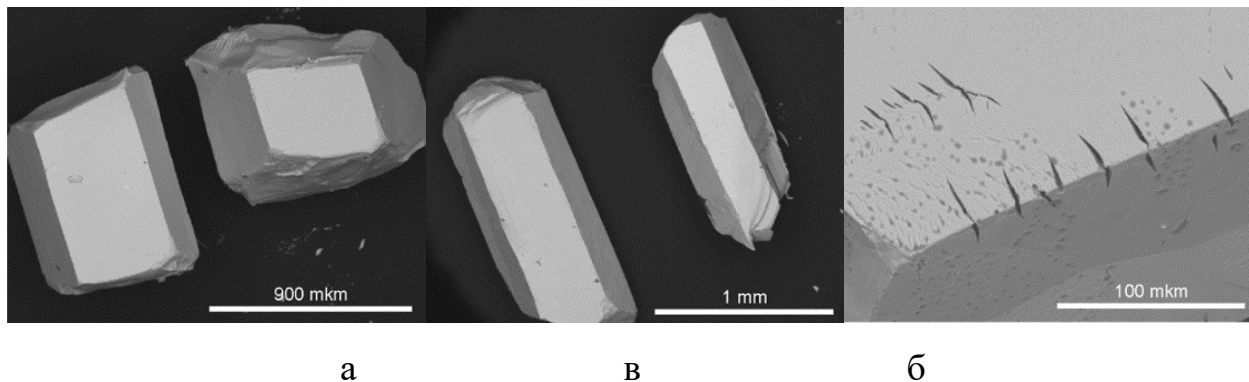


Рис. 60. Микроморфология граней кристаллов Tb:GdGa₃(BO₃)₄ (а), Eu:GdGa₃(BO₃)₄ (б) и нелегированного GdGa₃(BO₃)₄ (в).

4.3.2. Рентгеновские исследования, химический и термический анализ

Реальные коэффициенты вхождения Tb и Eu в GdGa₃(BO₃)₄ составляют $K_{sTb} = 1.06$ для усредненной по составу формулы Tb_{0,5}Gd_{0,5}Ga₃(BO₃)₄ и $K_{sEu} = 0.94$ для усредненной по составу формулы Eu_{0,5}Gd_{0,5}Ga₃(BO₃)₄ (таблица 11). Таким образом, коэффициенты распределения примесей Tb и Eu близки к 1, а состав исходной шихты практически соответствует реальному составу выращенного кристалла.

Таблица 11. Результаты химического анализа кристаллов (Tb):GdGa₃(BO₃)₄ и (Eu):GdGa₃(BO₃)₄.

Исходная шихта	Реальный состав кристалла	K_s
Tb _{0,5} Gd _{0,5} Ga ₃ (BO ₃) ₄	Tb _{0,53} Gd _{0,47} Ga ₃ (BO ₃) ₄	$K_{sTb} 1.06$ $K_{sGd} 0.94$
Eu _{0,5} Gd _{0,5} Ga ₃ (BO ₃) ₄	Eu _{0,47} Gd _{0,53} Ga ₃ (BO ₃) ₄	$K_{sEu} 0.94$ $K_{sGd} 1.07$

Как видно из рис. 61, дифракционные пики кристаллов в основном соответствуют рассчитанным по данным монокристалла ($\text{NdGa}_3(\text{BO}_3)_4$, ICSD № 6175), за исключением некоторых слабых примесных пиков, соответствующих гексагональной фазе $R\text{VO}_3$ и $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. Рассчитанные параметры элементарных ячеек: $a=b=9,4563(3) \text{ \AA}$, $c=7,4579(3) \text{ \AA}$ и $V=577,55 \text{ \AA}^3$ для $\text{Tb}_{0,53}\text{Gd}_{0,47}\text{Ga}_3(\text{BO}_3)_4$ и $a=b=9,4616(5) \text{ \AA}$, $c=7,4636(7) \text{ \AA}$ и $V=578,64 \text{ \AA}^3$ для $\text{Eu}_{0,47}\text{Gd}_{0,53}\text{Ga}_3(\text{BO}_3)_4$.

Следует отметить, что в обоих случаях наблюдаются незначительные примесные пики для фаз $(\text{Tb,Eu})\text{:GdVO}_3$ и $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. Поскольку измерения проводились на тщательно отобранных монокристаллах и проникновение этих фаз в измеряемый образец исключено, то эти фазы в виде микрокристаллов, вероятно, образуются в расплаве на первых стадиях роста кристаллов, а затем становятся затравками для роста основных монокристаллов $(\text{Tb,Eu})\text{:GdGa}_3(\text{BO}_3)_4$. Такой механизм роста при спонтанной кристаллизации из высокотемпературного раствора-расплава возможен для некоторых типов подобных хантитовых боратов [100].

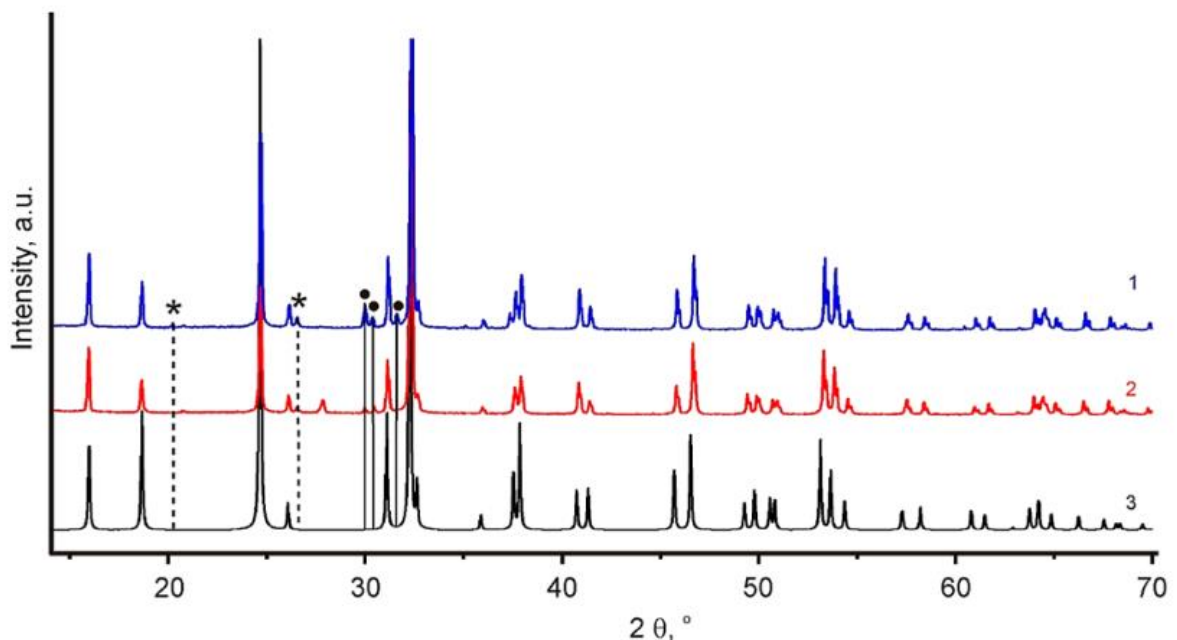


Рис. 61. Дифрактограмма $\text{Tb}_{0,53}\text{Gd}_{0,47}\text{Ga}_3(\text{BO}_3)_4$ (1), $\text{Eu}_{0,47}\text{Gd}_{0,53}\text{Ga}_3(\text{BO}_3)_4$ (2), модель из ICSD № 6175 (3). * $R\text{VO}_3$, • $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$.

Сравнительные результаты термических исследований для образцов Tb:GdGa₃(BO₃)₄ и Eu:GdGa₃(BO₃)₄ представлены на рисунке 62. Для каждого образца были проведены исследования термической стабильности нелегированного GdGa₃(BO₃)₄ и ее сравнение с аналогичными легированными образцами Tb:GdGa₃(BO₃)₄ и Eu:GdGa₃(BO₃)₄. В обоих случаях наблюдается повышение температуры инконгруэнтного плавления легированных образцов по сравнению с нелегированными: 1044°C для GdGa₃(BO₃)₄ против 1063°C для Tb:GdGa₃(BO₃)₄ и 1061°C для Eu:GdGa₃(BO₃)₄. Также следует отметить, что легированные образцы имеют дополнительные слабые эндотермические пики, зарегистрированные при температурах 1041 и 1037°C соответственно. Вероятнее всего, эти тепловые эффекты, предшествующие основному эффекту инконгруэнтного плавления, связаны с фазовыми переходами в структуре GdGa₃(BO₃)₄ при высоких температурах, обусловленными наличием в структуре Tb и Eu.

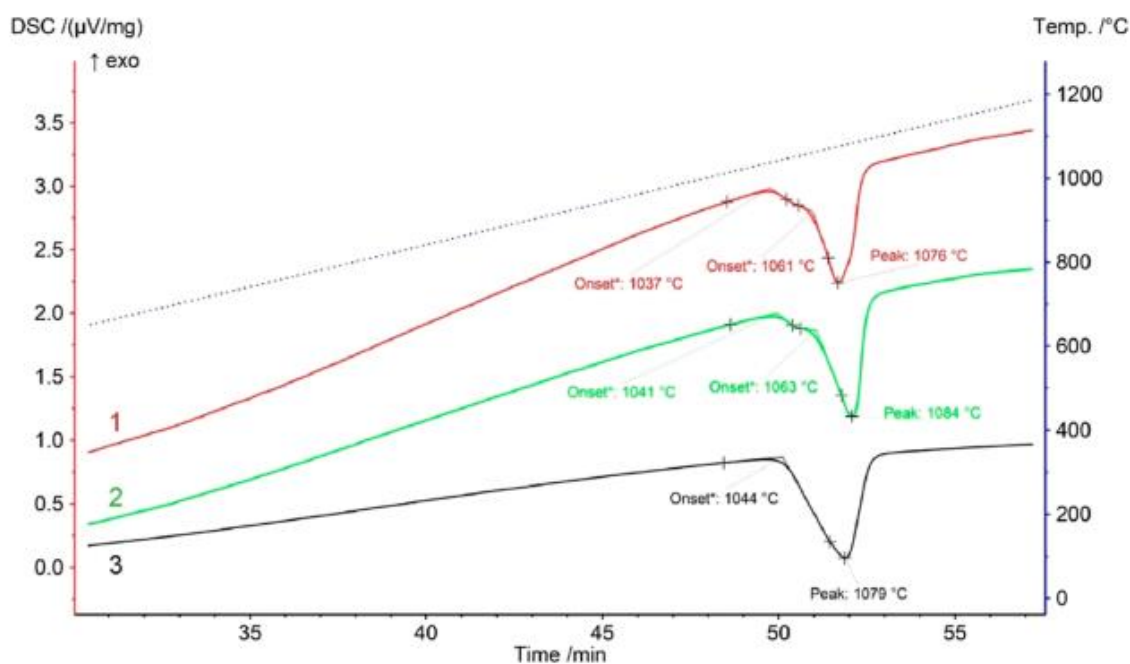


Рис. 62. Изображение ДТА и ТГ образцов Eu:GdGa₃(BO₃)₄ (1), Tb:GdGa₃(BO₃)₄ (2) и нелегированного GdGa₃(BO₃)₄ (3).

4.3.3. Спектрально-люминесцентные свойства

Спектры возбуждения и поглощения люминесценции кристаллов Tb:GdGa₃(BO₃)₄ показаны на рисунке 63. Основные линии в спектрах возбуждения относятся к переходам из основного состояния 7F_6 на возбужденные уровни 5D_1 (320 нм), 5L_8 (340 нм), 5G_5 (352 нм), 5D_3 (373 нм) и 5D_4 (483 нм). Интенсивность поглощения фотонов для кристалла Tb:GdGa₃(BO₃)₄ в области $f-f$ переходов выше, чем для $f-d$ переходов.

Спектры излучения показывают стандартные переходы ионов Tb³⁺ в пределах 4*f*-оболочки с самого нижнего возбужденного уровня 5D_4 на термы основного состояния 7F_1 (рисунок 63). Наиболее интенсивная линия излучения приписывается переходу $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, расположенному в зеленой области видимых спектров (при 541 нм). Переходы с более высокого возбужденного уровня 5D_3 не наблюдаются в спектрах, согласно процессу, кросс-релаксации через каналы ($^5D_3 \rightarrow ^5D_4$) \rightarrow ($^7F_6 \rightarrow ^7F_1$) из-за высокой концентрации ионов Tb³⁺ в кристаллической структуре.

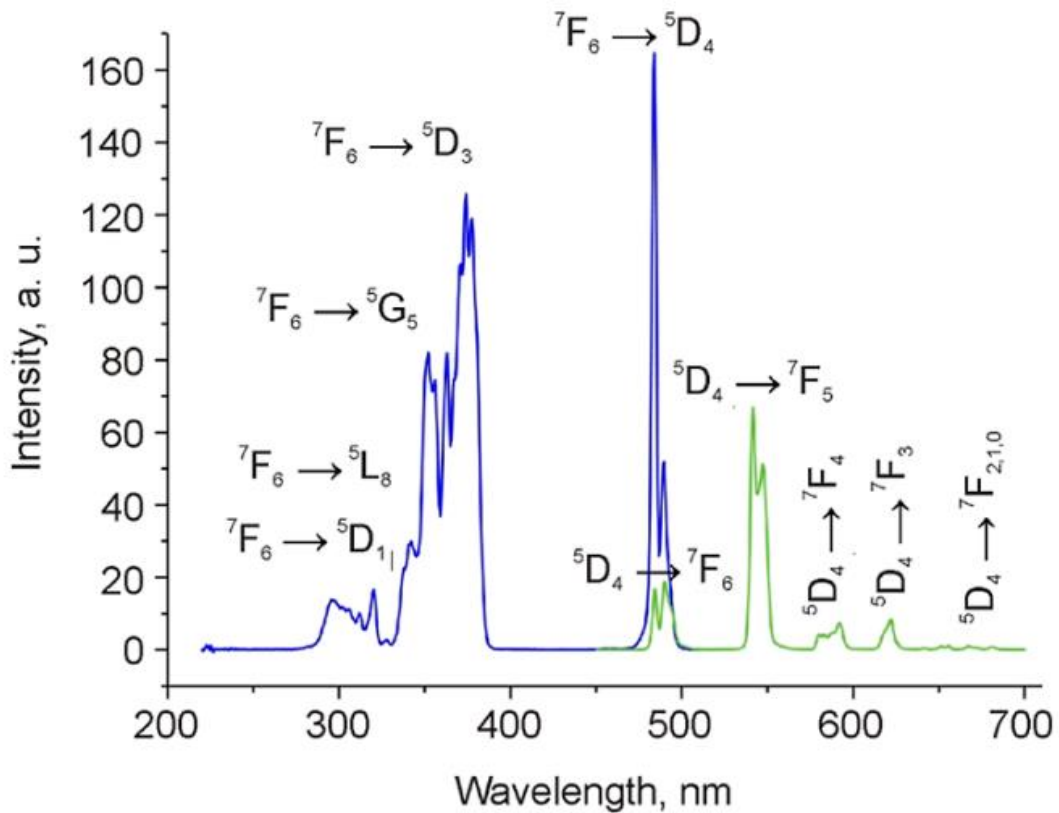


Рис. 63. Спектры возбуждения (синяя линия, $\lambda_{em} = 541$ нм) и излучения (зеленая линия, $\lambda_{ex} = 374$ нм) кристаллов Tb:GdGa₃(BO₃)₄.

На рисунке 64 показаны спектры возбуждения кристаллов $\text{Eu}:\text{GdGa}_3(\text{BO}_3)_4$, легированных Eu. Спектры состоят из полос переходов из основного состояния ${}^7\text{F}_0$ на возбужденные уровни, обозначенные на рисунке. Спектры излучения состоят из острых линий, приписываемых переходам с уровня ${}^5\text{D}_0$ на ${}^7\text{F}_J$. Рассчитанное отношение асимметрии R/O составляет 5.5, что соответствует неупорядоченному окружению ионов Eu^{3+} . Цветовые характеристики люминесценции монокристаллов $\text{Tb}:\text{GdGa}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{Eu}:\text{GdGa}_3(\text{BO}_3)_4$ по шкале CIE показаны на рисунке 65.

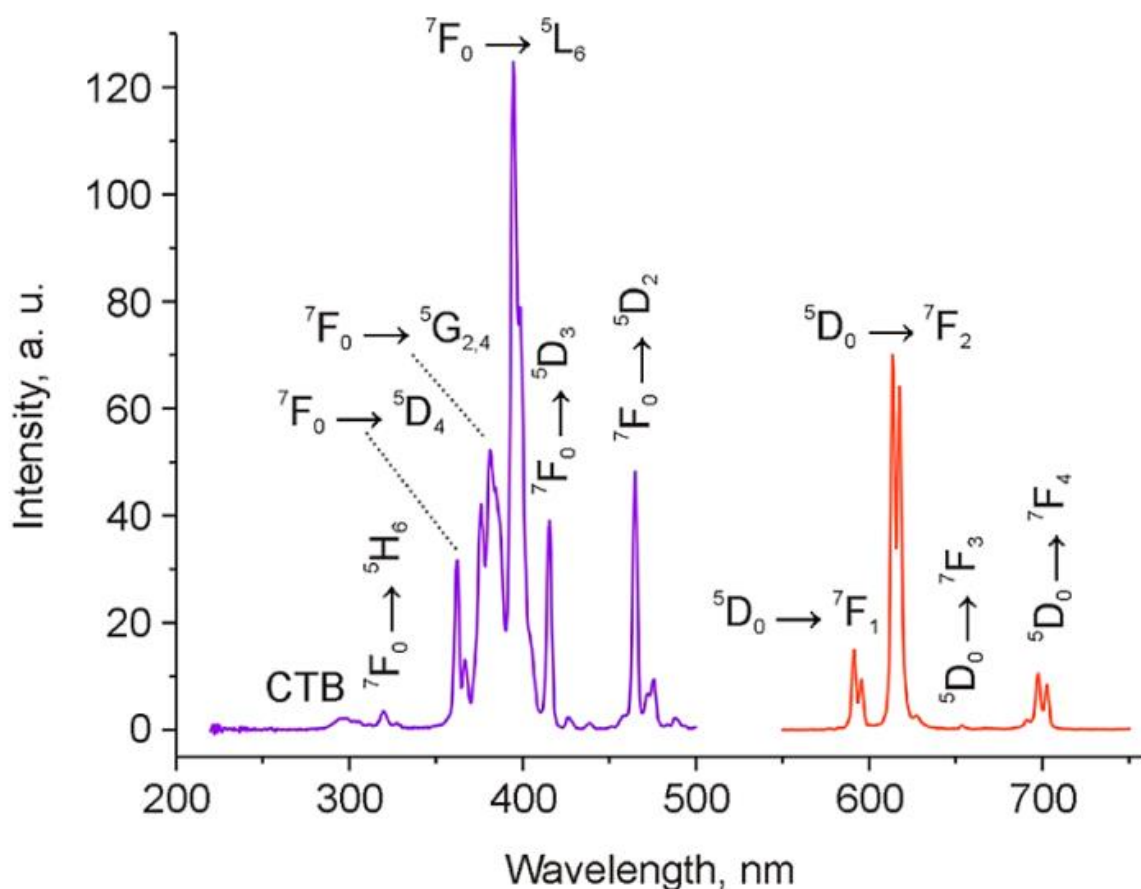


Рис. 64. Спектры возбуждения (фиолетовая линия, $\lambda_{\text{em}} = 613$ нм) и излучения (красная линия, $\lambda_{\text{ex}} = 395$ нм) кристаллов $\text{Eu}:\text{GdGa}_3(\text{BO}_3)_4$.

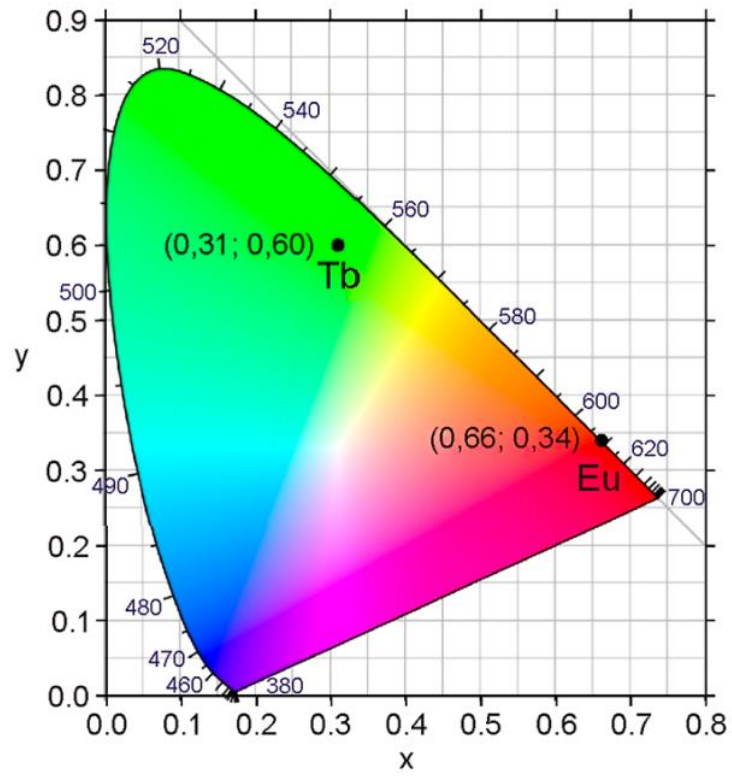


Рис. 65. Диаграмма люминесценции СИЕ монокристаллов
 $(\text{Eu}, \text{Tb}):\text{GdGa}_3(\text{BO}_3)_4$.

Заключение

В работы приведены результаты выращивания кристаллов $RMgB_5O_{10}:K_2Mo_3O_{10}$, оптимизированы их условия и оценены перспективы выращивания этих кристаллов на затравках в температурном интервале 1000–800°C. Определены оптимальные соотношения растворителя и кристаллизуемого вещества (для кристаллов с Y это соотношение от 80/20 до 83/17 мас.%, для Gd 75/25 – 73/27 мас.%, для La 45/55 мас.%). В результате были выращены монокристаллы оптического качества $YMgB_5O_{10}$, $GdMgB_5O_{10}$ и $LaMgB_5O_{10}$ с размерами, пригодными для изготовления лазерных элементов.

Для полученных кристаллов изучена их термическая устойчивость, зафиксирована кинетика затухания люминесценции в области 1.6 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, выращенные 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.

Установлено, что в кристаллах $Tb:LaMgB_5O_{10}$ интенсивность свечения ионов Tb^{3+} максимальна при $x = 0.4–0.5$ на длине волны 541 нм, а для $Eu:LaMgB_5O_{10}$ 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.

Воспроизводимая кристаллизация хантитоподобных боратов $RGa_3(BO_3)_4$ 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 впервые получены монокристаллы $PrGa_3(BO_3)_4$ и $TmGa_3(BO_3)_4$.

Для выращенных кристаллов $\text{Er}_x\text{Yb}_y\text{Y}_{1-x-y}\text{Ga}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{Er}_x\text{Yb}_y\text{Gd}_{1-x-y}\text{Ga}_3(\text{BO}_3)_4$ ($x=0.02$, $y=0.11$ ат.%) измерена кинетика люминесценции, определены времена жизни энергетического уровня $^4\text{I}_{13/2}$ Er^{3+} . Кристаллы $\text{YGa}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{GdGa}_3(\text{BO}_3)_4$, легированные ионами Er и Yb, потенциально могут сочетать высокую механическую и химическую стабильность с высокой квантовой эффективностью люминесценции. Эти новые кристаллы имеют прекрасные перспективы применения для изготовления волокон и волноводов, люминофоров, лазерных материалов и люминесцентных преобразователей.

Установлено, что в кристаллах $\text{Tb}:\text{GdGa}_3(\text{BO}_3)_4$ интенсивность излучения ионов Tb^{3+} имеет максимум при концентрации более 50% на длине волны 541 нм, а для $\text{Eu}:\text{GdGa}_3(\text{BO}_3)_4$ интенсивность излучения ионов Eu^{3+} максимальна концентрации 20% на длине волны 610 нм. Полученные результаты спектроскопических исследований позволяют сделать вывод о перспективности использования поли- и монокристаллических образцов ортобората галлия-гадолиния, легированного ионами Tb^{3+} и Eu^{3+} , для применения в современных полупроводниковых излучателях с УФ-возбуждением.

Список литературы:

1. *Chen H., Huang Y., Li B., Liao W., Zhang G., Lin Z.* Efficient orthogonally polarized dual-wavelength Nd:LaMgB₅O₁₀ laser// *Optics Letters*. 2015. V. 40. № 20. pp. 4659-4662.
2. *Huang Y., Zhou W., Sun S., Yuan F., Zhang L., Zhao W., Wang G., Lin. Z.* Growth, structure, spectral and laser properties of Yb³⁺:LaMgB₅O₁₀ – a new laser material// *CrystEngComm*. 2015. № 17. P. 7392–7397.
3. *Hölsä J., Leskelä M.* Fluorescence spectrum, energy level scheme and crystal field analysis of europium(+III) doped lanthanum magnesium borate LaMgB₅O₁₀:Eu³⁺ // *Molecular Physics*. 1985. V. 54. № 3. P. 657–667.
4. *Lokeswara G. V., Rama L., Packiyaraj P., Jamalajah B. C.* Optical characterization of YAl₃(BO₃)₄:Dy³⁺–Tm³⁺ phosphors under near UV excitation// *Optical Materials*. 2013. V. 35. № 12. P. 2138–2145.
5. *Dubey V., Kaur J., Agrawal S., Suryanarayana N. S., Murthy K. V. R.* Effect of Eu³⁺ concentration on photoluminescence and thermoluminescence behavior of YBO₃:Eu³⁺ phosphor // *Superlattices and Microstructures*. 2014. V. 67. P. 156–171.
6. *Solarz P., Beregi E., Lisiecki R., Lengyel K., Kovács L.,* VIS-VUV spectroscopy of heavily Tb and Eu doped gadolinium aluminum borate (GAB) crystal // *Journal of Luminescence*. 2023, 257:119717.
7. *Blasse G., Bril A.* Structure and Eu³⁺-fluorescence of lithium and sodium lanthanide silicates and germanates// *J. Inorg.Nucl. Chem*. 1967. 29. 266-267.
8. *Kim K., Moon Y.-M., Choi S., Jung H.-K., Nahm S.* Luminescent properties of a novel green-emitting gallium borate phosphor under vacuum ultraviolet excitation // *Materials Letters*. 2008. 62(24). 3925–3927.
9. *Borovikova, E. Y., Boldyrev, K. N., Aksenov, S. M., Dobretsova, E. A., Kurazhkovskaya, V. S., Leonyuk, N. I., Savon A.E., Deyneko D.V., Ksenofontov, D. A.* Crystal growth, structure, infrared spectroscopy, and luminescent properties of rare-earth gallium borates RGa₃(BO₃)₄, R = Nd, Sm–Er, Y// *Optical Materials*. 2015. 49. 304–311.

10. *Kuz'min N. N., Boldyrev K. N., Leonyuk N. I., Stefanovich S. Yu., Popova M. N.* Luminescence and Nonlinear Optical Properties of Borates $\text{LnGa}_3(\text{BO}_3)_4$ ($\text{Ln} = \text{Nd, Sm, Tb, Er, Dy, or Ho}$) // *Optics and Spectroscopy*. 2019. 127. 107–112.
11. *Годовиков А.А.* Минералогия // М.: Недра. 1983. 328 с
12. *Костов И.* Минералогия // М.: Мир. 1971. 584 с.
13. *Александров С.М., Барсуков В.Л., Щербина В.В.* Геохимия эндогенного бора // М: Наука. 1968. С.184.
14. *Головастиков Н.И., Белова Е. Н., Белов Н.В.* Кристаллическая структура еремеевита // *Записки ВМО*. 1955. Т. 84. С.405–414.
15. *Callegary A., Caucia F., Mazzi F. et.al.* The crystal structure of reprossiite-(Ce), an anhydrous REE and Al mica-like borate with squarepyramidal coordination for Al // *Amer. Mineral*. 2000. V.85. P.586.
16. *Mineralogy Database*. www.mindat.org.
17. *Christ C.L., Clark J.P.* A crystal-chemical classification of borate structures with emphasis on hydrated borates // *Phys. Chem. Miner.* 1977. V.2. P.59.
18. *Strunz H.* Classification of borate minerals. // *Eur. J. Mineral*. 1997. V. 9. P.225-232.
19. *Леонюк Н.И., Леонюк Л.И.* // Кристаллохимия безводных боратов. М: Изд. МГУ (1983) 216 с.
20. *Leonyuk N.I.* Acid-Base Properties of Anhydrous Borate Systems// *Contemporary Boron Chemistry*. Ed. by M.G. Davidson et al., Spec. Publ. No 253. (2000) 96-99.
21. *Леонюк Н.И.* Кристаллические бораты-оптические материалы нового поколения // *Природа*. 2007/ №12. 53-60.
22. *Леонюк Н.И.* Выращивание новых оптических кристаллов из боросодержащих растворов-расплавов // *Кристаллография*. 2008. Т.53. № 3. 546-554.
23. *Kumar R.A.* Borate crystals for nonlinear optical applications: a review. // *J. Chem*. 2013. 6 pages.

24. *Chen C., Sasaki T., Li R., Wu Y., Lin Z., mori Y., Hu Z., Wang J., Yoshimura M., Kaneda Y.* Nonlinear Optical Borate Crystals: principles and applications. // Wiley-VCH 2012. 406 pages.
25. *Gorbel G., Leblanc, Antic-Fidancev E., Lamaitre-Blaise M., Krupa J.C.* Luminescence analysis and subsequent revision of the crystal structure of triclinic L-EuBO₃. // *Alloys and Comp.* 1999. 287. 71-78.
26. *Boyer D., Bertrand-Chadeyron G., Mahiou R., Lou L., Brioude A., Mugnier.* Spectral properties of LuBO₃ powders and thin films processed by the sol-gel technique. // *Opt. Mater.* 2001. 16. 21-27.
27. *Wei Z.G., Sun L. D., Liao C. S., Jiang X. C., Yan C. H.* Synthesis and size dependent luminescent properties of hexagonal (Y,Gd) BO₃:Eu nanocrystals. // *J. of Mat. Chem.* 2002. 12. 3665-3670.
28. *Звездин А.К., Воробьев Г.П., Кадомцева А.М., Попов Ю.Ф., Пятаков А.П., Безматерных Л.Н, Кувардин А.В., Попова Е.А.* Магнитоэлектрические и магнитоупругие взаимодействия в мультиферроиках NdFe₃(BO₃). // *Письма в ЖЭТФ.* 2006. 83. 600 – 605.
29. *Liang K.-C., Chaudhury R. P., Lorenz B., Sun Y. Y., Bezmaternykh L. N., Temerov V. L., Chu C. W.* Giant magnetoelectric effect in HoAl₃(BO₃)₄. // *Physical Review B.* 2011. 83. 180417(R).
30. *Бегунов А.И., Демидов А.А., Гудим И.А., Еремин Е.В.* Особенности магнитных и магнитоэлектрических свойств HoAl₃(BO₃)₄. *Письма в ЖЭТФ.* 2013. 97. 611 - 618.
31. *Kadomtseva A. M., Popov Yu. F., Vorob'ev G. P., Kostyuchenko N. V., Popov A. I., Mukhin A. A., Ivanov V. Yu., Bezmaternykh L. N., Gudim I. A., Temerov V. L., Pyatakov A. P., Zvezdin A. K.* High-temperature magnetoelectricity of terbium aluminum borate: The role of excited states of the rare-earth ion. // *Physical review B.* 2014. 89. 014418.
32. *Болдырев К.Н., Чукалина Е.П., Леонюк Н.И.* Спектроскопическое исследование редкоземельно-хромовых боратов RCr₃(BO₃)₄ (R=Nd, Sm). // *Физика твердого тела* 2008. 50. 1617-1619.

33. Гарнов С.В., Серов В.А., Михайлов Р.В., Смирнов В.А., Цветков В.Б., Щербаков И.А. Исследование возможности создания мультикиловаттного твердотельного лазера с многоканальной диодной накачкой на основе оптически плотных активных сред. // Квантовая электроника. 2007. 37. 910-915.
34. Дорожкин Л.М., Куратов И.И., Леонюк Н.И., Пащикова А.В., Тимченко Т.И., Шестаков А.В. Активный нелинейно-оптический материал. // Авт. свид. СССР № 951974, 6 января 1981.
35. Пилипенко О.В., Мальцев В.В., Леонюк Н.И., Козлов А. Б., Шестаков А.В. Раствор-раплавная кристаллизация и теплопроводность кристаллов редкоземельно-алюминиевых ортоборатов. Тезисы докладов Конференции стран СНГ по росту кристаллов (РК СНГ-2012), 1-5 октября 2012, Харьков, Украина, 155.
36. Lagatsky A.A., Sibbett W., Kisel V.E., Troshin A.E., Tolstik N.A., Kuleshov N.V., Leonyuk N.I., Zhukov A.E., Rafailov E.U. Diode-pumped passively mode-locked Er,Yb:YAl₃(BO₃)₄ laser at 1.5 – 1.6 μ m. // Opt. Lett. 2008. 33. 83-85.
37. Denker B., Osiko V., Galagan B., et al. Advanced Solid-State Photonics Conference, Technical Digest (2002).
38. Tolstik N.A., Kisel V.E., Kuleshov N.V., Maltsev V.V., Leonyuk N.I. Er,Yb:YAl₃(BO₃)₄ – efficient 1.5 μ m laser crystal. // Appl. Phys. 2009. B 97(2). pp. 357-362.
39. Hehlen M.P. Review of condensed matter laser cooling using electric-dipole-allowed transitions // J. Lumin. 2022. V. 252. P. 119270.
40. Ivanov A., Rozhdestvensky Y., Perlin E. Vibronic model of laser cooling with stimulated Raman adiabatic passage pumping for Yb³⁺-ion-doped crystals // J. Opt. Soc. Am. B. 2016. V. 33 P. 1564.
41. Mobini E., Peysokhan M., and Mafi A. Heat mitigation of a core/cladding Yb-doped fiber amplifier using anti-Stokes fluorescence cooling // JOSA B. 2019. V. 36. P. 2167.

42. *Silva J.R., Andrade L.H.C., Lima S.M., et al.* Investigation of allowed and forbidden electronic transitions in rare earth doped materials for laser cooling application by thermal lens spectroscopy // *Opt. Mat.* 2019. V. 95. P. 109195.
43. *Mungun C.E.* // *J. Opt. Soc. Am. B.* 2003. V. 20. P. 1075.
44. *Bowman S.R., O'Connor S.P., Biswal S., et al.* Minimizing heat generation in solid-state lasers // *IEEE J. Quant. El.* 2010. V. 46. P. 1076.
45. *Yang Z., Meng J., Albrecht A.R., and Sheik-Bahae M.* Radiation-balanced Yb: YAG disk laser // *Opt. Exp.* 2019. V. 27. P. 1392.
46. *James Millen et al.* Optomechanics with levitated particles // *Rep. Prog. Phys.* 2020. V. 83. P. 026401.
47. *Li L., Zhou S., Zhang S.* Crystal structure and charge transfer energy of the vateritetype orthoborate YBO₃:Eu. // *Solid State Science.* – 2008. – Vol. 10. – 1173-1178.
48. *Шмурак С.З., Кедров В.В., Киселев А.П., Фурсова Т.Н., Зверькова И.И.* Спектральные характеристики и перенос энергии Ce³⁺ → Tb³⁺ → Eu³⁺ в соединении LuBO₃(Ce, Tb, Eu) // *Физика твердого тела*, 2022, том 64, вып. 1.
49. *Nakazawa E., Shianoya S.* // *J. Chem. Phys.* 47, 3211 (1967).
50. *Bludov A.N., Savina Yu.O., Pashchenko V.A., Gnatchenko S.L., Maltsev V.V., Kuzmin N.N., and Leonyuk N.I.* Magnetic properties of a GdCr₃(BO₃)₄ single crystal. *Low Temp. Phys.* 44 (2018) pp.423-427.
51. *Bludov A.N., Savina Yu.O., Kobets M.I., Pashchenko V.A., Gnatchenko S.L., Kuzmin N.N., Maltsev V.V., Leonyuk N.I.* Antiferromagnetic resonance in a GdCr₃(BO₃)₄ crystal. *Low Temp. Phys.* 44 (2018) pp.453-455.
52. *Saubat B., Vlasse M., Fouassier C.* Synthesis and structural study of the new rare earth magnesium borates LnMgB₅O₁₀ (Ln= La, ..., Er) // *Journal of Solid State Chemistry.* 1980. V.34(3). P. 271-277.
53. *Малахов А.А.* Определитель минералов бора // САИГИМС, Ташкент, 1959 г., 179 стр.

54. *Belokoneva E.L.* Borate crystal chemistry in terms of the extended OD theory: Topology and symmetry analysis // *Crystallography Reviews*, Vol. 11, N.3, 2005, 151-198.
55. *Clark J. R., Ghose S., Wan C.* Ulexite, $\text{NaCaB}_5\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; structure refinement, polyanion configuration, hydrogen bonding, and fiber optics // *American Mineralogist*. 1978. V. 63. P. 160-171.
56. Минералы. Справочник. Том 3. Выпуск 1. Силикаты с одиночными и двойными кремнекислородными тетраэдрами Наука, Москва, 1972 г., 883 стр.
57. *Miyawaki R., Nakai I., Nagashima K.* A refinement of the crystal structure of gadolinite // *American Mineralogist* 69 (1984) 948-953
58. *Zhang, J.; Tao, X.; Cai, G.; Jin, Z.* Phase relation, structure, and properties of borate $\text{MgYB}_5\text{O}_{10}$ in $\text{MgO}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ system. // *Powder diffraction* 2017, 32, 97-106.
59. *Huang Y., Chen H., Sun S., Yuan F., Zhang L., Lin Z., Zang G., Wang G.* Growth, thermal, spectral and laser properties of $\text{Nd}^{3+}:\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$ crystal—A new promising laser material // *Journal of Alloys and Compounds*. 2015. V. 646. P. 1083-1088.
60. *Huang Y., Sun S., Yuan F., Zhang L., Lin Z.* Spectroscopic properties and continuous-wave laser operation of $\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}:\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$ crystal // *Journal of Alloys and Compounds*. 2017. V. 695. P.215–220
61. *Huang Y., Yuan F., Sun S., Lin Z., Zhang L.* Thermal, Spectral and Laser Properties of $\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}:\text{GdMgB}_5\text{O}_{10}$: A New Crystal for 1.5 μm Lasers // *Materials*. 2017. V. 11. P. 25
62. *Ma, Q., Tong, T., & Su, Z.* Synthesis, crystal structure and theoretical calculations of two rare-earth borates with DUV cut-off edges // *New Journal of Chemistry*, 2021. 45(10), 4823–4827.
63. *Hao, Y.-C., Xu, X., Kong, F., Song, J.-L., & Mao, J.-G.* $\text{PbCd}_2\text{B}_6\text{O}_{12}$ and $\text{EuZnB}_5\text{O}_{10}$: syntheses, crystal structures and characterizations of two new mixed metal borates // *CrystEngComm*, 2014. 16(33), 7689.

64. *Abdullaev, G. K., Mamedov, K. S., & Dzhafarov, G. G.* Crystal structure of $\text{LaCo}(\text{BO}_2)_5$. // *Journal of Structural Chemistry*, 1975. 16(1), 61–65.
65. *Abdullaev, G. K.* Crystal structure of the double metaborate of neodymium and cobalt $\text{NdCo}(\text{BO}_2)_5$. // *Journal of Structural Chemistry*, 1977. 17(6), 961–963
66. *Wiesch, A. and Bluhm, K.* “The first cadmium rare earth borates $\text{CdLn} [\text{B}_5\text{O}_{10}]$ with $\text{Ln} = \text{La, Sm, Eu}$,” *Acta Crystallogr. C: Cryst. Struct. Commun.* 1997. 53, 1730–1733
67. *Campá, J. A., Cascales, C., Gutiérrez Puebla, E., Mira, J., Monge, M. A., Rasines, I., Ruíz Valero, C.* Crystal structure and magnetic properties of $\text{CoR}(\text{BO}_2)_5$ ($\text{R}=\text{Y, Gd}$) and $\text{NiR}(\text{BO}_2)_5$ ($\text{R}=\text{Nd, Gd}$). *Journal of Alloys and Compounds*, 1995. 225(1-2), 225–229.
68. *Schaefer, J. and Bluhm, K.* “Synthesis and crystal structure of compounds of the type $\text{CuM}[\text{B}_5\text{O}_{10}]$ ($\text{M} = \text{Tm}^{3+}, \text{Lu}^{3+}$),” // *Z. Naturforsch.* 1995. В 50, 762–766.
69. *Леонюк Н.И., Леонюк Л.И.* Морфология и фазовые равновесия минералов // *ММА, Варна.* 1986. С.75-80.
70. *Mills A.D.* Crystallographic Data for New Rare Earth Borate Compounds, $\text{RX}_3(\text{BO}_3)_4$ // *Inorg. Chem.* 1962. V.1. P.960–961
71. *Dollase W. A., Reeder R. J.* Crystal structure refinement of huntite, $\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$, with X-ray powder data // *American Mineralogist*, Volume 71, pages 163-166, 1986
72. *Белоконева Е.Л., Азизов А.В., Леонюк Н.И., Симонов М.А.* Кристаллическая структура $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ // *Ж. структурной химии.* 1981. Т.22. С.196-199
73. *Белоконева Е.Л., Пашкова А.В., Тимченко Т.И., Белов Н.В.* Кристаллическая структура новой моноклинной модификации высокотемпературного TRAl - бората $\text{GdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ // *ДАН СССР.* 1981. Т.261. С.361–365.
74. *Белоконева Е.Л., Леонюк Н.И., Пашкова А.В., Тимченко Т.И.* Новые модификации редкоземельно-алюминиевых боратов // *Кристаллография.* 1988. Т.33. С.1287-1288

75. Некрасова Л.В. Фазовые соотношения при раствор-расплавной кристаллизации редкоземельно-алюминиевых боратов // дис. канд. хим. наук. Москва. МГУ. 2011.
76. Hong H.Y.-P., Dwight K. Crystal structure and fluorescence lifetime of $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$, a promising laser material. // Mater.Res.Bull., 7 (1968) 1661-1665.
77. Chin S.R., Hong H.Y.-P. CW laser action in acentric $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ and $\text{KNdP}_4\text{O}_{12}$. // Optics Commun. 15(3) (1975) 345-350.
78. Ballman A.A. A new series of synthetic borates isostructural with the carbonate mineral huntite. // Amer.Mineral. 47 (1962) 1380-1383
79. Al`shinskaya L.I., Leonyuk N.i., Timchenko T.i. High-temperature crystallization, composition, structure and certain properties of RE-gallium borate crystals. // Kristal und Technik. 14(8) (1979) 266-267.
80. Leonyuk N.I., Leonuyk L.I. Growth and characterization of $\text{RM}_3(\text{BO}_3)_4$ crystals. // Proc. Crystal growth and Charact. 31 (1995) 179-278.
81. Volkova E. A., Maltsev V. V., Antipin A. M., Deineko D. V., Nikiforov I. V., Spassky D. A., Marchenko E. I., Mitina D. D., Kosorukov V. L., Yapaskurt V. O., Naprasnikov D. A., and Koporulina E. V.. Synthesis, structural and luminescent properties of $\text{TmMgB}_5\text{O}_{10}$ crystals. // Materials, 2023, 16(17).
82. Gorbachenya, K.N.; Yasukevich, A.S.; Lazarchuk, A.I.; Kisel, V.E.; Kuleshov, N.V.; Volkova, E.A.; Maltsev, V.V.; Koporulina, E.V.; Yapaskurt, V.O.; Kuzmin, N.N.; et al. Growth and Spectroscopy of $\text{Yb:YMgB}_5\text{O}_{10}$ Crystal. Crystals **2022**, 12, 986.
83. Yao, L.; Chen, G.; Yang, T.; Yuan, C.; Zhou, C. Energy transfer, optical and luminescent properties in $\text{Tm}^{3+}/\text{Tb}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$ tri-doped borate glasses. // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2016, 28, 553–558.
84. Kuwik, M.; Kowalska, K.; Pisarska, J.; Pisarski, W.A. Spectroscopic Properties of Pr^{3+} , Tm^{3+} , and Ho^{3+} in Germanate-Based Glass Systems Modified by TiO_2 . // Materials 2023, 16, 61.

85. *Kozhan, T.M.; Kuznetsova, V.V.; Pershukevich, P.P.; Sergeev, I.I.; Khomenko, V.S.; Chernyavskii, V.A.* Concentration dependence of the quantum yield of luminescence of Tm^{3+} ions in gadolinium oxychloride. *J. Appl. Spectrosc.* 2004, 71, 829–836.
86. *Makhov, V.N.; Uvarova, T.V.; Kirm, M.; Vielhauer, S.* Thermal quenching of luminescence of BaY_2F_8 crystals activated with Er^{3+} and Tm^{3+} ions. // *Bull. Lebedev Phys. Inst.* 2016, 43, 348–351.
87. *Wang, X.; Li, X.; Xu, S.; Yu, H.; Zhang, J.; Zhang, X.; Cao, Y.; Cheng, L.; Sun, J.; Chen, B.* Temperature-dependent luminescence properties of Dy^{3+} , Tm^{3+} single-/co-doped YNbO_4 phosphors. // *Optik* 2021, 238, 166524.
88. *Митина Д. Д., Мальцев В. В., Леонюк Н. И., Горбаченя К. Н., Дейнека Р. В., Кисель В. Э., Ясюкевич А. С., and Кулешов Н. В.* Выращивание и характеристика кристаллов $\text{RMgB}_5\text{O}_{10}$ ($R = \text{Y, La, Gd}$). // *Неорганические материалы*, 2020, 56(2):221–232.
89. *Мальцев В. В., Волкова Е. А., Митина Д. Д., Леонюк Н. И., Козлов А. Б., and Шестаков А. В.* Выращивание и теплофизические свойства кристаллов $\text{RAl}_3(\text{BO}_3)_4$ ($R = \text{Y, Nd, Gd, Lu}$) и $\text{RMgB}_5\text{O}_{10}$ ($R = \text{Y, La, Gd}$). // *Неорганические материалы*, 2020, 56(6):645–658.
90. *Sun, S.; Li, B.; Lou, F.; Shi, X.; Chen, W.; Yuan, F.; Zhang, L.; Lin, Z.; Zhong, D.; Huang, Y.; Teng, B.* Optimization of fluxes for $\text{Yb}^{3+}:\text{YMgB}_5\text{O}_{10}$ crystal growth and intense multi-wavelength emission characteristics in spectral and laser performances. // *J. Mater. Chem.* 2021, 9, 14766.
91. *Corbel G., Leblanc M., Antic-Fidancev E., LemaîtreBlaise M., Krupa J.* Luminescence Analysis and Subsequent Revision of the Crystal Structure of Triclinic L-EuBO_3 // *J. Alloys Compd.* 1999. V. 287. № 1–2. P. 71–78.
92. *Митина Д. Д., Мальцев В. В., Дейнеко Д. В., Волкова Е. А., Копорулина Е. В., Кузьмин Н. Н., Косоруков В. Л., Жилыева А. И., Напрасников Д. А.* Люминесцентные свойства лантан-магниевого пентабората, легированного ионами Tb^{3+} и Eu^{3+} . // *Неорганические материалы*, 2023, 59(10):1–13.

93. Saubat B., Fouassier C., Hagemuller P. Luminescent Efficiency of Eu^{3+} and Tb^{3+} in $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$ -Type Borates Under Excitation from 100 to 400 nm // Mater. Res. Bull. 1981. V. 16. № 2. P. 193–198.
94. Judd B.R. Hypersensitive Transitions in Rare-Earth Ions // J. Chem. Phys. 1966. V. 44. P. 839.
95. Deyneko D.V., Morozov V.A., Vasin A.A., Aksenov S.M., Dikhtyar Y.Y., Stefanovich S.Y., Lazoryak B.I. The Crystal Site Engineering and Turning of Cross-Relaxation in Green-Emitting $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ -Related Phosphors // J. Lumin. 2020. V. 223. P. 117196
96. Fouassier C., Saubat B., Hagemuller P. Self-Quenching of Eu^{3+} and Tb^{3+} Luminescence in $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$: A Host Structure Allowing essentially One-Dimensional Interactions // J. Lumin. 1981. V. 23. № 3–4. P. 405–412.
97. Belokoneva E. L., Al'shinskaya L. I., Simonov M. A., Leonyuk N. I., Timchenko T. I. and Belov N. V., Crystal structure of $\text{NdGa}_3[\text{BO}_3]_4$, // J. Struct. Chem., 1978, 19(2), 332–334.
98. Beregi E., Watterich A., Madarász J., Tóth M. and Polgár K., X-ray diffraction and FTIR spectroscopy of heat treated $\text{R}_2\text{O}_3:3\text{Ga}_2\text{O}_3:4\text{B}_2\text{O}_3$ systems, // J. Cryst. Growth, 2002, 237–239, 874–878.
99. Gorbachenya K. N., Kisel V. E., Yasukevich A. S., Maltsev V. V., Leonyuk N. I. and Kuleshov N. V., High efficient continuous-wave diode-pumped Er,Yb:GdAl₃(BO₃)₄ laser, // Opt. Lett., 2013, 38(14), 2446–2448.
100. Maltsev, V. V.; Leonyuk, N. I.; Naprasnikov, D. A.; Gorbachenya, K. N.; Kisel, V. E.; Yasukevich, A. S.; Kuleshov, N. V. Flux growth and laser-related spectroscopic properties of (Er,Yb):LuAl₃(BO₃)₄ crystals. // CrystEngComm 2016, 18, 2725–2734.