МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА
ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

Напрасников Даниил Алексеевич

МАКРО- И МИКРОКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНО-АЛЮМИНИЕВЫХ БОРАТОВ СО СТРУКТУРОЙ ХАНТИТА

Специальность: 25.00.05 – минералогия, кристаллография

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научные руководители:

доктор химических наук, в.н.с.
Виктор Викторович Мальцев

доктор химических наук, профессор
Николай Иванович Леонюк

Москва – 2018

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ 3
ГЛАВА 1: ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ БОРАТЫ С ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР) 9
1.1 Бораты в минералообразующих системах 9
1.2 Кристаллохимические особенности и физико-химические свойства боратных систем 12
1.3 Функциональные свойства редкоземельных боратов 17
1.4 Ортобораты $RAl_3(BO_3)_4$ (R –Y или Ln) 20
1.4.1 Структурные особенности кристаллов $RAl_3(BO_4)_3$ 20
1.4.2 Специфика получения 25
1.4.3 Фазообразование в системах RAB-$K_2Mo_3O_{10}$–B_2O_3–R_2O_3 30
1.4.4 Влияние условий роста на морфологию кристаллов 37
ГЛАВА 2: ТЕХНИКА И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ 42
2.1 Кристаллизационное оборудование и сопутствующая оснастка 42
2.2 Методика ростовых экспериментов 45
2.2.1 Исходные вещества 45
2.2.2 Основные методические приемы получения монокристаллов 46
2.2.3 Спонтанная кристаллизация 46
2.2.4 Выращивание кристаллов на затравках 47
2.2.5 Синтез стеклокристаллических композитов 50
2.3 Методы изучения состава, структуры и свойств 53
2.3.1 Рентгенофазовый анализ 53
2.3.2 ИК спектроскопия 54
2.3.3 Электронная микроскопия 55
2.3.4 Рентгеновская томография 56
2.3.5 Спектроскопические исследования 57
ГЛАВА 3: РАСТВОР-РАСПЛАВНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ LuAB 60
3.1 Фазообразование в системах $LuAl_3(BO_3)_4$-($K_2Mo_3O_{10}$-B_2O_3-Lu_2O_3) и $LuAl_3(BO3)_4$-($K_2Mo_3O_{10}$-B_2O_3-Al_2O_3) 60
3.2 Рентгенофазовый и дифференциальный термический анализ 80
3.3 Спектроскопические исследования 82
ГЛАВА 4. СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ $RAl_3(BO_3)_4$, где R – Y, Gd, Lu 83
4.1 Синтез стеклокристаллических композитов 83
4.2 Рентгенофазовый анализ 86
4.3 ИК спектроскопия 89
4.4 Электронномикроскопические исследования 91
4.5 Объёмная рентгеновская томография 94
4.6 Спектроскопические свойства стеклокристаллических композитов, легированных ионами Er^{3+} и Yb^{3+} 96
ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ 99
ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА 101

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Получение новых материалов сложного химического состава, изучение их свойств и структурных особенностей – актуальное направление современных исследований в кристаллографии, минералогии и материаловедении. Несмотря на чрезвычайную трудоемкость и множество теоретических, методических и инструментальных проблем, возникающих при их получении из многокомпонентных расплавов, такие материалы привлекают внимание как потенциальные носители новых, порой уникальных физических свойств, открывающих гораздо более широкие перспективы их использования по сравнению с большинством традиционных кристаллов сравнительно простого состава, которые на сегодняшний день, как правило, всесторонне изучены и в этом смысле практически исчерпали свои ресурсы.

Среди подобного рода перспективных объектов, в силу своих неординарных свойств, к числу приоритетных относятся бораты с общей формулой $RAl_3(BO_3)_4$, где R – Y или лантаноид, изоструктурные малораспространенному карбонатному минералу хантиту $CaMg_3(CO_3)_4$. В настоящее время повышенный интерес к ним обусловлен в связи с поиском новых материалов, соактивированных ионами Er^{3+} и Yb^{3+}, для применения в качестве элементной базы высокоэффективных компактных твердотельных лазеров спектрального диапазона 1.5-1.6 мкм. Излучение в этой области обладает совокупностью свойств, имеющих важное прикладное значение, прежде всего, как относительно безопасное для органов зрения. До сих пор основным твердотельным источником 1.5 мкм лазерного излучения для практического применения остаются эрбиевые лазеры на фосфатных стеклах [1]. Основной недостаток этих стекол как лазерных матриц по сравнению с кристаллами – невысокая (~0.8 Вт/ м·К) теплопроводность, которая определяет порог теплового повреждения и среднюю мощность генерации лазеров, что усиливает интерес исследователей к поиску кристаллических материалов. Использование кристаллических матриц боратов с высоким значением теплопроводности (>7 Вт/м·К) дает возможность получения эффективных источников лазерного излучения в указанном спектральном диапазоне [2,3]. В связи с этим особенно актуально изучение условий макрокристаллизации данных материалов, т.е. получения монокристаллов размером от первых миллиметров до нескольких сантиметров.

Поскольку расплавы боратов предрасположены к сильному переохлаждению и образованию стекол, перспективным представляется и изучение особенностей микрокристаллизации при охлаждении боратного расплава. При формировании в стекловидной матрице микро- и наноразмерных кристаллических фаз появляется возможность сравнивать свойства монокристаллов и стеклокристаллических композитов, близких по химическому

составу, которые также могут оказаться перспективной основой для лазеров упомянутого выше спектрального диапазона.

Немаловажным стимулом для экспериментального исследования кристаллогенезиса редкоземельных (р.з.) соединений в боратных системах является находка первого природного безводного р.з.-бората пепроссиита [4]. В публикациях отмечается возможность изоморфного замещения, как в катионных, так и в анионных позициях этого минерала [5]. Не исключено, что в подобной геологической обстановке могут быть обнаружены и другие безводные бораты родственного состава, синтезированные в лабораторных условиях, в т.ч. и структурные аналоги хантита.

Цель, задачи и методы исследования

Основная цель работы – выявление особенностей макро- и микрокристаллизации р.з.-алюминиевых боратов (р.з.-АВ) на примере $YAl_3(BO_3)_4$ (YAB), $GdAl_3(BO_3)_4$ (GdAB) и $LuAl_3(BO_3)_4$ (LuAB) как типичных представителей семейства $RAl_3(BO_3)_4$ с наиболее выраженными генерационными характеристиками при активировании их ионами Er^{3+} и Yb^{3+}.

В этих рамках решались следующие задачи:

- Изучение фазовых соотношений при раствор-расплавной кристаллизации LuAB в системах $LuAl_3(BO_3)_4$-($K_2Mo_3O_{10}$-B_2O_3-Lu_2O_3) и $LuAl_3(BO_3)_4$-($K_2Mo_3O_{10}$-B_2O_3-Al_2O_3).
- Выявление областей монофазной кристаллизации и определение оптимального температурного режима и состава шихты для получения кристаллов LuAB.
- Оптимизация условий синтеза стеклокристаллических композитов на основе $RAl_3(BO_3)_4$, где R – Y, Gd и Lu.
- Идентификация выращенных монокристаллов методом рентгенофазового анализа (РФА); обнаружение кристаллических фаз в стекловидной матрице с помощью РФА, ИК-спектроскопии, аналитической сканирующей электронной микроскопии, микрозондового анализа и объемной рентгеновской томографии.
- Изучение спектроскопических свойств монокристаллов и стеклокристаллических композитов с использованием методов абсорбционной и люминесцентной спектроскопии в поляризованном свете, а также кинетических методов время-коррелированного счета фотонов.

Защищаемые положения

- Использование комплексного растворителя на основе тримолибдата калия обеспечивает получение монокристаллов LuAB в интервале температур 900–1130^{o}C при концентрациях кристаллообразующего компонента в исходной шихте на уровне 20 - 45 мас.%.

- Области монофазной кристаллизации LuAB в системах $LuAl_3(BO_3)_4$-($K_2Mo_3O_{10}$-B_2O_3-Lu_2O_3) и $LuAl_3(BO_3)_4$-($K_2Mo_3O_{10}$-B_2O_3-Al_2O_3) при постоянном содержании растворителя в составе исходной шихты 75 мас.% ограничены следующими составами растворителя: 40-60 мол.% $K_2Mo_3O_{10}$ – 40-50 мол.% B_2O_3 – 0-10% Lu_2O_3 и 20-40 мол.% $K_2Mo_3O_{10}$ – 50-60 мол.% B_2O_3 – 10-20 мол.% Al_2O_3.
- Синтез стеклокристаллических композитов, содержащих YAB, GdAB и LuAB, оптимален при использовании разработанных методических приемов, основанных на закалке боратного расплава, а температуры полной гомогенизации расплава составляют 1250°C, 1350°C и 1325°C для YAB, GdAB и LuAB соответственно.
- Спектр поглощения стеклокристаллического композита на основе (Er,Yb):YAB с широкой полосой, интенсивным пиком на 975 нм и коэффициентом поглощения, достигающим 9.1 $см^{-1}$, сопоставимый со спектрами функциональных фосфатных стекол, легированных иттербием, позволяет рассматривать полученные в ходе настоящей работы композиты как перспективные материалы для лазерных устройств.

Научная и научно-методическая новизна

- Впервые выявлены закономерности фазообразования в системах $LuAl_3(BO_3)_4$-($K_2Mo_3O_{10}$-B_2O_3-Lu_2O_3) и $LuAl_3(BO_3)_4$-($K_2Mo_3O_{10}$-B_2O_3-Al_2O_3) и определена область монофазной кристаллизации LuAB, оптимизированы условия получения монокристаллов LuAB.
- При комнатной температуре определены спектрально-люминесцентные свойства кристаллов (Er,Yb):LuAB и стеклокристаллических композитов на основе (Er,Yb):YAB.
- Разработана методика синтеза стеклокристаллических композитов на основе $RAl_3(BO_3)_4$, где R = Y, Gd, Lu, основанная на закалке стехиометрического или обогащенного борным ангидридом расплава с возможностью предварительного твердофазного синтеза и обеспечившая получение как глазури (стеклокерамики), так и прозрачных образцов.

Практическая значимость

- Выявление области монофазной кристаллизации LuAB позволило выращивать на затравках монокристаллы, пригодные для исследования лазерных свойств.
- Сходство спектров поглощения функциональных фосфатных стекол и синтезированных в ходе настоящей работы стеклокристаллических композитов предполагает рассматривать последние как перспективные лазерные материалы – доступную альтернативу существующим на сегодняшний день монокристаллическим аналогам.

- Время жизни и спектры люминесценции кристаллов LuAB близки к соответствующим значениям GdAB-аналогов, на которых ранее была получена эффективная лазерная генерация, что говорит о целесообразности дальнейших исследований спектроскопических и генерационных характеристик кристаллов Er,Yb:LuAB.
- Выявленные особенности кристаллогенезиса в сложных боратных системах могут служить как прогностической основой для поиска новых функциональных синтетических кристаллических материалов, так и для оценки генетической связи с их природными прототипами и структурными аналогами.
- Методические аспекты изучения условий синтеза стеклокристаллических композитов и их свойств использованы в учебной дисциплине «Стеклокристаллические композиты в природе и технике», рекомендованной в качестве дополнения к курсу «Рост и морфология кристаллов», читаемому магистрантам, обучающимся по направлению подготовки 020700 «Геология».

Достоверность результатов работы подтверждается экспериментальными результатами, полученными с использованием комплекса дополняющих друг друга современных физико-химических методов. Суммарно проведено свыше 120 экспериментов по выращиванию монокристаллов и синтезу стеклокристаллических композитов продолжительностью до 50 суток в зависимости от специфики исследуемой системы и требований к однородности и размерам образцов. Самые длительные циклы были связаны с выращиванием на затравках из вязких растворов-расплавов монокристаллов р.з.-алюминиевых боратов оптического качества для лазерных экспериментов.

Использовались современные приемы характеристики кристаллических фаз, такие как оптическая микроскопия, рентгенофазовый анализ, дифференциальный термический анализ, ИК-спектроскопия, аналитическая сканирующая электронная микроскопия, микрозондовый анализ и объемная рентгеновская томография. Примененные методы и подходы по техническому обеспечению соответствуют современному мировому уровню экспериментальных исследований вещества.

Личный вклад соискателя

В основу диссертации положены результаты работы по выращиванию кристаллов и синтезу стеклокристаллических композитов, выполненные автором в лаборатории кристаллографии и роста кристаллов кафедры кристаллографии и кристаллохимии геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова. Поиск оптимальных температурно-

концентрационных условий экспериментов на основе анализа литературных данных, расчет и подготовка шихты, экспериментальная апробация и анализ полученных данных осуществлялись лично автором.

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы доложены на всероссийских и международных конференциях, в том числе: 2-й Школе молодых ученых по физике наноструктурированных и кристаллических материалов (Нижний Новгород, 2011), Всероссийской молодежной научной конференции «Минералы: строение, свойства, методы исследования» (Екатеринбург, 2012), IV Всероссийской школе молодых ученых "Экспериментальная минералогия, петрология, геохимия" (Черноголовка, 2013), 3-й Школе молодых ученых по физике наноструктурированных и кристаллических материалов (Нижний Новгород, 2014), XVIII Международном совещании по кристаллохимии, рентгенографии и спектроскопии минералов (Екатеринбург, 2014), XVII Российском совещании по экспериментальной минералогии (Новосибирск, 2015), 14-й Международной научной конференции-школе «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение» (Саранск, 2015), 5-й Европейской конференции по росту кристаллов (ECCG5) (Болонья, 2015), 9-й Международной научно-технической конференции «Приборостроение-2016» (Минск, 2016), 18-й Международной конференции по росту кристаллов и эпитаксии (ICCGE18) (Нагоя, 2016), 6-й Европейской конференции по росту кристаллов (ECCG6) (Варна, 2018)

По теме диссертации опубликовано 4 статьи, в том числе 1 – в журнале из списка Top-25 ИАС «ИСТИНА» МГУ.

Благодарности

Автор выражает благодарность научным руководителям – доктору химических наук, ведущему научному сотруднику Виктору Викторовичу Мальцеву, и доктору химических наук, профессору Николаю Ивановичу Леонюку за постоянную помощь и поддержку в ходе написания диссертации и терпеливое отношение на протяжении всего времени руководства научной работой.

Автор благодарит ведущего научного сотрудника Д.А. Ксенофонтова, профессора Е.Л. Белоконеву, доцента Н.В. Зубкову и ведущего научного сотрудника Л.В. Шванскую за помощь в проведении рентгенографических исследований, старшего научного сотрудника Е.Ю. Боровикову за помощь в изучении образцов методом ИК-спектроскопии, доцента Е.В.

Копорулину и ведущего специалиста Н.Н. Кошлякову за электронномикроскопические исследования и помощь в анализе их результатов, научного сотрудника Д.В. Короста за проведение рентгеновской микротомографии и помощь в обработке данных, а также весь коллектив кафедры кристаллографии и кристаллохимии геологического факультета МГУ во главе с заведующим профессором РАН Н.Н. Ереминым за поддержку во время обучения и выполнения работы.

Ряд данных по характеризации кристаллов получен в рамках работы над совместными проектами (14-05-90000 Бел_а, 15-55-4061 бел_мол_а) с НИЦ оптических материалов и технологий БНТУ, Минск, Беларусь. Автор выражает искреннюю признательность научному сотруднику К.Н. Горбачене, доценту В.Э. Киселю, доценту А.С. Ясюкевичу и профессору Н.В. Кулешову.

На разных этапах работа поддерживалась грантами: РФФИ – 13-05-90450 Укр_ф_а, 14-05-90000 Бел_а, 15-55-4061 бел_мол_а, 18-35-00692 мол_а, 18-05-01085 а, 18-29-12091 мк.

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

1.1. Бораты в минералообразующих системах

Бор - нечетный элемент и его распространенность в природе незначительна (1.2 x 10^{-3}%), что объясняется ядерными превращениями. Большая величина эффективного поперечного сечения ядра атома бора обуславливает высокую вероятность поглощения нейтронов и прохождения других ядерных реакций, разрушающих этот элемент.

Несмотря на низкую распространенность, бор обладает большим количеством минеральных видов: класс природных боратов насчитывает более 160 минеральных видов, из которых около 20% составляют безводные минералы. Одной из причин такого разнообразия является строение его электронной оболочки $1s^1 2s^2 2p^1$ со склонностью к двоякой гибридизации (sp^2 и sp^3), что определяет характер его взаимодействия с другими элементами. При sp^2-гибридизации бор образует плоские треугольные анионы $[BO_3]^{3-}$, в которых атом кислорода может замещаться гидроксильной группой. Соединения бора с sp^2 - гибридизацией являются координационно-ненасыщенными, что приводит к переходу бора в состояние sp^3 -гибридизации с изменением координационного числа до 4. В своих кислородных соединениях бор проявляет ярко выраженные кислотные свойства. Соединения, имеющие треугольные и тетрагональные группировки бора как видообразующие анионы, относятся к боратам. Видообразующими катионами природных боратов служат, в основном, щелочноземельные (Ca^{2+}, Mg^{2+}), щелочные (Na^+) и переходные металлы (Fe^{2+}, Mn^{2+}), реже встречаются Sr, K, Al, Ti, Be, REE, Cu, NH_4. В качестве дополнительных анионов выступают группы (OH)-, Cl-, реже F- и др. Треугольные и тетраэдрические анионы бора могут присутствовать в боратах изолированно либо поликонденсироваться друг с другом в различных соотношениях, образуя различные анионные мотивы: димеры, кольца, цепи, ленты аналогично структурам силикатов. Бор является подвижным элементом в водных растворах, содержащих летучие компоненты Cl, OH, F, с которыми он имеет значительное сходство [6,7].

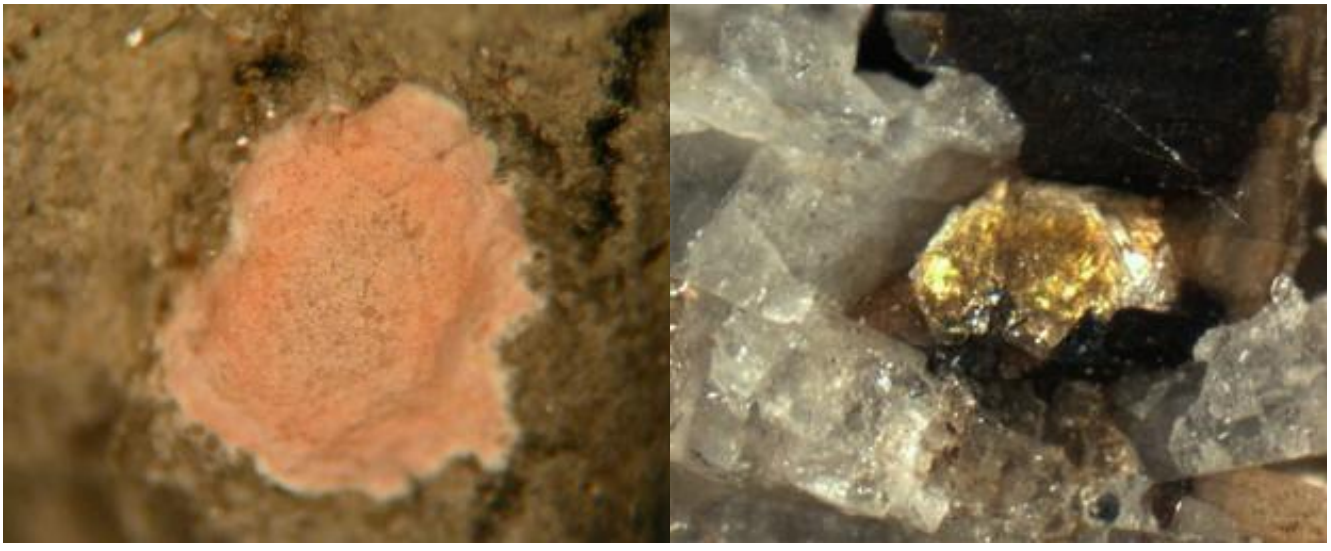
В природе бораты образуются как в экзогенных, так и в эндогенных условиях. Происхождение и типы месторождений эндогенных боратов связаны с деятельностью вулканов и магнезиальными скарнами. Бораты осадочного происхождения накапливаются, преимущественно, в озерах и лагунах морских бассейнов в условиях жаркого климата, а также связаны с зонами выщелачивания соляных куполов, корами выветривания гипсоносных толщ и грязевым вулканизмом. Условия экзогенного минералообразования отличаются от эндогенного, в первую очередь, более высокой концентрацией бора в растворах, а также низкими температурами. Среди экзогенных боратов преобладают минеральные формы с двоякой

координацией бора. Некоторые элементы, в том числе редкоземельные, и их сочетания встречаются только в боратах эндогенного происхождения [8].

Переход борокислородных радикалов из конденсированного состояния в изолированное связан со значительными затратами энергии. Таким образом, борсодержащиие минералы с изолированными BO_3-треугольниками кристаллизуются при более высоких температурах по сравнению с минералами с полианионами B_nO_m.

Так, фторгамбергит и фторфлюоборит – ортобораты группы гамбергита-флюоборита - приурочены к пегматитовым гидротермальным жилам [8]. Впервые фторфлюоборит $Mg_3(BO_3)F$ был найден в жеодах вулканических туфов, также встречается в бороносных магнезиальных скарнах, где ассоциирует с котоитом $Mg_3(BO_3)_2$, людвигитом $Mg_2FeO_2(BO_3)_3$, суанитом $Mg_2B_2O_5$, а также с карбонатами, сульфидами и другими минералами [9]. Ортоборат алюминия еремеевит $Al_6[BO_3]_5(F,OH)_3$ был обнаружен в гранитных породах [10]. Полибораты, например, борацит $Mg_3B_7O_{13}Cl$ и его аналоги и разновидности, формируются в осадочных месторождениях, главным образом сульфатов и галогенидов [8], в которых борацит может образовывать как наросты, так и отдельные монокристаллы.

Среди известных на сегодняшний день минералов боратов собственно редких земель не обнаружено. Однако, были найдены бораты смешанного состава, содержащие редкоземельные элементы: пепроссиит $(Ce,La)(Al_3O)_{2/3}B_4O_{10}$ (рис.1а) [5], брайтшит $(Ca,Na_2)_7(Ce,La)_2B_{22}O_{43}\cdot 7H_2O$ (рис.1б) Приведенные ниже фотографии минералов взяты из минералогической базы mindat [11].



а б

Рис. 1. а) Брайтшит (Cane Creek potash mine, Interriver District, Grand Co., Utah, USA). б) Пепроссиит (Viterbo Province, Latium, Italy).

Широкий спектр минералов дополняют несколько сотен искусственно синтезированных боратов, в том числе и редкоземельных, представленных рядом перспективных соединений, некоторые из которых приведены в таблице 1. Пожалуй, самым востребованным среди них стало крупное семейство тугоплавких боратов с общей формулой $RM_3(BO_3)_4$ (R=Y или лантаноид), (M=Al, Cr, Ga, Fe, Sc), изоструктурных карбонатному минералу хантиту $Mg_3Ca(CO_3)_4$ (пр. гр. R32).

Таблица 1. Синтетические бораты редкоземельных элементов.

Борат	***R, M* - катионы**	**Лит. источник**
RBO_3	R= Y; La – Nd, Sm – Lu	[12-14]
RB_3O_6	R= Y; La – Lu	[15-17]
R_3BO_6	R= Y; La, Pr, Nd, Lu	[18]
$Li_6R(BO_3)_3$	R= Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu	[19-21]
$Li_3R_2(BO_3)_3$	R= La – Nd, Sm – Tb	[21]
$La_3Ca_3(BO_3)_5$		[22]
$R_2M_3(BO_3)_4$	R= Y; La, Pr, Nd, Sm – Lu M= Ca, Sr, Ba	[23]
$RCa_4O(BO_3)_3$	R= Y; La, Nd, Sm, Gd, Er	[24,25]
R_2O_3*3CaO*7B_2O_3	R= La, Gd, Yb	[26]
$RCo(BO_2)_5$	R= La – Nd, Sm – Ho	[21]
$RM_3(BO_3)_4$	M= Al R= Y; Pr, Nd, Sm – Lu	[27-29]
	M= Ga R= Y; Nd, Sm – Er, Yb	[30,31]
	M= Fe R= Y; La, Pr, Nd, Sm – Er	[32,33]
	M= Sc R= Nd, Sm, Gd	[34,35]
	M= Cr R= Nd, Sm, Gd	[36]

1.2 Кристаллохимические особенности и физико-химические свойства боратных систем

Изучение физико-химических особенностей кристаллизационной среды является одной из важнейших предпосылок управления процессами кристаллизации безводных боратов. Оценка принципиально важных для выращивания кристаллов параметров в вязких боратных системах возможна на основе кристаллохимического анализа их кристаллизационной способности [37].

Предрасположенность боратов к полимеризации является причиной высокой вязкости расплавов, возрастающей с увеличением содержания борного ангидрида, что приводит к стеклообразованию при их охлаждении и создает серьезные барьеры при выращивании кристаллов. Вязкость расплава борного ангидрида в температурном диапазоне 800-1100ºС составляет соответственно 400-60 пуаз, а у расплавов боратов одно- и двухвалентных элементов в этом же интервале она меняется, как правило, от 15 до 1 пуаза. Для сравнения: вязкость воды при 20-50ºС – 0.01-0.005 пуаз [38]. Следовательно, анализ механизмов образования новых структур в поликомпонентных боратных расплавах актуален для понимания кристаллогенезиса как синтетических, так и природных боратов.

Связи между атомами в расплавах боратов перераспределяются медленно, поэтому приготовленные при резком охлаждении стекла несут определенную информацию о процессах, происходивших при высоких температурах и “замороженных” при закалке расплава [39]. Так, в работе [40] с помощью рентгенографических и спектрометрических методов демонстрируется высокая упорядоченность фрагментов стриктур стекловидного и расплавленного борного ангидрида. А в работе [41] с помощью высокотемпературной ИК-спектроскопии показано сходство структур Li и Na-боратных стекол с их расплавами при температурах до 1150°С. Автор отмечает сохранение количественных соотношений тетраэдрических и треугольно координированных атомов бора. Таким образом, боратные стекла в первом приближении можно рассматривать в качестве моделей расплавов боратов. Изучение таких стекол актуально с точки зрения получения информации о структуре и свойствах расплавов и особенностях кристаллизации боратов.

По данным рентгеновских исследований и ИК-спектроскопии, бораты с щелочными катионами и стекла аналогичного состава демонстрируют практически одинаковое количественное соотношение треугольных и тетраэдрических анионов, а состоящие из них фрагменты имеют схожее строение. Катионы в расплавах и стеклах боратов также не всегда распределяются хаотично, что говорит о стабильности структурных единиц у боратов как в твердом, так и в жидком состоянии и является важным аспектом в понимании их строения и свойств.

Безводные бораты, в особенности сложные, содержат в своих кристаллических структурах, преимущественно, изолированные BO_3–группы (около 65% соединений). Более половины оставшихся соединений составляют каркасные, в которых BO_3–треугольники и BO_4–тетраэдры образуют трехмерную связь через общие атомы кислорода. Значительно реже встречаются островные, слоистые и цепочечные бораты. Всего известно более пятидесяти типов анионов и полианионов. Выделяется 3 категории “строительных деталей” (рис.2) [42,43]: Первая – Фундаментальные структурные единицы (ФСЕ) – BO_3–треугольники и BO_4–тетраэдры (рис. 2,I), изолированные в структурах боратов друг от друга. Вторая – комбинированные структурные единицы (КСЕ), состоящие из 2-5 треугольников и/или тетраэдров (рис.2,II.1 и II.2), которые могут существовать изолированно в островных структурах или выстраиваться в бесконечные цепи, слои и трехмерные каркасы в мета- и полиборатах. Постройки третьей категории включают в себя первые две и по валовому составу равны или кратны борокислородному полианиону в химической формуле соединения (рис. 2,III) [44].

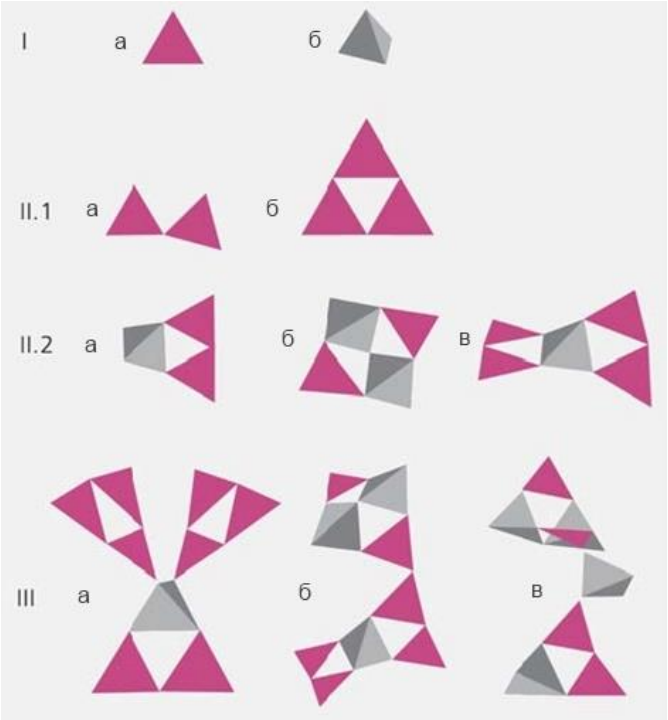


Рис. 2. Три категории «строительных деталей» анионов и полианионов (в полиэдрическом изображении) в атомных структурах безводных боратов [44]:
I — в изолированном виде представлены только в ортоборатах: *а* — Δ (BO_3-треугольники), *б* — □ (BO_4-тетраэдры);
II.1 — островные — в пиро- и метаборатах: *а* — 2Δ и *б* — 3Δ соответственно или цепочечные — в метаборатах (*n*Δ);
II.2 — в каркасных и слоистых структурах: *а* — (2Δ + 1□), *б* — (2Δ + 2□), *в* — (4Δ + 1□); III — в каркасных и слоистых структурах: *а* — (3Δ) + (2Δ + 1□), *б* — (4Δ + 1□) + (2Δ + 2□), *в* — (2Δ + 2□) + (2Δ + 1□) + 1□.

Рисунок 3 демонстрирует примеры анионов, которые служат основой кристаллических структур безводных боратов.

Борокислородный радикал		Борат
	(1Δ) изолированнные	$Mg_5(BO_3)_3F$; $Sr_5(BO_3)_3Cl$; $Ln_2Sr_3(BO_3)_6$; $RM_3(BO_3)_6$; $(K,Rb,Cs)Be_2(BO_3)F_2$; $(Sr,Ba)Cu_2(BO_3)_2$
	(2Δ) островные	$Mg_2B_2O_5$; $Gd_2B_2O_5$; $CaMgB_2O_5$
	(3Δ) островные	β-BaB_2O_4
	(2Δ + 2□) каркасные	$Li_2O{\cdot}2B_2O_3$
	(2Δ + 1□) каркасные	$Li_2O{\cdot}3B_2O_3$; $Cs_2O{\cdot}3B_2O_3$; $CsLiB_6O_{10}$
	(2Δ + 1□) + (3Δ) каркасные	α-$Cs_2O{\cdot}9B_2O_3$
	(1Δ + 2□) + (4Δ + 1□) каркасные	$BaO{\cdot}4B_2O_3$
	(4Δ + 3□) каркасные	γ-$Li_4B_7O_{12}Cl$
	(1Δ + 6□) каркасные	α-$Mg_3B_7O_{13}Cl$
	(7□) каркасные	β-$Mg_3B_7O_{13}Cl$
	(6□) каркасные	$Zn_4(B_6O_{12})O$
	(8□) каркасные	CuB_2O_4
	(n□) каркасные	γ-$LiBO_2$
$-BO_3^{3-}$ $-BO_4^{5-}$		

Рис. 3. Анионы в безводных боратах [*44*].

Вышесказанное отражает полимерную структуру боратных расплавов. Характер полимеризации определяет кислотно-основной критерий, или N-фактор: отношение $N = N_M : N_B$, где N_M - общее количество атомов металла, а N_B - суммарное число BO_3- и BO_4-группировок в формуле соединения [43-45]. Отношение $N' = N_{M_xO_y} : N_{B_2O_3}$ равнозначно N для простых боратов с катионами нечетной валентности N = N'. В случае четной валентности катионов N = N'/2.

Усиление полимеризации аниона ведет к уменьшению количества «свободных» связей у атома кислорода, и тенденция к стеклообразованию у борсодержащих оксидных расплавов проявляется более контрастно. Активность O^{2-} падает с увеличением отношения N_B/N_O (рис. 4). Подобная аналогия может быть показана и для более сложных систем. Для поликомпонентных расплавов это один из важных критериев оценки их кристаллизационной способности. Тенденция к полимеризации анионов усиливается с уменьшением отношения $N = N_M/N_B$, а также с понижением валентности катионов. При этом возрастает отношение ($N_в/N_о$) и увеличивается (при $N \leq 1$) значение $n = n_\Delta/n_\square$, где n_Δ и $n_\square$ — соответственно количества BO_3-треугольников и BO_4-тетраэдров в структуре [45].

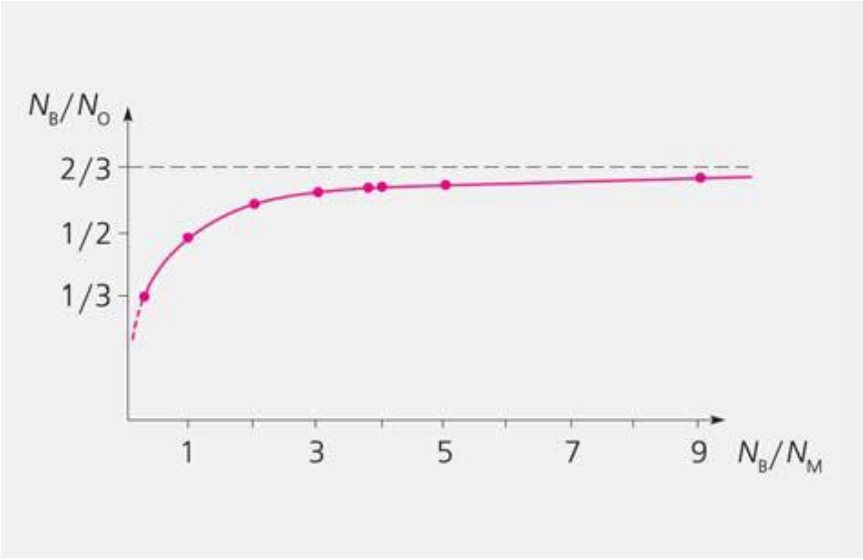


Рис. 4. Зависимость степени полимеризации аниона от обратного N- фактора.

При объединении борокислородных треугольников и тетраэдров абсолютные значения удельных отрицательных зарядов у сложных анионов монотонно уменьшаются в ряду орто- , пиро-, мета- и полиборатов, что обеспечивает стабильность и большое разнообразие структур полиборатов с одновалентными и крупными двухвалентными катионами. Катионы с более высокими зарядами способны формировать сравнительно прочные координационные кислородные полиэдры, составляющие основу кристаллических структур таких боратов. Устойчивость анионов утрачивает доминирующую роль, и в связи с ослаблением тенденции к полимеризации в этих случаях широко распространены не только структуры с изолированными BO_3-треугольниками, но и тетраэдры с еще большим отрицательным зарядом (–5).

Все это позволяет трактовать физико-химические свойства боратов и их расплавов с позиций кислотно-основной теории Люкса-Флуда [45,46], согласно которой кислотно-основные свойства можно представить в виде их зависимости от активности иона кислорода в реакции:

$$\text{Кислота} + O^{2-} \Leftrightarrow \text{основание}$$

Активность кислорода можно оценить как функцию формального заряда полианиона B_nO_m, поскольку с возрастанием степени полимеризации аниона число «свободных» связей у кислорода уменьшается. Так, образующийся в результате реакции

$$B_2O_3 + O^{2-} = B_2O_5^{4-}$$

«пироборатный» анион $B_2O_5^{4-}$ является более основным по сравнению с исходным «кислым» B_2O_3. Таким образом, активность O^{2-}, а значит, и реакционная способность борсодержащего расплава падает с увеличением отношения $N_в/N_o$ [45]

Рассмотренные особенности справедливы как для расплавов боратов, так и для боратных стекол. В частности, было показано, что в кристаллах и стеклах редкоземельных боратов катионы имеют одинаковую координацию по отношению к атомам кислорода, хотя с более высокой симметрией в расплавах [47]. На основе анализа инфракрасных спектров поглощения стекол с $N < 1$ установлено, что в них, как и в кристаллах, атомы бора имеют преимущественно треугольную координацию, и лишь часть окружена четырьмя атомами кислорода [44].

1.3 Функциональные свойства редкоземельных боратов

Развитие современных технологий повышает интерес исследователей к синтетическим безводным р.з.-боратам. По разнообразию и ряду ключевых характеристик они превосходят природные аналоги. В частности, обладают значительной механической и термической устойчивостью и практически не растворяются в кислотах и щелочах любой концентрации благодаря высокой плотности структуры. Широкий спектр возможных изоморфных замещений в катионных позициях позволяет конструировать на основе этих материалов эффективные мини-лазеры и другие электронно-оптические приборы нового поколения для научных, медицинских, промышленных и других целей.

Так, кристаллы $NdAl_3(BO_3)_4$ (NdAB), наряду с $KNdP_4O_{12}$, являются одними из первых лазерных материалов с неодимом. За счет высокого содержания активного иона Nd^{3+} они представляют интерес в качестве матрицы для мини-лазеров с дисковой конфигурацией [48], у которых коэффициенты поглощения на длинах волн накачки достигают 120 $см^{-1}$ в области 808 нм [49]. На основе кристаллов (Nd,Y)AB, характеристики которых приведены в таблице 2, можно создавать эффективные лазеры, работающие на двух основных длинах волн инфракрасного диапазона а также – в зеленой и красной областях спектра [50, 51]. У кристаллов Cr:NdAB не наблюдается заметного концентрационного тушения люминесценции и достигается максимальная эффективность среди известных твердотельных малогабаритных лазеров [52].

Таблица 2. Свойства активно-нелинейных кристаллов $Nd_xY_{1-x}Al_3(BO_3)_4$ [50].

Параметры, единицы измерения	***x*=0.2**	***x*=0.6**	***x*=0.8**	**$LiNbO_3$:Nd**
Концентрация активных ионов, $см^{-3}$	$1.08\cdot10^{21}$	$3.24\cdot10^{21}$	$4.86\cdot10^{21}$	$3\cdot10^{20}$
Сечение генерационного перехода $^4F_{3/2}$-$^4I_{11/2}$, $см^2$	$10\cdot10^{-19}$	$10\cdot10^{-19}$	$10\cdot10^{-19}$	$1.5\cdot10^{-19}$
Сечение генерационного перехода $^4F_{3/2}$-$^4I_{13/2}$, $см^2$	$1.8\cdot10^{-19}$	$1.8\cdot10^{-19}$	$1.8\cdot10^{-19}$	$0.26\cdot10^{-19}$
Время жизни ионов в возбужденном $^4F_{3/2}$– состоянии, мксек	45	30	22	85
Эффективная восприимчивость на длине волны генерации, сгсэ	$3\cdot10^{-9}$	$3\cdot10^{-9}$	$3\cdot10^{-9}$	$10\cdot10^{-9}$
Углы фазового синхронизма θ при T=22°C на λ=1.06 мкм	30°30′	30°40′	30°20′	80°-85°
Потери на пассивное рассеяние, $см^{-1}$	0.008	0.01	0.01	0.06
Лучевая стойкость $P_{пор}$, $МВт/см^2$	600	400	500	5

Наибольшее число работ посвящено кристаллам $YAl_3(BO_3)_4$ (YAB), у которых нелинейный коэффициент генерации второй гармоники превосходит соответствующее значение для KDP более чем в два раза [53], что определяет возможность их применения в нелинейной оптике [28]. Близкие значения коэффициента демонстрируют и другие р.з. редкоземельно-алюминиевые бораты (Eu, Sm, Ho, Gd, Dy, Tm и Er).

На основании ранних спектроскопических исследований кристаллов Er:YAB с малым содержанием ионов Er^{3+} было сделано предположение о сходстве их характеристик с легированным эрбием иттрий-алюминиевым гранатом (YAG) [54]. Дальнейшие более детальные исследования состояний энергетических уровней ионов Er^{3+} в YAB [55-57] позволили описать еще несколько квантовых переходов Er^{3+}, представляющих интерес.

Активно изучались лазерные свойства Yb:YAB [58-60]. Преимущество иттербия как примеси – активатора состоит в незначительном различии радиусов Yb^{3+} и Y^{3+} (0.870 Å и 0.893 Å соответственно), что обеспечивает бо́льшую смесимость и приводит к меньшим искажениям структуры и более высокому качеству кристаллов по сравнению, например, с $NdAl_3(BO_3)_4$ (NAB). На боратах, легированных ионами иттербия, получены лазерные импульсы ультракороткой (фемтосекундной) длительности, что актуально для работы со сверхбыстрыми релаксационными процессами, например, в химии и фотобиологии, а также при прецизионной микрообработке материалов [44].

Кристаллы р.з. боратов также обладают протяженным фононным спектром [49]. Характерные фононные частоты связи B–O, превышающие 1000 $см^{-1}$, обеспечивают эффективный перенос энергии возбуждения в паре активаторов Er^{+3} и Yb^{+3}, что делает возможным создание уникальных безопасных для глаз микролазеров спектрального диапазона 1.5 – 1.6 мкм, перспективных для проведения исключительно тонких операций в офтальмологии и нейрохирургии. В этом диапазоне спектра излучение сопровождается малыми потерями при прохождении через атмосферу, имеет низкие значения дисперсии и поглощения в кварцевом волокне, что предполагает передачу импульсов на большие расстояния с минимальными искажениями. Следовательно, рассматриваемые кристаллы с примесями Er^{3+} представляют особый интерес и для волоконно-оптических систем связи, оптической локации и дальнометрии [45].

Широкая интенсивная полоса поглощения ионов иттербия в кристалле (Er,Yb):YAB (рис.5) соответствует спектральной области излучения распространенных коммерчески доступных InGaAs лазерных диодов [61]. Непродолжительное время жизни возбужденных состояний снижает вероятность энергетических потерь, связанных с переходами на вышележащие уровни, что является основной причиной снижения эффективности лазерной генерации в эрбиевых кристаллах. Высокая теплопроводность (Er,Yb):YAB [3] позволила получать выходные

мощности лазерного излучения в несколько раз превышающие аналогичные характеристики эрбиевого стекла.

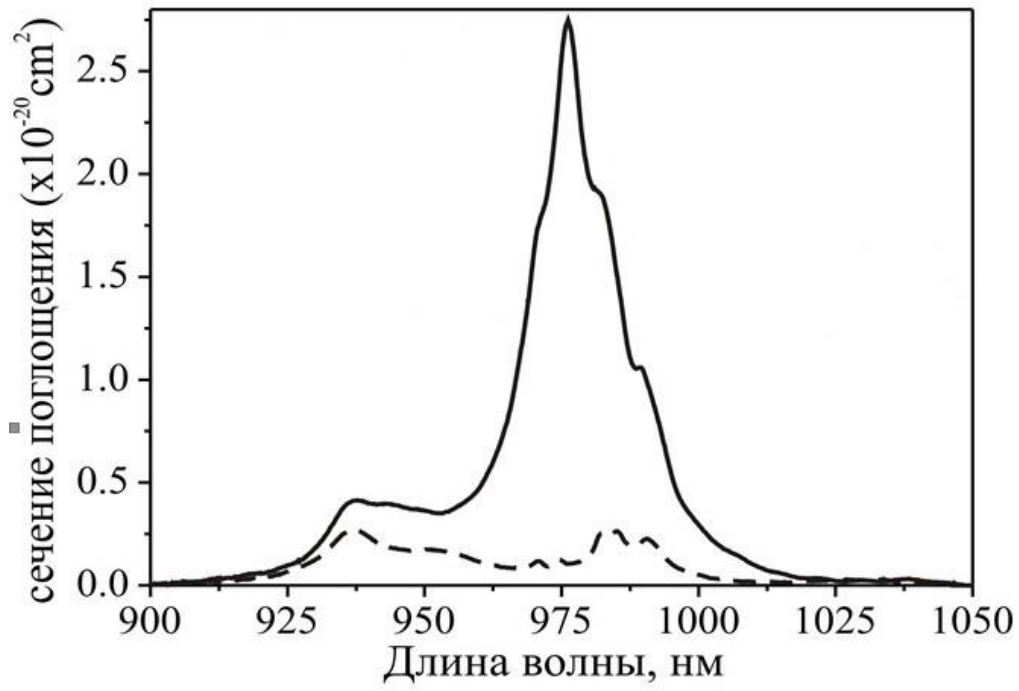


Рис. 5. Спектр поглощения кристалла (ErYb):YAB в спектральной области около 1 мкм.

Все это сделало возможным создание на кристаллах (Er,Yb):YAB компактных твердотельных лазеров с диодной накачкой, имеющих высокую выходную мощность [61]. Эффективность лазерной генерации составляет 35%, а выходная мощность более чем в 3 раза превосходит многие аналоги. Также на основе этих кристаллов разработан лазер, работающий в режиме генерации ультракоротких импульсов света (УКИ–лазер) с выходной мощностью, в несколько раз превышающей мощность аналогичных лазеров на эрбиевых стеклах [62].

Монокристаллические пленки (Er,Yb):YAB перспективны как основа для планарных волноводов [63,64].

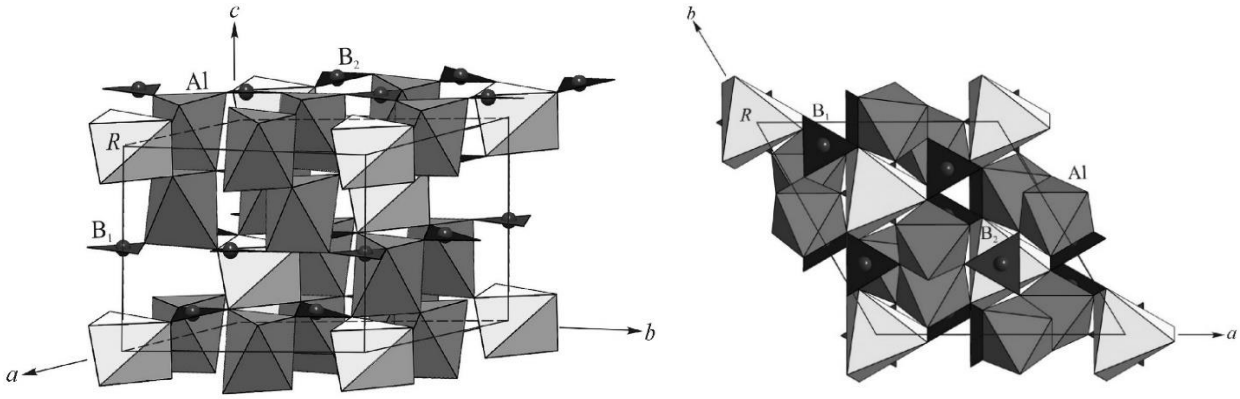
Безопасный для глаз компактный лазер ближнего ИК диапазона также был создан на кристаллах гадолиний-алюминиевого бората, легированного ионами Er и Yb [65,66]

1.4 Ортобораты $RAl_3(BO_3)_4$ (R –Y или Ln)

1.4.1 Структурные особенности кристаллов $RAl_3(BO_4)_3$

Синтетические соединения семейства $RAl_3(BO_3)_4$ (*R*=Y, Pr–Lu) - безводные островные бораты с изолированными анионами $(BO_3)^{3-}$ [67], относящиеся, преимущественно, к структурному типу хантита с пространственной группой *R32* [68].

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 чередующимися 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. 6). Алюминий находится в центрах граней, группы $(BO_3)^{3-}$ – на серединах ребер и в центре ромбоэдра [69,70].



а б

Рис. 6. Различные проекции хантитовой структуры р.з.-алюминиевых борато.: а- общий вид; б- проекция *ab* [69].

Параметры тригональных элементарных ячеек находятся в прямой зависимости от номера р.з.-элемента, входящего в состав бората (см. табл. 3). Судить об изменениях в структуре можно по изменению этих параметров и отношению *c/a* при замещении одних катионов другими.

Таблица 3. Рентгенометрические характеристики тригональных $RAl_3(BO_3)_4$[42].

борат	**a**	**c**
$YAl_3(BO_3)_4$	9.288(3)	7.226(2)
$PrAl_3(BO_3)_4$	9.357(3)	7.312(3)
$NdAl_3(BO_3)_4$	9.340(3)	7.299(3)
$SmAl_3(BO_3)_4$	9.325(3)	7.279(3)
$EuAl_3(BO_3)_4$	9.319(3)	7.273(3)
$GdAl_3(BO_3)_4$	9.311(3)	7.260(3)
$TbAl_3(BO_3)_4$	9.297(3)	7.254(3)
$DyAl_3(BO_3)_4$	9.300(3)	7.249(3)
$HoAl_3(BO_3)_4$	9.293(3)	7.240(3)
$ErAl_3(BO_3)_4$	9.285(3)	7.222(3)
$TmAl_3(BO_3)_4$	9.282(3)	7.218(3)
$YbAl_3(BO_3)_4$	9.278(3)	7.213(3)
$LuAl_3(BO_3)_4$	9.268(3)	7.209(3)

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 [71]. 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 (L_{2n}) 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 $[Al_2B_2O_{10}]_{\infty\infty}$ выше симметрии структуры в целом (C2/c или C2) и может быть описана группой C12/m(1). Слои второго типа (L_{2n+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 $[RAlB_2O_{10}]_{\infty\infty}$ описывается группой C12(1). Последовательность наложения слоев и формирует определенные политипы [72]

Главными факторами образования разупорядоченных политипов являются температура и скорость кристаллизации. Определенное влияние оказывает также природа катиона. Самой устойчивой является хантитоподобная модификация (пр.гр. *R32*), далее следует моноклинная у NdAl–бората (пр.гр. *C2/c*). а наиболее разупорядоченной, метастабильной и высокотемпературной считается моноклинная структура GdAB (пр.гр. *C2*) [71].

У редкоземельных боратов начала ряда – празеодима и неодима – высокотемпературная модификация (пр.гр. *C*2/c) в молибдатных растворах–расплавах стабильно кристаллизуется в интервале температур 1080–900°C [71]. Хантитовая их разновидность (пр.гр. *R*32) формируется в узком температурном интервале (870 - 900˚C) при быстром охлаждении раствор-расплава совместно с рядом сопутствующих фаз: RBO_3, $Al_5(BO_3)O_6$, $KR(MoO_4)_2$.

В случае самариевого, европиевого и гадолиниевого боратов в интервале 1080–850°C кристаллизуется низкотемпературная тригональная модификация [73]. Переход “хантитовой” структуры в моноклинную (пр.гр. *C*2) у GdAB отмечен при кристаллизации из сильно пересыщенных раствор-расплавов в области температур выше 1060˚C [74]. Отмечено, что добавление в шихту небольших количеств неодима приводит к существенному понижению температуры перехода тригональной структуры GdAB в моноклинную и расширяет область устойчивости последней.

Полиморфный переход к моноклинной структуре у SmAB и EuAB удалось осуществить лишь при кристаллизации из раствор-расплава на основе $BaO–2B_2O_3$ при температурах, превышающих 1130–1150°C [75]. У боратов ряда TbAB – LuAB и у YAB моноклинные модификации не обнаружены [71].

Таким образом, для р.з. боратов начала ряда (от PrAB до GdAB) существуют обе модификации, причем у PrAB и NdAB наиболее устойчивой является моноклинная структура, а у SmAB, EuAB GdAB - тригональная, и только при высоких температурах и концентрациях указанных боратах в раствор-расплаве образуется моноклинная. В случае боратов ряда TbAB – LuAB, а также YAB устойчива и является единственной “хантитовая” модификация.

Было выполнено рентгеноструктурное исследование тригональной хантитовой фазы $YAl_3(BO_3)_4$ [69], а также моноклинных NdAB [70] и GdAB [4], результаты которого приведены в таблице 4.

Таблица 4. Рентгенографические характеристики $RAl_3(BO_3)_4$

Соединение	Фед. Гр.	Параметры элементарных ячеек				R_{hkl} %	N отр.
		a,Å	b,Å	c,Å	β		
$YAl_3(BO_3)_4$	R32	9.295(3)		7.243(2)		3.7	450
$NdAl_3(BO_3)_4$	C2/c	7.262(3)	9.365(3)	11.138(7)	103.41(4)	5.0	3641
$GdAl_3(BO_3)_4$	C2	7.227(3)	9.315(3)	16.184(4)	90.37(4)	5.2	5063

В работе [77] были исследованы структурные особенности кристаллов GdAB, легированных ионами Tb и Eu. Ромбическая и моноклинная модификации были определены с помощью монокристальной и порошковой рентгеновской дифракции (табл. 5). Моноклинные модификации кристаллов принадлежали к пространственной группе *C*2/*c*, а ромбические – к *R*32. Сделан вывод, что температура начала кристаллизации была доминирующим фактором в формировании ромбоэдрической и моноклинной фаз. Более высокая стартовая температура (1080^{o}C) привела к появлению моноклинной модификации (рис. 7), более низкая (1060^{o}C) – к ромбической.

Таблица 5. Рентгенографические характеристики кристаллов Tb,Eu:GdAB [77]

Состав соединения	Параметры элементарных ячеек	Простр. группа	V(Å3)	Z	V/Z Å3)
$Eu_{0.02}Tb_{0.12}Gd_{0.86}Al_3(BO_3)_4$	a=7.227(1), b=9.315(1), c=21.688(3), β=95.90(2)	*C*2/c	1452.3(3)	8	181.5
$Eu_{0.02}Tb_{0.12}Gd_{0.86}Al_3(BO_3)_4$ (монокристальная съемка)	a=7.214(1), b=9.313(2), c=21.634(4), β=96.04(3)	*C*2/c	1445.4(5)	8	180.6
$Eu_{0.18}Tb_{0.19}Gd_{0.63}Al_3(BO_3)_4$	a=7.227(1), b=9.315(1), c=21.686(3), β=95.89(2)	*C*2/c	1452.2(3)	8	181.5
$Eu_{0.02}Tb_{0.12}Gd_{0.86}Al_3(BO_3)_4$	a=9.294(2), c=7.251(2)	*R*32	542.5(2)	3	180.8
$Eu_{0.19}Tb_{0.19}Gd_{0.62}Al_3(BO_3)_4$	a=9.293(2), c=7.252(2)	*R*32	542.2(2)	3	180.7
$Tb_{0.18}Gd_{0.82}Al_3(BO_3)_4$	a=9.299(2), c=7.253(1)	*R*32	543.3(1)	3	180.1

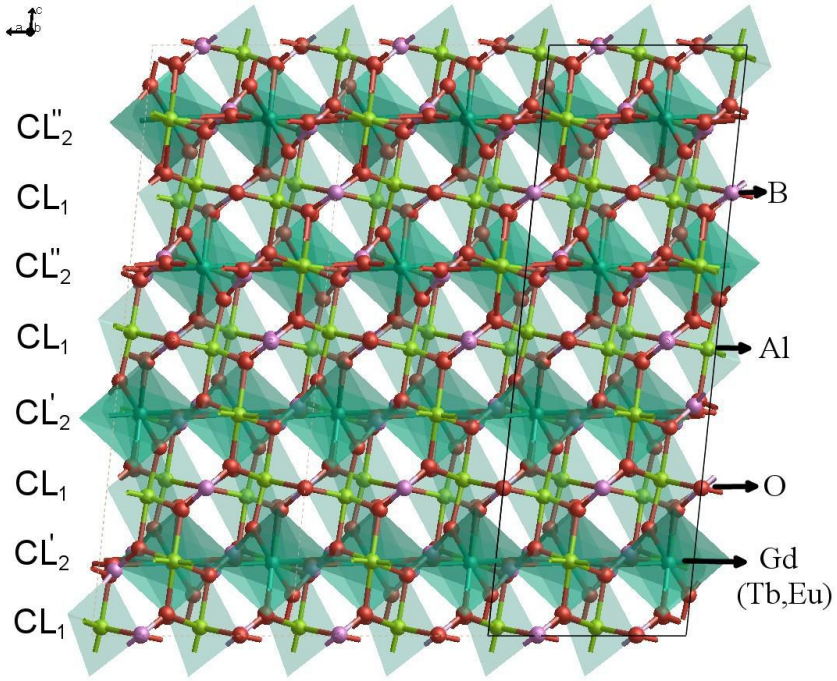


Рис. 7. Структура моноклинной модификации GdAB:Tb,Eu [77].

Также были изучены ИК-спектры NdAB и GdAB [78] в сравнении с некоторыми представителями $RM_3(BO_3)_4$, где *R* - Nd, Gd а *M* - Ga, Cr, Fe. Использование фактор–группового анализа колебаний B–O связей позволило отнести их к *R32* или *C2/c* пространственной группе и обнаружить в структуре включения одного политипа в другом. ИК-спектры представлены на рисунках 8 и 9 представлены.

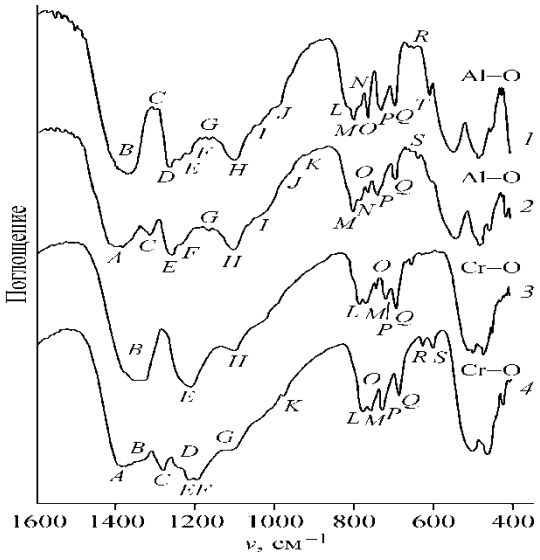


Рис. 8. ИК спектры. 1 - $NdAl_3(BO_3)_4$ (пр.гр. *R*32); 2 - $NdAl_3(BO_3)_4$ (пр.гр.*C*2/c); 3 – $GdCr_3(BO_3)_4$ (пр.гр. *R*32); 4 - $NdCr_3(BO_3)_4$ (пр.гр. *C*2/c) [78].

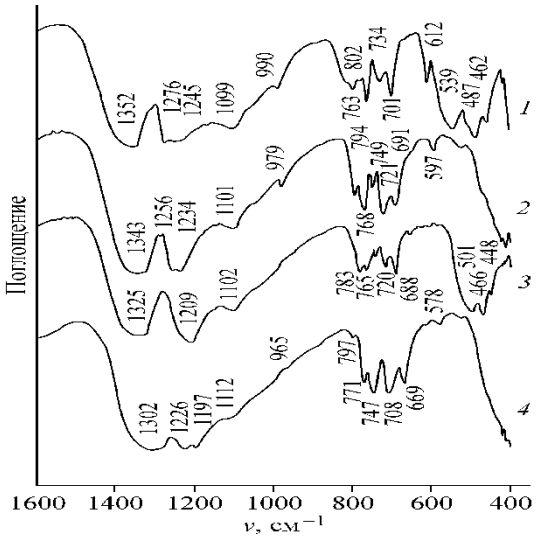


Рис. 9. ИК спектры. 1 - $GdAl_3(BO_3)_4$(пр.гр. *R*32); 2 - $GdGa_3(BO_3)_4$ (пр.гр. *R*32); 3 - $GdCr_3(BO_3)_4$ (пр.гр. *R*32); 4 - $GdFe_3(BO_3)_4$ (пр.гр. *R*32) [78].

1.4.2 Специфика получения

Группа боратов с общей формулой $RAl_3(BO_3)_4$ и ряд его редкоземельных аналогов были впервые получены в 1962 году [27].

Редкоземельно-алюминиевые бораты плавятся инконгруэнтно (при плавлении разлагаются на более простые фазы) и при достаточно высоких температурах, что влечет трудности технологического характера. В связи с этим основным методом выращивания кристаллов для этой группы соединений является раствор-расплавная кристаллизация [44].

В ряду известных методов выращивания кристаллов раствор–расплавный является как бы промежуточным между растворными и расплавными [38] и подразумевает растворение исходных компонентов в расплавленной соли (“флюсе”). Растворитель - вещество, имеющее более низкую температуру плавления по сравнению с растворяемым соединением и способное переводить его в жидкое состояние при температуре ниже температуры плавления данного соединения [38].

Выбор оптимальных растворителей для высокотемпературных соединений осуществляется, в основном, экспериментальным путем. К расплавам-растворителям предъявляются следующие требования:

- хорошая растворимость кристаллизуемого вещества
- высокие значения температурного коэффициента растворимости
- низкая упругость пара
- инертность в атмосфере кристаллизации и при взаимодействии с материалом тигля [79].

Этим требованиям отвечают оксиды и соли ряда щелочных и щелочноземельных элементов. Самыми распространенными являются: свинец-содержащие растворители, галоиды, вольфраматы, молибдаты, ванадаты [80].

Для выращивания кристаллов р.з.-ортоборатов (с изолированными BO_3-треугольниками) наиболее благоприятны системы с невысокой концентрацией борного ангидрида, а также сложные расплавы, содержащие компоненты, способные противодействовать стеклообразованию при охлаждении расплава вследствие полимеризации BO_3^{3-} и “разрыхлять” борокислородные полимеры. К ним, прежде всего, относятся соединения с крупными катионами и катионами с высокой валентностью. Среди многочисленных потенциальных расплавов-растворителей для р.з.-ортоборатов предпочтение отдается полимолибдатам калия, $K_2Mo_nO_{3n+1}$ (n = 1, 2, 3, 4, 6, 8), температуры плавления которых при $n > 1$ не превышают 650°C [81]. Изменяя отношение K_2O/MoO_3, можно в какой-то мере корректировать структуру и свойства расплава, воздействовать на механизм и кинетику кристаллизации боратов [44].

Чаще всего в качестве растворителя используют тримолибдат калия, $K_2Mo_3O_{10}$. Его можно получить несколькими путями [75], например, по схеме:

$K_2CO_3 + 3MoO_3 \rightarrow K_2Mo_3O_{10} + CO_2 \uparrow$

Также растворитель $K_2Mo_3O_{10}$ может быть синтезирован в результате реакции

$K_2MoO_4 + 2MoO_3 \rightarrow K_2Mo_3O_{10}$

K_2MoO_4 и MoO_3 в свою очередь получают отжигом $K_2MoO_4*10H_2O$ и H_2MoO_4 соответственно при 500°C в течение суток. Реактив считается полностью обезвоженным, если за несколько часов его масса не уменьшается [82].

Температуры, при которых начинает кристаллизоваться $RAl_3(BO_3)_4$, а также последовательность образования побочных твердых фаз, зависят от типа бората, его концентрации и состава расплава-растворителя. Так, при взаимодействии *R*Al-боратов с расплавом тримолибдата калия многокомпонентный расплав обогащается борным ангидридом и редкоземельными катионами, что приводит к формированию редкоземельно-алюминиевых метаборатов со слоистой кристаллической структурой. В результате такого растворения выпадает в осадок высокотемпературный алюмоборат (Al_5BO_9), т.е. из расплава состава R_2O_3-Al_2O_3-B_2O_3-K_2O-MoO_3 удаляется изрядное количество Al_2O_3. Руководствуясь принципом Ле-Шателье, образование алюмобората удается подавить введением в исходный расплав дополнительных количеств B_2O_3 и R_2O_3. Это еще больше усложняет исследуемые растворы-расплавы [49]. Тем не менее, несмотря на сложность боратных систем, выявлены области равновесия многокомпонентного расплава с боратами $RAl_3(BO_3)_4$. Наиболее востребованным в этих системах является комплексный растворитель на основе калиевого тримолибдата – $K_2Mo_3O_{10}$–B_2O_3–R_2O_3 [58].

Помимо тримолибдата калия для выращивания редкоземельно-алюминиевых боратов в качестве растворителей используются и другие соединения. Так, в системе $YAl_3(BO_4)_3$-B_2O_3–SrO были выращены трубчатые кристаллы YAB [83]. Кристаллы YAB также были успешно получены в системе $YAl_3(BO_4)_3$-NaF-MoO_3-B_2O_3 [38] и $YAl_3(BO_4)_3$-Li_2O-B_2O_3 [84].

В работе [85] был предприняты вырастить кристаллы редкоземельно-алюминиевых боратов с использованием различных растворителей (табл. 6):

Таблица 6. Кристаллы редкоземельно-алюминиевых боратов и использованные при выращивании растворители [85]

№	**Образец**	**Растворитель**
1	$YAl_3(BO_3)_4$:Yb(7 мол.%)	$Bi_2Mo_3O_{12}$
2	$YAl_3(BO_3)_4$:Yb(7 мол.%)	$Bi_2Mo_3O_{12}$ + 0.05 Bi_2O_3
3	$YAl_3(BO_3)_4$:Yb(7 мол.%)	$Bi_2Mo_3O_{12}$ + 0.15 MoO_3
4	$YAl_3(BO_3)_4$:Yb(5 мол.%)	$Bi_2Mo_3O_{12}$
5	$TmAl_3(BO_3)_4$:Yb(10 мол.%)	$Bi_2Mo_3O_{12}$
6	$LuAl_3(BO_3)_4$:Yb(5 мол.%)	$Bi_2Mo_3O_{12}$

7	$YAl_3(BO_3)_4$:Yb(4.5 мол.%)	$K_2Mo_3O_{10}$
8	$YAl_3(BO_3)_4$:Yb(8 мол.%)	$K_2Mo_3O_{10}$
9	$YAl_3(BO_3)_4$:Yb(2.5 мол.%)	$K_2Mo_3O_{10}$
10	$YAl_3(BO_3)_4$:Yb(0.3 мол.%)	$K_2Mo_3O_{10}$
11	$YAl_3(BO_3)_4$:Yb(2 мол.%)	$K_2Mo_3O_{10}$
12	$YAl_3(BO_3)_4$:Yb(5 мол.%)	LaB_3O_6

Раствор-расплавную кристаллизацию редкоземельно-алюминиевых боратов можно осуществить двумя способами: спонтанной кристаллизацией и кристаллизацией на затравку.

Спонтанная кристаллизация используется главным образом при поисковых работах. Этот метод достаточно прост, однако размеры и качество кристаллов, как правило, невысоки по той причине, что условия кристаллизации недостаточно контролируются. Продолжительность экспериментов относительно невелика: 2-3 суток при синтезе мелких кристаллов, пригодных для исследования физических свойств, и 2-3 недели – в случае выращивания более крупных индивидов [83] (рис. 10).

Рис. 10. Кристаллы YAB, полученные в результате спонтанной кристаллизации [83]. Размер достигает 3 мм.

Попытка избавиться от большого числа центров кристаллизации привела к созданию способа локального переохлаждения, позволяющего вызвать появление одного или нескольких кристаллических зародышей. Этот способ заключается в обдуве холодным газом небольшого участка в центре дна тигля, где и возникает кристалл-затравка. Так как объем раствора обычно

велик, то растущий кристалл слабо меняет общее пересыщение раствора. В результате кристаллизация идет практически при постоянном пересыщении.

Кристаллизация на затравку получила развитие в связи практическими потребностями в достаточно крупных и совершенных образцах, синтезировать которые другими методами не представляется возможным (рис. 11).

Разработано несколько способов затравливания. Наиболее распространенный – полное погружение кристалла-затравки в раствор-расплав. В этом случае важным фактором является пересыщение раствора вблизи кристалла. Равномерная подача вещества достигается вращением кристалла. После предварительного частичного ее растворения рост осуществляют плавным понижением температуры системы [86].

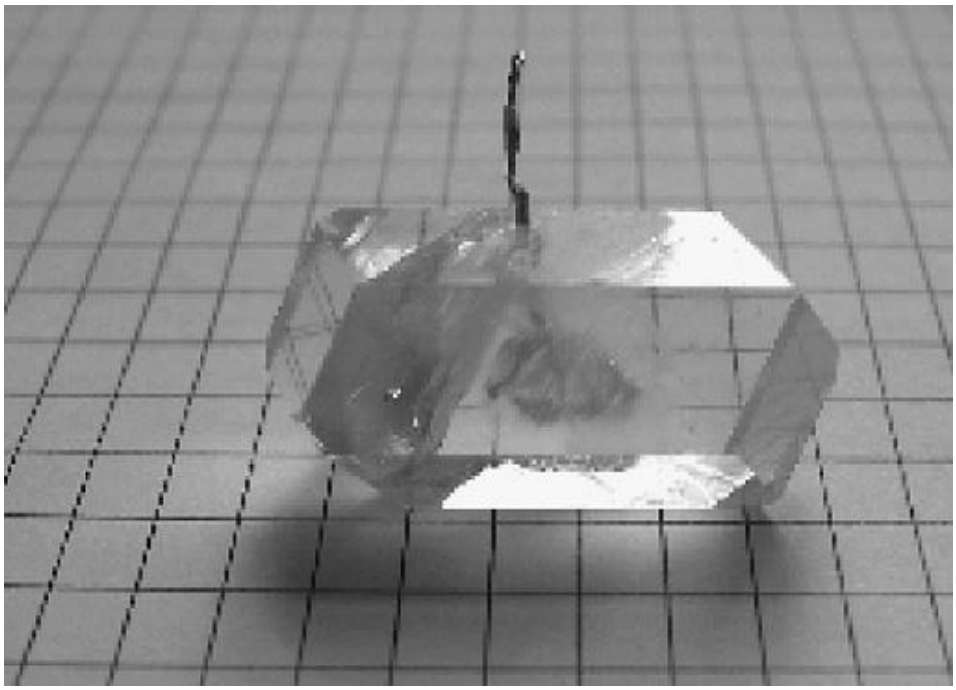


Рис. 11. Кристалл GdAB, выращенный на затравку [86]. 5-мм шкала.

Также развивается модифицированный метод Чохральского, связанный с использованием идеи вытягивания кристалла из раствора. В этом случае затравочный кристалл вводится сверху до соприкосновения с раствором, а затем нарастающий на затравку кристалл вытягивается из раствора. Этот способ требует точного поддержания температуры и скорости перемещения.

В последнее время отмечается высокий интерес к нанокристаллам полупроводниковых и диэлектрических материалов. Это связано с их перспективными свойствами, делающими выгодным их применение в оптике, в частности - в нелинейной оптике. Среди этих материалов соединения бора играют особую роль. Включение редкоземельных элементов и переходных металлов в состав кристаллов боратов улучшает оптические свойства этих материалов.

В работе [87] нанокристаллы YAB:Cr^{3+} получали из монокристаллов YAB:Cr^{3+} путем акустического дробления последних с предварительным механическим дроблением. Разделение по размеру осуществлялось с использованием метода электростатического заряда, что позволило получить отдельные нанокристаллы с размерами до 2.2 нм, которые погружались в полимерную матрицу с последующей процедурой затвердевания полученного нанокомпозита.

1.4.3 Фазообразование в системах RAB-$K_2Mo_3O_{10}$–B_2O_3–R_2O_3

Исследование фазообразования в сложных многокомпонентных боратных расплавах – весьма трудоемкая задача. В подобных системах возможно образование множества промежуточных и метастабильных фаз, поэтому традиционные методы физико–химического анализа оказываются неприемлемыми. В связи с этим для выявления областей монофазной кристаллизации редкоземельно-алюминиевых боратов применяется комплексная методика, позволяющая сравнительно быстро перейти к выращиванию кристаллов [88].

Области кристаллизации YAB определялись в пределах 1150-900°C [89]. Для удобства пятикомпонентная оксидная система Y_2O_3-Al_2O_3-B_2O_3-K_2O-MoO_3 была представлена в виде псевдочетверной $YAl_3(BO_3)_4$-($K_2Mo_3O_{10}$-Y_2O_3-B_2O_3). Исследовались два сечения с концентрациями YAB в исходной шихте 20 и 17 мас.% (рис. 12). Были исследованы составы с шагом 10 мас.% компонентов системы, а для сопредельных с областями мономинеральной кристаллизации участков – каждые 2.5-5.0 мас.%. Выбор температурного интервала и составов обусловлен, с одной стороны, частичным разложением бората и резким увеличением скорости испарения растворителя, а с другой, возможностью образования фазы $KY(MoO_4)$.

Для 20%-ного раствора-расплава установлена лишь очень узкая область мономинеральной кристаллизации (рис. 12а). Кроме того, выявлены области синтеза двух фаз: либо выделяется YAB и YBO_3, либо YAB и $Al_{18}B_4O_{33}$. Для некоторых составов устойчивы три фазы. Непригодным оказались растворители со значительным содержанием B_2O_3 и R_2O_3. В первом случае наблюдается расслаивание расплава на две жидкие фазы - молибдатную и обогащенную борным ангидридом, во втором – образуется RBO_3. С уменьшением содержания YAB до 17 мас.%, область его мономинеральной кристаллизации значительно расширяется (рис. 12б). В проведенных опытах не зафиксирована низкотемпературная фаза $KY(MoO_4)_2$. Однако анализ рентгенограмм закаленного расплава показывает, что калиево-редкоземельный молибдат является основным его компонентом. Он кристаллизуется в этой сложной системе при температурах значительно ниже насыщения раствор-расплава относительно бората [45]

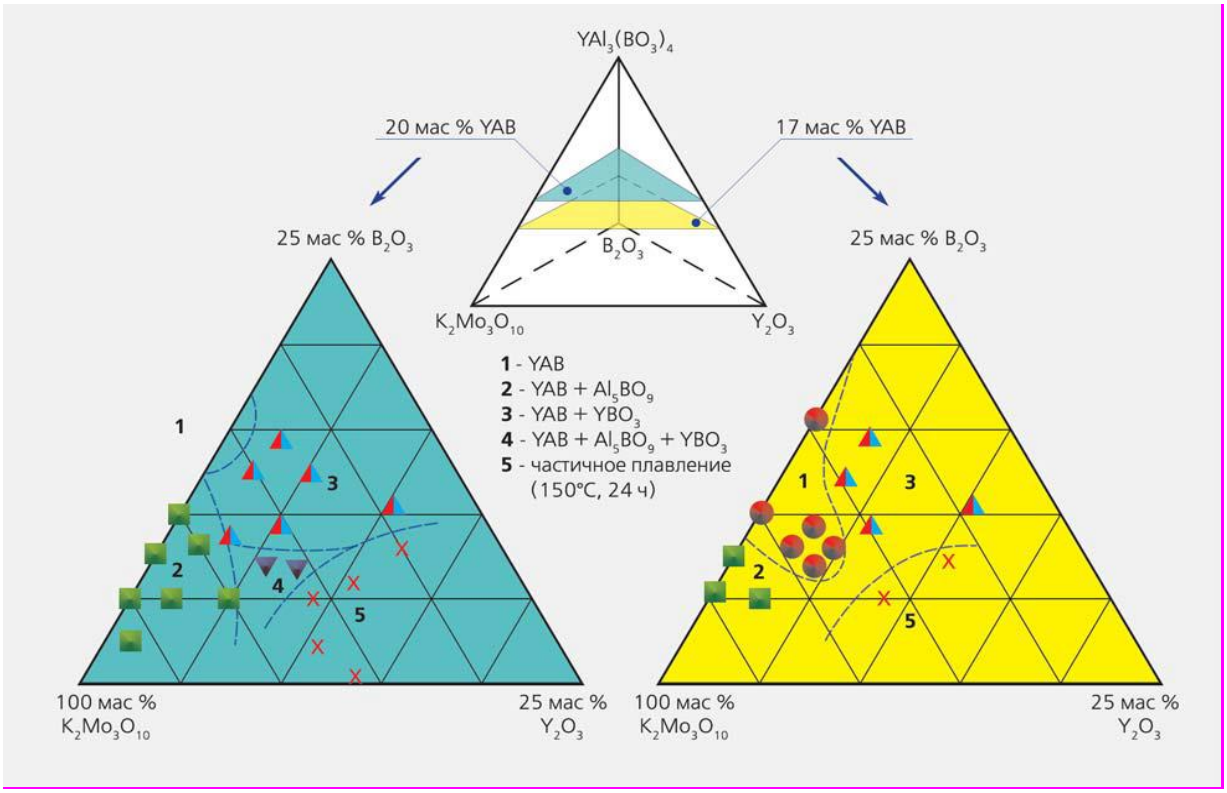


Рис. 12. Треугольные сечения, соответствующие 20 и 17 мас.% YAB в системе $YAl_3(BO_3)_4$—($K_2Mo_3O_{10}$–Y_2O_3–B_2O_3) и составы расплавов $K_2Mo_3O_{10}$–Y_2O_3–B_2O_3 для кристаллизации YAB в диапазоне 1150—900°C: (а) - с*иний треугольник* — сечение 20 мас.% YAB и (б) - *желтый треугольник* — сечение 17 мас.% YAB [44].

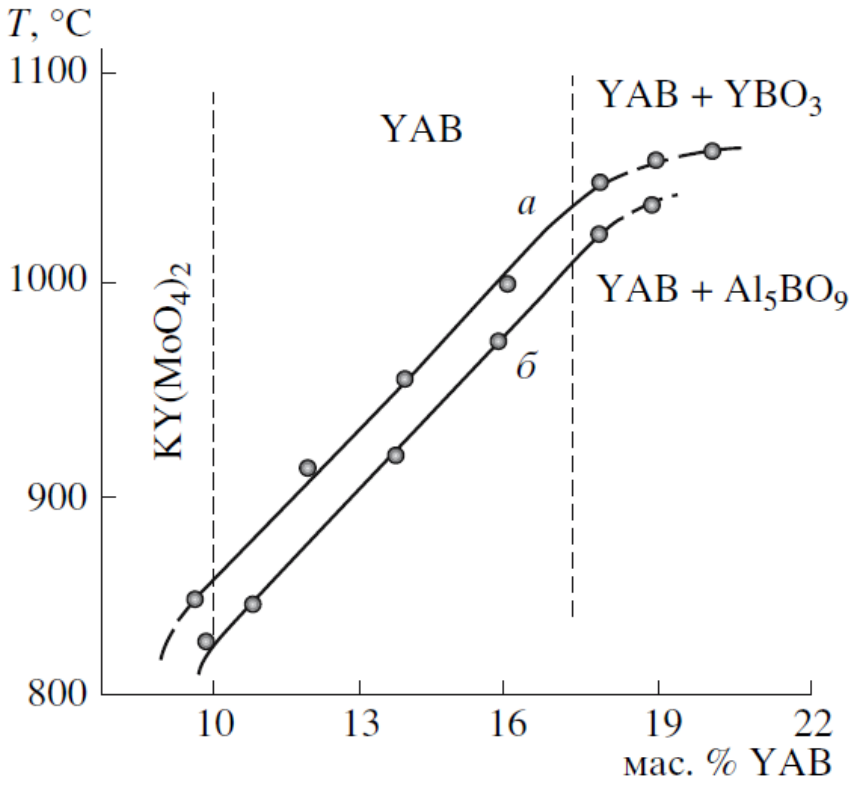


Рис. 13. Растворимость YAB в расплавах 89.5 мас. % $K_2Mo_3O_{10}$ – 10.5 мас. % B_2O_3 (*а*) и 85 мас.% $K_2Mo_3O_{10}$ – 10 мас. % B_2O_3 – 5 мас. % KF (*б*) [49].

Указанными ниже техническими приемами происходит построение диаграммы растворимости $YAl_3(BO_3)_4$. Для определения каждой точки насыщения раствора-расплава заданного состава используется наиболее надежный метод, предусматривающий контроль поверхности пробных кристаллов-затравок. Кристалл выдерживается некоторое время над расплавом для восстановления теплового режима печи, нарушаемого внесением кристаллодержателя обычно на 2-3˚С, затем погружается на 10-15 минут. Принимая во внимание эволюцию его поверхности, температура в печи несколько понижается или повышается, а после ее стабилизации (в течение 12-24 ч) в расплав вновь вводится затравка. Эта процедура повторяется до тех пор, пока после 10-часовой выдержки в нем кристалл остается неизменным [49]. Пример полученных таким образом кривых растворимости для YAB в пределах, выделенных пунктирными линиями монофазной его кристаллизации приведен на рис. 13.

Исследования условий кристаллизации $YbAl_3(BO_3)_4$ (YbAB) - второго крайнего членов твердых растворов YAB–YbAB - в системе YbAB-$K_2Mo_3O_{10}$–B_2O_3–Yb_2O_3 при его концентрации 20 мас.% и охлаждении от 1150 до 1050^{o}С в интервале составов растворителя $K_2Mo_3O_{10}$-B_2O_3, т.е. без Yb_2O_3, нерастворимых в HCl фаз не установлено [49] (рис. 14а). При избытке в расплаве окиси иттербия обнаружены довольно изометричные мелкие (1-2 мм) индивиды YbAB и ортоборат иттербия – $YbBO_3$, который образует пластинки гексагональной формы размером также 1–2 мм. В области III найден лишь $YbBO_3$, а на участке IV фиксируется хорошо диагностируемые игловидные длиной 5–6 мм кристаллы Al_5BO_9, или ортотрибората алюминия $Al_5(BO_3)O_6$ [90].

С уменьшением концентрации YbAB до 15 мас.% выделяется монофазная область его кристаллизации в интервале 1000-1100°С, которая ограничена содержанием в растворителе Yb_2O_3 от 5 до 10 мол.%, а B_2O_3 от 20 до 40 мол.% (рис. 14б). Образуются кристаллы YbAB (2–4 мм) почти изометричной формы с развитыми гранями ромбоэдра $\{10\ \bar{1}\ 1\}$ и тригональных призм $\{1\ 1\ \bar{2}\ 0\}$ $\{2\ \bar{1}\ \bar{1}\ 0\}$.

Картина фазообразования вне монофазной кристаллизации YbAB выглядит следующим образом: в области II формируется $YbBO_3$, а увеличение концентрации Yb_2O_3 до 20 мол.% в растворителе приводит к существенному повышению температуры плавления шихты. Тем не менее, даже в частично расплавленной смеси при последующем охлаждении иногда выделяются кристаллы YbAB (область III).

В пределах монофазного роста кристаллов YbAB температуры насыщения раствора–расплава иттербий–алюминиевым боратом (для его 15 мас.%) незначительно возрастают с увеличением содержания оксида иттербия в растворителе (рис. 15а). С другой стороны, они существенно повышаются при уменьшении доли B_2O_3 в растворах–расплавах без Yb_2O_3 (рис.15б).

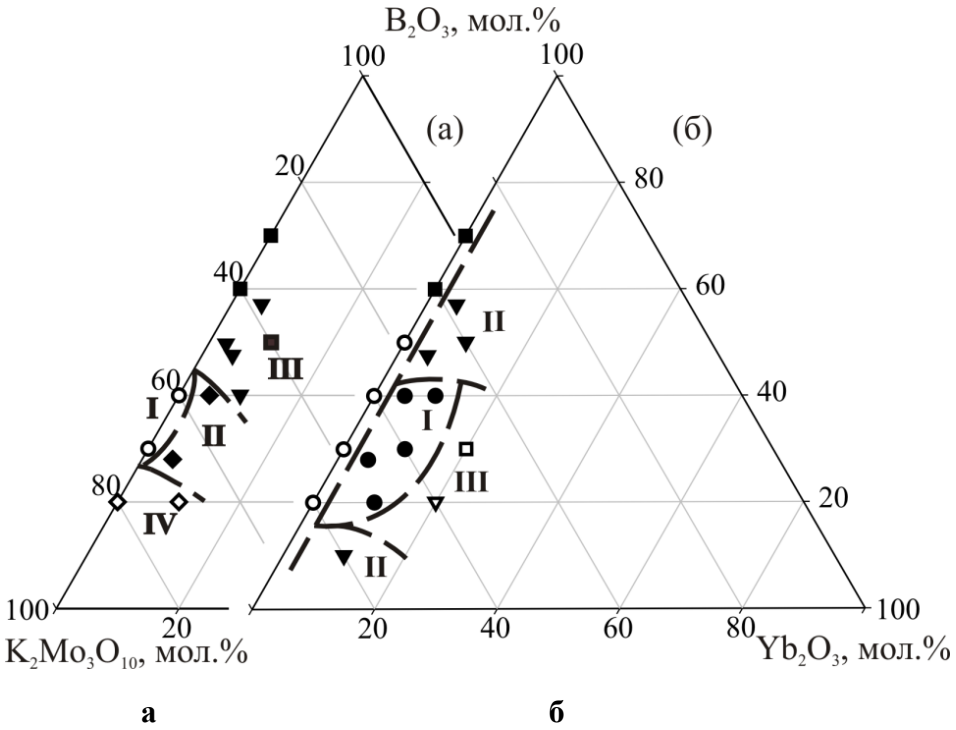
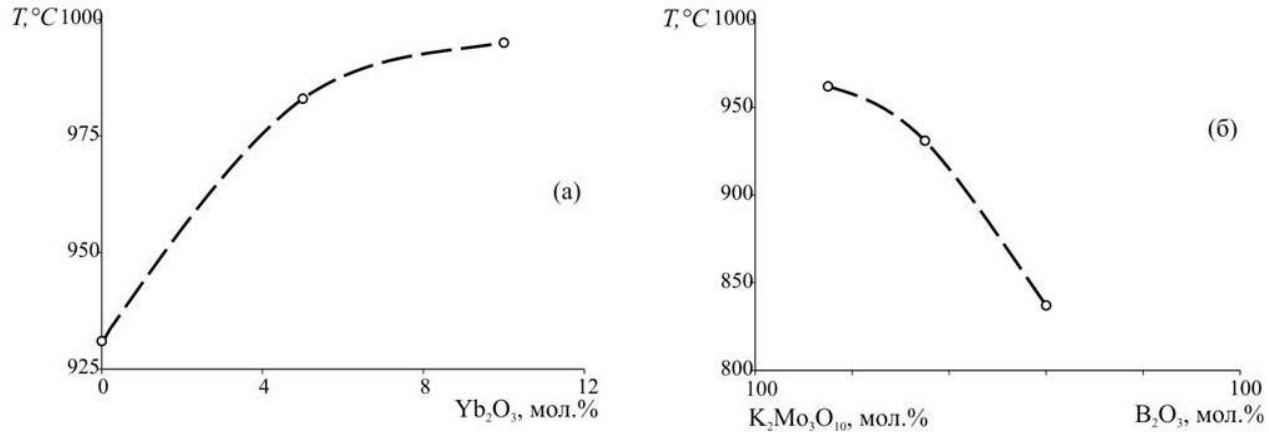


Рис. 14. Фазовые соотношения в псевдочетверной системе YbAB-$K_2Mo_3O_{10}$–B_2O_3–Yb_2O_3 в диапазоне 1150–1000°С (а - сечение для 20 мас.% YbAB; б – сечение для 15 мас.% YbAB): ● – YbAB; ○ – застеклованный расплав; ▼ – $YbBO_3$; ▽ – частичное плавление шихты; ■ – расслаивание расплава; □ – частичное плавление + YbAB; ◆ – YbAB + $YbBO_3$; ◇ – Al_5BO_9 [49].

При сравнении области монофазной кристаллизации YbAB с аналогичными данными по NdAB [91], $GdAl_3(BO_3)_4$ (GdAB) [92] и YAB [89] наблюдается их смещение к линии составов $K_2Mo_3O_{10}$–B_2O_3 с небольшим содержанием R_2O_3. Для YbAB и YAB, в рассматриваемых пределах концентраций и температур, эти области минимальны (7-10 мол.% R_2O_3), тогда как для NdAB и GdAB они ограничены примерно 20 мол.% R_2O_3. В остальном, фазовые соотношения сходны для всех рассматриваемых р.з.–алюминиевых боратов: образуются р.з. ортоборат RBO_3 и Al_5BO_9. RBO_3, как фаза обогащенная р.з. элементом, характерен для более высокотемпературной области в этой системе. Поле его кристаллизации увеличивается с возрастанием концентрации R_2O_3. Фаза Al_5BO_9 с изолированными BO_3–треугольниками в структуре появляется при небольшом содержании B_2O_3 и, как правило, формируется либо при испарении раствора–расплава, либо в результате перекристаллизации в сильно неравновесных условиях частично расплавленной шихты.

В отличие от других рассматриваемых боратов, получать кристаллы YbAB можно только в сравнительно низкотемпературных условиях, поскольку для 20%-ной концентрации (мас. %) при 1150-1050°С область монофазного роста фактически выклинивается.



а **б**

Рис. 15. Зависимость температуры насыщения раствора–расплава относительно YbAB (сечение для 15 мас.%) от концентрации Yb_2O_3 в растворителе (а) и соотношения $K_2Mo_3O_{10}$ и B_2O_3 в растворителе (б) [49].

В этом проявляется его сходство с YAl-боратом. С другой стороны, для сечения с 15 мас.% YbAB, составы расплава–растворителя для его монофазной кристаллизации практически идентичны NdAB (рис. 16).

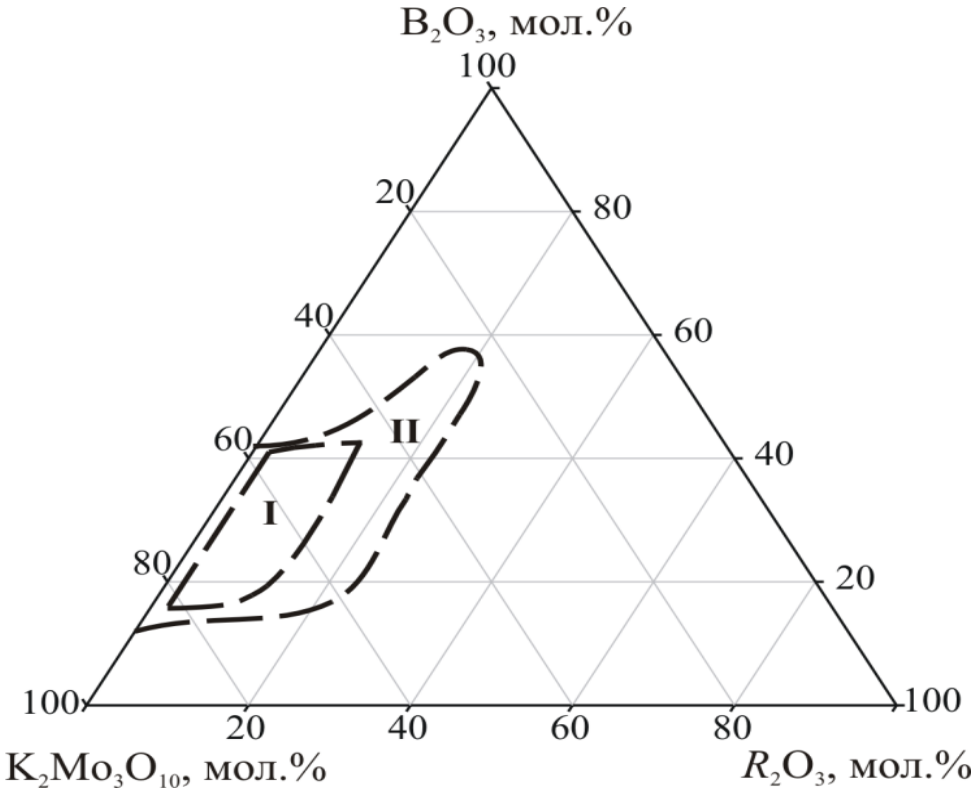


Рис. 16. Области монофазной кристаллизации (сечение для 15 мас.%): I – YbAB; II – NdAB [49].

Тем не менее, у YbAl-бората эта область значительно уже и ограничивается концентрацией Yb_2O_3 в растворителе 10 мол.%.

Таким образом, природа р.з. катиона проявляется в различной протяженности монофазных областей $RAl_3(BO_3)_4$ и в особенностях фазообразования за их пределами. В частности, даже при концентрации NdAB в растворе-расплаве менее 11 мол.%, он сменяется диметаборатом неодима $NdAl_2(B_4O_{10})O_{0.5}$ со слоистой структурой. По-видимому, с понижением температуры резко усиливается тенденция к полимеризации борокислородных радикалов в этой стеклообразующей системе, которая менее характерна для расплавов с GdAl-, YbAl- и YAl-боратами.

Растворимость YbAB для различных его концентраций в расплавах двух составов I - 55 мол.% $K_2Mo_3O_{10}$, 45 мол.% B_2O_3 и II - 55 мол.% $K_2Mo_3O_{10}$, 40 мол.% B_2O_3, 5 мол.% Yb_2O_3, как и в случае других р.з. боратов [74], уменьшается с добавлением в растворитель р.з. оксида (рис.17).

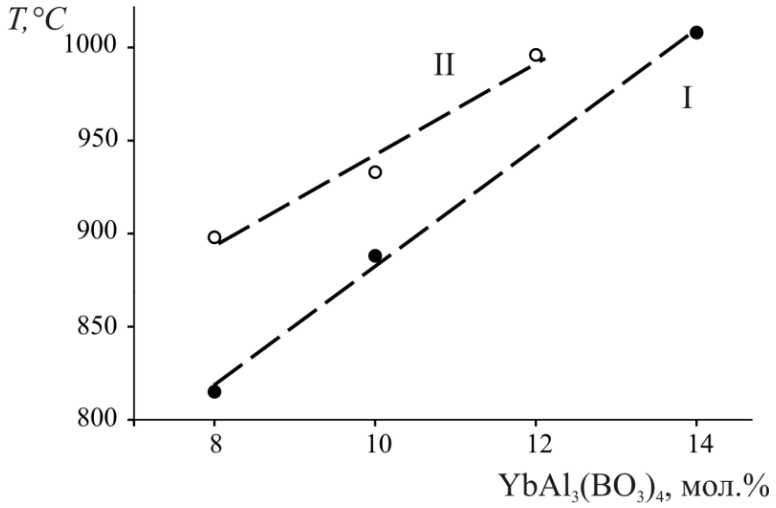
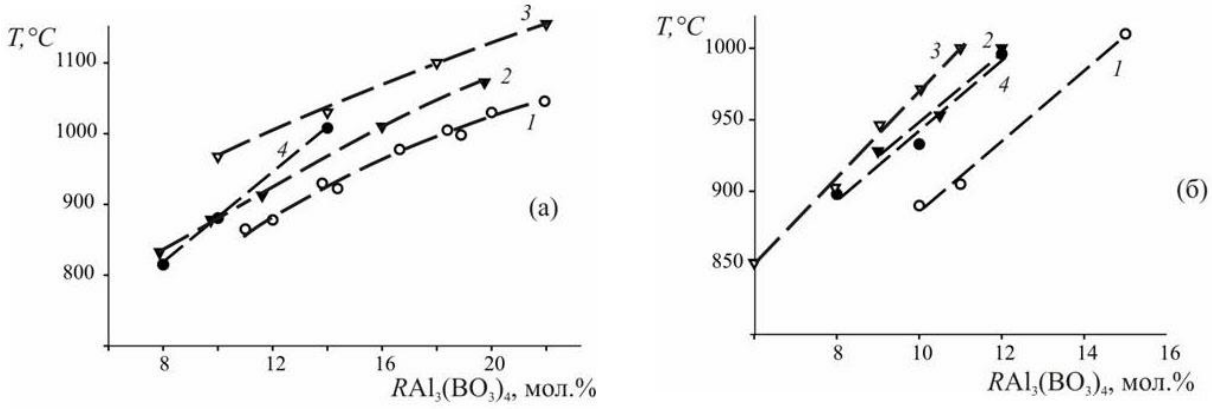


Рис. 17. Растворимость YbAB в расплавах: I – 55 мол.% $K_2Mo_3O_{10}$, 45 мол.% B_2O_3; II – 55 мол.% $K_2Mo_3O_{10}$, 40 мол.% B_2O_3, 5 мол.% Yb_2O_3 [49].

Основные различия проявляются при более высоких температурах и концентрациях боратов выше 10 мол.% (рис. 18), что выражается в резком увеличении температурного коэффициента растворимости YbAB. Полученные данные позволяют синтезировать монокристаллы YbAl бората и его твердые растворы в сравнительно низкотемпературной области [49].



а **б**

Рис. 18. Зависимость растворимости боратов $R\mathrm{Al_3(BO_3)_4}$ от температуры в расплавах I (а) и II (б): 1 – NAB; 2 – GdAB; 3 – $\mathrm{ErAl_3(BO_3)_4}$; 4 – YbAB [49].

Таким образом, при выращивании на точечных затравках кристаллов редкоземельно-алюминиевых боратов концентрация этих соединений в исходных растворах-расплавах по возможности не должна превышать 17 мас.%, поскольку для большинства из них, как и для иттриевого представителя, область монофазной кристаллизации более обширна. Температуру насыщения в каждом цикле несложно проверять “зондовым методом” с точностью до 1˚C, а пересыщение поддерживать в оптимальных пределах при охлаждении со скоростью от 0.2 до 2.5˚C/сут. Использование базовой системы на основе YAB позволяет получать оптического качества кристаллы твердых растворов $R\mathrm{Al_3(BO_3)_4}$ размером до 15 × 10 × 10 мм^3 (рис. 19) [44].

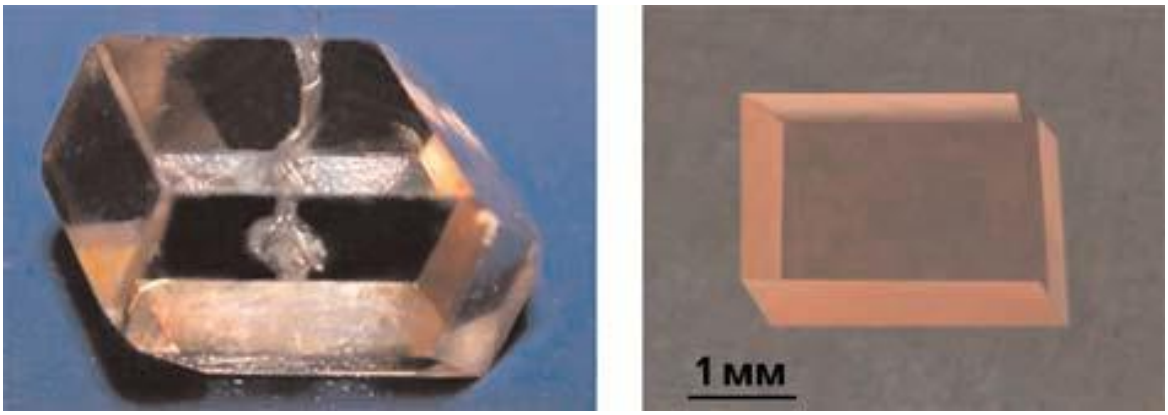
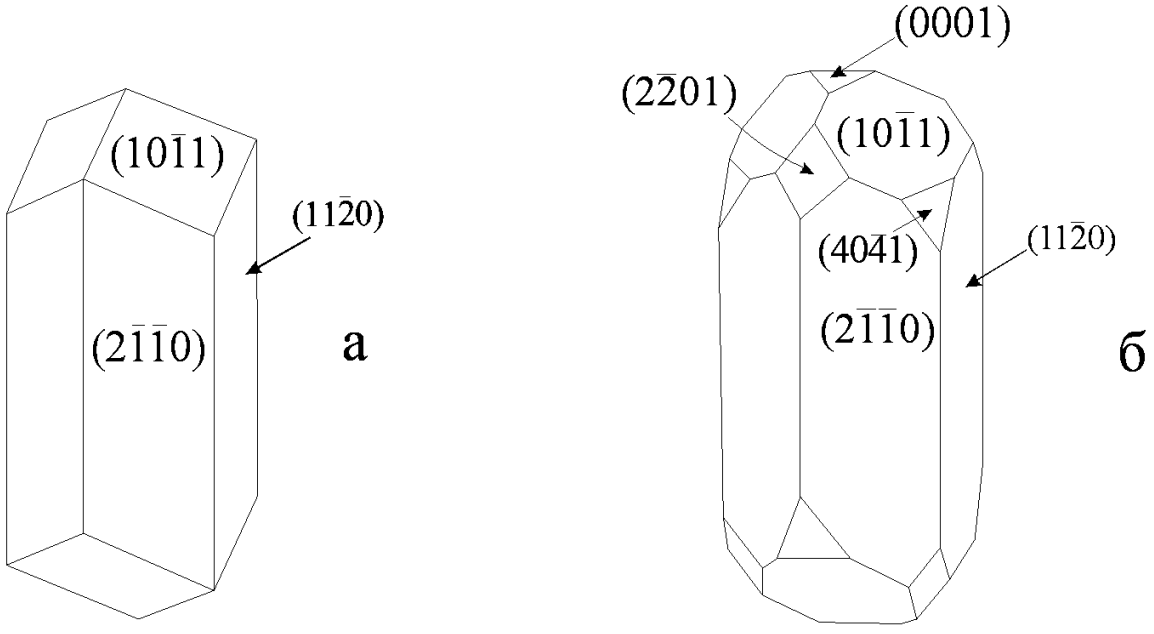


Рис. 19. Кристалл $(\mathrm{Er_{0.01}Yb_{0.11}Y_{0.88}})\mathrm{Al_3(BO_3)_4}$ размером около 4 см и изготовленный из него лазерный элемент [44].

1.4.4 Влияние условий роста на морфологию кристаллов

Внешняя форма кристаллов – это сложная функция геометрии кристаллической структуры, химического состава и условий роста. Огранка кристаллов редкоземельно-алюминиевых боратов определяется небольшим числом простых форм: (1 1 $\bar{2}$ 0), (2 $\bar{1}$ $\bar{1}$ 0), (1 0 $\bar{1}$ 1) и реже (0 0 0 1) (рис. 20). В большинстве случаев это комбинация двух форм: тупого ромбоэдра и двух тригональных призм. Они настолько стабильны, что могут служить для диагностики кристаллов. Значительно реже имеется грань пинакоида. Для мелких кристаллов боратов характерны также второстепенные, усложняющие морфологию грани. Гониометрические измерения с учетом принадлежности кристаллов к классу 32 позволили идентифицировать шесть простых форм, характеризующих огранку полученных кристаллов: две тригональные призмы – (1 1 $\bar{2}$ 0), (2 $\bar{1}$ $\bar{1}$ 0), три ромбоэдра – (1 0 $\bar{1}$ 1), (0 2 $\bar{2}$ 1), (0 2 2 1), (4 0 $\bar{4}$ 1) и пинакоид. Неидентичность призм (1 1 $\bar{2}$ 0) и (2 $\bar{1}$ $\bar{1}$ 0) подтверждается в ряде случаев и неодинаковой степенью их развития [93]. При замене одних катионов другими появляются различия в степени развития отдельных граней кристаллов $YAl_3(BO_3)_4$, полученных в весьма сходных условиях. Так, среди совершенных кристаллов этой группы двойных боратов наиболее удлинены вдоль оси *c* кристаллы $NdAl_3(BO_3)_4$, а самые изометричные $YbAl_3(BO_3)_4$ и $LuAl_3(BO_3)_4$ [95] (рис. 21). Таким образом, наблюдается монотонное изменение габитуса кристаллов внутри отдельных рядов при замене одного редкоземельного катиона другим.



а б

Рис. 20. Наиболее характерная (а) и полногранная (б) формы кристаллов $RAl_3(BO_3)_4$ [93].

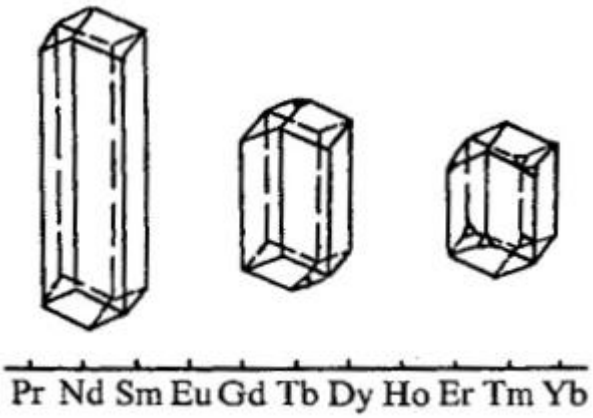


Рис. 21. Изменение габитуса кристаллов $R\mathrm{Al_3(BO_3)_4}$ с изменением *R*-катиона [93].

Наблюдаемые закономерности можно объяснить, если исходить из положения, что крупные катионы играют ведущую роль, как в формировании кристаллических структур, так и в огранке кристаллов сложного состава. Действительно, крупные редкоземельные катионы в кристаллических структурах $R\mathrm{M_3(BO_3)_4}$ служат узлами одной решетки параллельных переносов, за элементарный параллелепипед, который может быть выбран ромбоэдр с углом α, изменяющимся от 103 и 104° в различных боратах. Более мелкие *M*-катионы (Al,Fe,Ga) центрируют грани этого ромбоэдра. Отсюда следует устойчивость простой формы $\{1\ 0\ \bar{1}\ 1\}$ у кристаллов с большой разницей катионов *R* и *M*. С уменьшением разницы размеров катионов *R* и *M* «удельное содержание» крупного R-катиона в узлах решетки уменьшается; при этом должна уже возрастать значимость граней (0 0 0 1), а граней $(1\ 1\ \bar{2}\ 0)$ и $(2\ \bar{1}\ \bar{1}\ 0)$– уменьшаться [94].

Скорости роста граней во многом определяются условиями кристаллизации: составом растворителей, температурами, пересыщением и т.д. Так, установлено, что из условий кристаллизации наиболее существенно на морфологию кристаллов влияет состав кристаллизационной среды [95]. Так, при выращивании кристаллов $R\mathrm{Al_3(BO_3)_4}$ из раствора в расплаве К-тримолибдата, пинакоид, как правило, отсутствует. Имеются только грани призмы и ромбоэдра $(1\ 0\ \bar{1}\ 1)$. Часть Al^{3+} в октаэдре замещается ионами Mo^{3+}, Mo^{5+}, Mo^{6+}. Скорость роста грани $(1\ 0\ \bar{1}\ 1)$ определяется количеством примеси (Mo) в октаэдрических позициях структуры, которые центрируют грани ромбоэдрических кристаллов. Вследствие повышения поверхностной энергии граней ромбоэдра увеличиваются скорости их роста относительно высоких скоростях роста граней, формируются кристаллы удлиненного габитуса [94] (рис. 21).

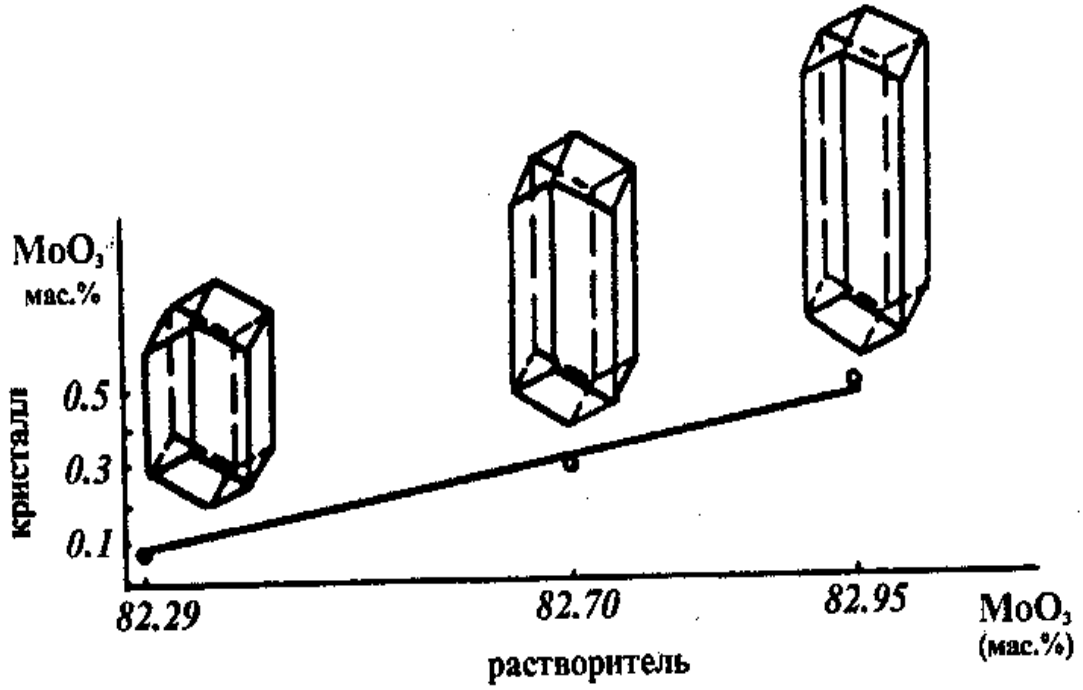
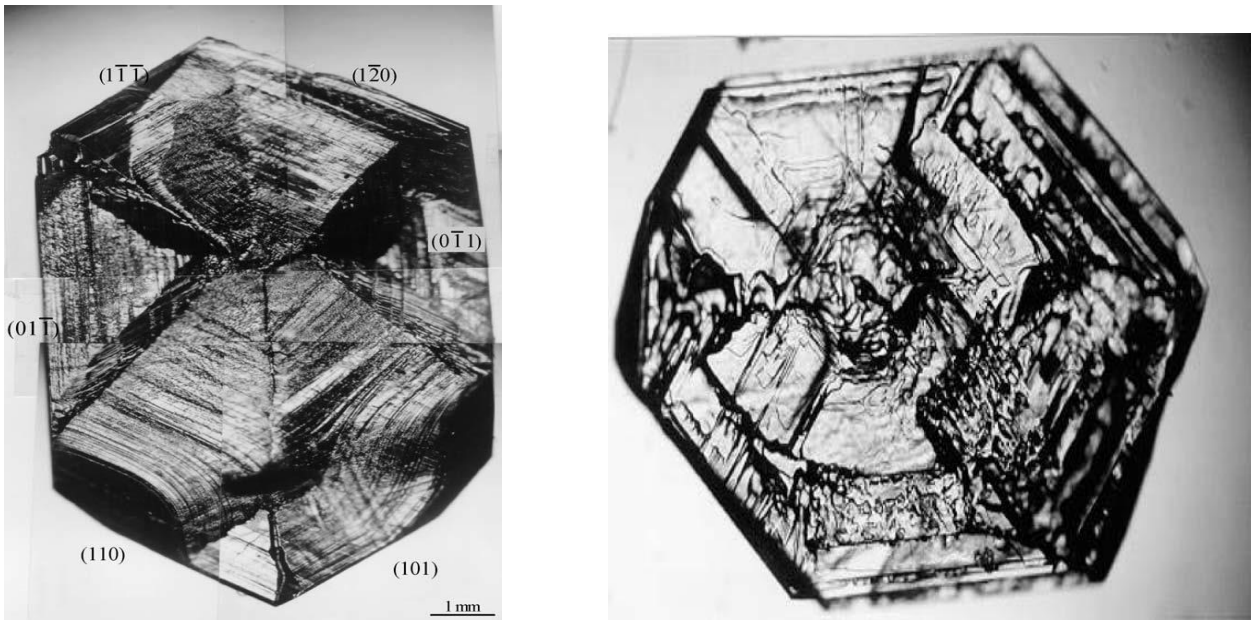


Рис. 22. Зависимость содержания молибдена в кристаллах $YAl_3(BO_3)_4$ и их габитуса от количества молибдена в растворителе [94].

С увеличением содержания B_2O_3 в растворе-расплаве усиливается тенденция борокислородных комплексов к объединению. Это приводит к полному исчезновению граней ромбоэдра на фоне хорошо развитых граней пинакоида, что связано с адсорбцией и частичным захватом борного ангидрида. В этом случае борокислородные радикалы блокируют грани (0 0 0 1) и тем самым, замедляя скорости роста, способствуют их развитию.

Таким образом, важной характеристикой условий роста кристаллов $RAl_3(BO_3)_4$ можно считать габитус и огранение кристаллов. Учитывая существование зависимости морфологии кристалла от его состава, возможно из целой серии соединений с общей формулой $RAl_3(BO_3)_4$ выбрать наиболее технологичный состав кристалла: вдоль кристаллографического направления с нужными нам свойствами, где скорость роста должна быть максимальной [93].

Влияние условий роста кристаллов $YAl_3(BO_3)_4$ на морфологию исследовались также в работе [96]. Были выращены кристаллы YAB, легированные ионами Dy^{3+}, Er^{3+} и солегированные Er^{3+} и Yb^{3+}, давшие в итоге две основные формы: с развитой гранью {1 0 1} по сравнению с {2 $\bar{1}$ 0}, и, наоборот – с развитой гранью {2 $\bar{1}$ 0} по сравнению с {1 0 1}. Было показано, что, хотя все кристаллизационные процессы начинались с развития одной формы, изменение скорости роста приводит к появлению двух типов окончательной формы кристаллов (рис. 23).



а **б**

Рис. 23. Кристалл $YAl_3(BO_3)_4$ а) с развитой гранью {1 0 1} по сравнению с {2 $\bar{1}$ 0} б) с развитой гранью {2 $\bar{1}$ 0} по сравнению с {1 0 1} [96].

В работе [34] было показано, что форма кристаллов зависит от содержания редкоземельного компонента в расплаве. Так, кристаллы (Er,Yb):GdAB, выращенные в системе $Er:(Yb,Gd)Al_3(BO_3)_4$-$K_2Mo_3O_{10}$-B_2O_3, имели удлиненный габитус, в то время как кристаллы, которые были получены с использованием растворителя с некоторым избытком $(Gd,Er,Yb)_2O_3$, были более изометричны (рис. 24). Далее, эти кристаллы использовались в качестве затравок. В результате были получены монокристаллы размерами 20x10x10 мм, различие в облике которых также показано на рис. 18.

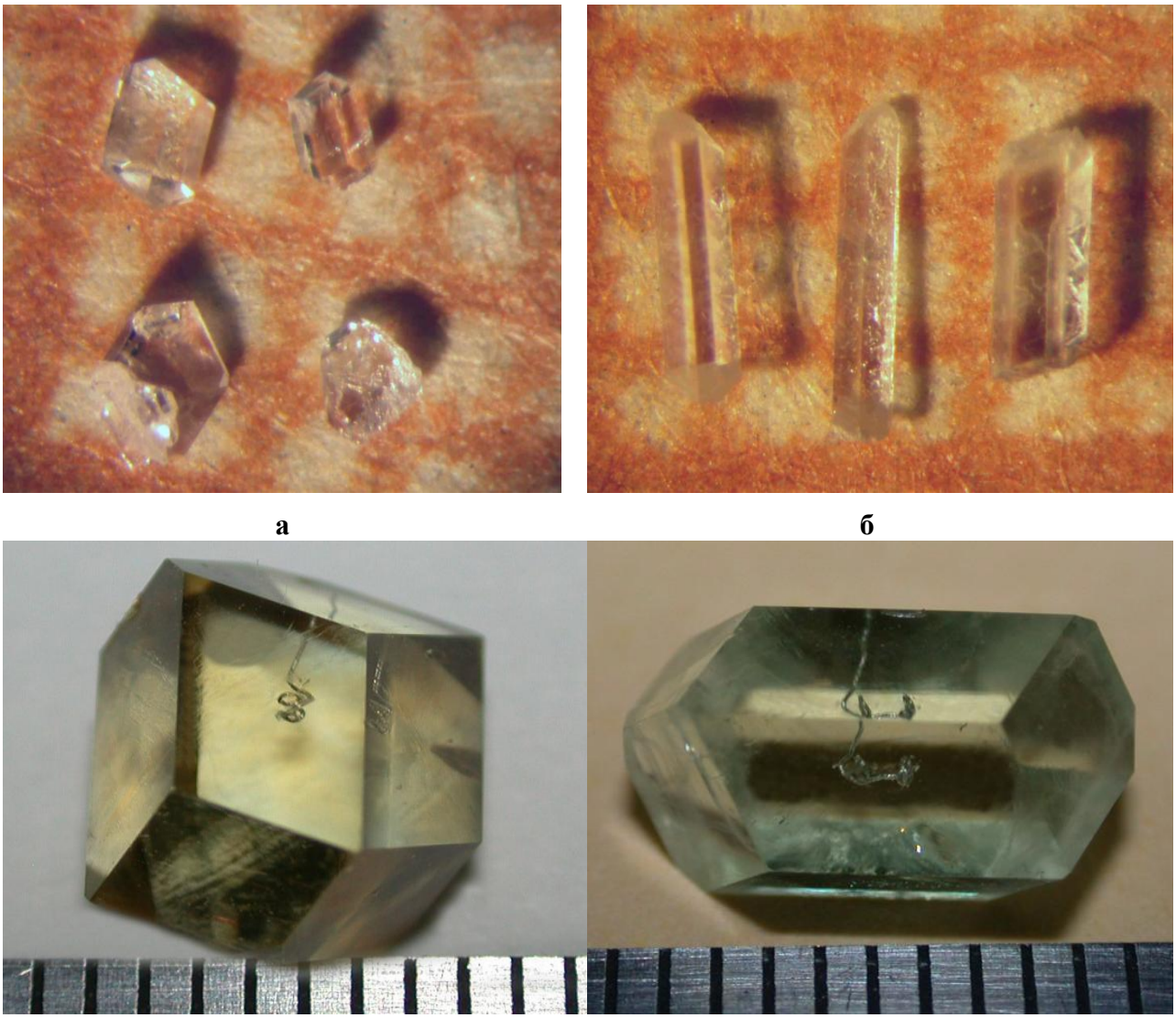


Рис. 24. Монокристаллы (Er,Yb):GdAB, полученные спонтанным способом в системе $K_2Mo_3O_{10}$-B_2O_3 (А) и $K_2Mo_3O_{10}$-B_2O_3- $(Gd,Yb)_2O_3$ (Б) и монокристаллы, выращенные при их использовании в качестве затравок [34].

ГЛАВА 2. ТЕХНИКА И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

2.1 Кристаллизационное оборудование и сопутствующая оснастка

Для исследования фазообразования и выращивания монокристаллов использовались сконструированные коллективом лаборатории роста кристаллов печи с вертикальным трубчатым нагревателем мощностью от 0.5 до 3 квт (рис. 25). Нагрев происходит с помощью электрического сопротивления (омический). Спиралевидный нагревательный элемент, изготовленный из проволоки ЭИ626-Х27Ю5Т (жаропрочный четырехкомпонентный сплав с железом, хромом, алюминием и титаном) диаметром до 1.6 мм, крепился на алундовых трубах путем простой или бифилярной намотки. Шаг спирали изменялся к концам трубы, что частично компенсирует отвод тепла от торцевой части печи и тем самым обеспечивает меньший температурный градиент в рабочей зоне. В качестве термоизоляционного материала использовались оксид алюминия и шамотный кирпич. Максимально допустимая температура в рабочей зоне печи при длительной эксплуатации - около 1250^{o}C. Перед началом работы производилась градуировка печи в заданном температурном диапазоне для выяснения распределения температуры в кристаллизационной камере, которая во время градуировки нацело заполнялась шамотом. По окончании градуирования строилась схема изменения температуры по высоте печи, что при постановке опыта позволяло выбрать оптимальные условия роста.

Рис. 25. Печь для раствор-расплавных экспериментов.

Управление тепловым режимом осуществлялось с помощью терморегуляторов РИФ-101 или ПРОТЕРМ-100 с точностью регулирования ±0.1°С, обеспечивающих поддержание температуры в рабочей камере печи в течение длительного времени (до нескольких месяцев) в пределах ±0.1°С. Схема кристаллизационной установки приведена на рисунке 26.

Температура измерялась как в рабочих камерах печей, так и непосредственно у поверхности нагревателей. Непрерывная ее регистрация производилась с помощью цифровых вольтметров В7-34 или В7-78 в комплекте с PtRh/Pt-термопарами. "Холодные" спаи термопар термостатировались или же температура на них контролировалась и автоматически учитывалась при измерении. Колебания температур в этих термостатах не превышали 0.02 К.

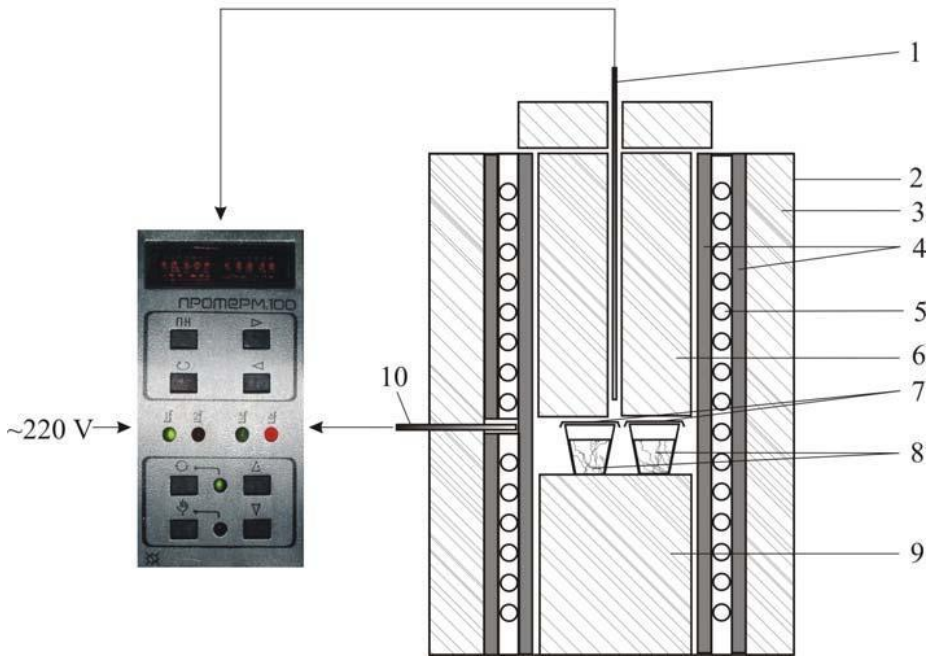


Рис. 26. Блок-схема оборудования для экспериментов по спонтанной кристаллизации.

1- контрольная термопара;
2- корпус печи;
3- теплоизоляция;
4- керамическая труба;
5- спиральный нагреватель;
6- извлекаемая теплоизоляция из шамотного кирпича;
7- крышки тиглей;
8- тигли;
9- подставка из шамотного кирпича;
10- регулирующая термопара.

Для синтеза стеклокристаллических композитов использовалась высокотемпературная муфельная печь ПТК-1.4-40 с карбидокремниевым нагревателем мощностью 2.5. кВт и максимальной рабочей температурой 1370^{o}C (рис. 27). Для оперативного извлечения расплава и его дальнейшей закалки использовался специально изготовленный лоток из керамики, а также платиновая пластина.

Рис. 27. Высокотемпературная муфельная печь, используемая для экспериментов по синтезу стеклокристаллических композитов.

При выборе материала тигля учитывались, в первую очередь, физико-химические свойства среды, а также атмосфера кристаллизации. в связи с чем предъявлялись следующие требования: материал должен выдерживать высокие температуры (до 1400^{o}C), быть химически инертным, устойчивым к воздействию агрессивных сред. Этим условиям удовлетворяет платина и некоторые тугоплавкие оксиды, которые выдерживают температуры до 1750^{o}C, устойчиво себя ведут в нейтральных и окислительных средах.

При работе с редкоземельно-алюминиевыми боратами применялись платиновые контейнеры. Спонтанная кристаллизация осуществлялась в тиглях емкостью 15 мл, закрываемых крышками на время опыта. Для выращивания монокристаллов на затравках использовались тигли объема до 150 мл. При работе с такими объемами расплава шихта, как правило, поэтапно наплавлялась в тигель в течение нескольких циклов до его заполнения. В большинстве случаев кристаллизация проводилась в «открытых» печах, т.е. в воздушной атмосфере.

2.2 Методика ростовых экспериментов

2.2.1 Исходные вещества

Исходными веществами для выращивания монокристаллов и синтеза стеклокристаллических композитов на основе $YAl_3(BO_3)_4$, $GdAl_3(BO_3)_4$ и $LuAl_3(BO_3)_4$ служили оксиды Y_2O_3, Gd_2O_3, Lu_2O_3, Er_2O_3, Yb_2O_3, Al_2O_3, а также H_3BO_3, H_2MoO_4 и K_2MoO_4. Степень очистки реактивов приведена в таблице 7.

Таблица 7. Квалификация используемых реактивов

Реактив	**Квалификация**
Y_2O_3	99.994%
Gd_2O_3	ч
Lu_2O_3	ч
Yb_2O_3	ч
Er_2O_3	ч
Al_2O_3	чда
B_2O_3	хч
H_2MoO_4	чда
K_2MoO_4 x $10H_2O$	хч

В качестве основного компонента растворителя использовался тримолибдат калия $K_2Mo_3O_{10}$, который синтезировался согласно реакции:

$K_2Mo_3O_{10} = K_2MoO_4 + 2MoO_3$

K_2MoO_4, в свою очередь получали прокаливанием K_2MoO_4-$10H_2O$ в Pt чашке при температуре 500°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 прокаливания масса навески не изменялась. Для приготовления 100 г. $K_2Mo_3O_{10}$ необходимо: 45.25 г. K_2MoO_3 и 54.75 г. MoO_3.

Остальные компоненты растворителя непосредственно перед приготовлением навесок прокаливались в течение суток при температурах, на 100-200°C ниже их точек плавления. Наиболее тугоплавкие соединения - при 900-1000°C. Все компоненты тщательно перемешивались, после чего наплавлялись в платиновый тигель. Борный ангидрид в начале опыта плавился отдельно до состояния прозрачного стекла с целью предотвращения возможного «выброса» шихты из-за его способности активно поглощать воду, что затрудняет приготовление расплава точного состава.

Растворитель Li_2WO_4 был синтезирован в результате реакции:

$Li_2CO_3 + WO_3 = Li_2WO_4 + CO_2$

2.2.2 Основные методические приемы получения монокристаллов

Для выращивания новых монокристаллов использовался методологический подход, предусматривающий 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. Исследование фазообразования и выявление областей монофазной кристаллизации является важным этапом, предшествующим выращиванию монокристаллов и синтезу стеклокристаллических композитов, поскольку сопутствующие фазы зачастую являются центрами кристаллизации и в виде включений захватываются синтезируемыми кристаллами. Поэтому оптимизация условий выращивания монокристаллов возможна только на базе прецизионных исследований температурной зависимости растворимости, зависимости скоростей роста кристаллов от пересыщения, температуры, состава раствора-расплава и т.д. Для понимания механизма кристаллизации важно также располагать информацией о структурных особенностях кристаллизационной среды.

2.2.3 Спонтанная кристаллизация

Анализ данных по основным параметрам спонтанной кристаллизации показывает, что весь ростовой цикл сводится к трем этапам работы [93]:

1. Приготовление шихты
2. Плавление шихты, гомогенизация расплава
3. Охлаждение системы

Для развития равновесных форм кристалла необходимо преодоление величины критического пересыщения. Спонтанное зарождение тем вероятнее, чем выше пересыщение среды.

Все эксперименты по спонтанной кристаллизации проводились в платиновых тиглях емкостью 15 мл, на время эксперимента закрываемых крышками.

Не первых этапах работы соотношение борат/растворитель в опытах по выращиванию монокристаллов LuAB выбиралось с учетом областей монофазной кристаллизации редкоземельно-алюминиевых боратов в системах $RAl_3(BO_3)_4$-$K_2Mo_3O_{10}$-R_2O_3-B_2O_3 [49].

Взвешенные реактивы вначале прокаливались при температурах ниже их температур плавления, затем перемешивались и вместе с растворителем помещались в платиновый тигель. В связи со способностью борного ангидрида активно поглощать воду, в результате чего становится затруднительным определение состава расплава, во всех случаях этот компонент наплавлялся отдельно до состояния прозрачного стекла.

В опытах по спонтанной кристаллизации LuAB тигель с шихтой помещался в предварительно проградуированную печь, где в течение 24 часов выдерживался при температуре 1120 - 1140°С до полной гомогенизации расплава. Устанавливался тигель таким образом, чтобы температура дна тигля была на 2-3°С выше температуры у поверхности расплава. Затем печь охлаждалась до 900°С со скоростью 0.5 - 2°С/ч, и далее до 300°С по 10 °/ч. По завершении эксперимента тигель извлекался из печи, а полученные монокристаллы освобождались от вмещающей их массы путем кипячения в растворе соляной кислоты.

Выращивались как беспримесные кристаллы LuAB, так и кристаллы с примесями Er и Yb.

2.2.4 Выращивание кристаллов на затравках

Опыты по спонтанной кристаллизации и по определению температуры растворимости кристаллов в калиевом тримолибдате служили основой для выбора оптимального температурно-концентрационного режима при выращивании кристаллов LuAB на затравках. Оптимальная скорость охлаждения расплава, при которой кристалл остается достаточно совершенным, составляет 0.08-0.1°/ч.

Исходным материалом для выращивания кристаллов LuAB на затравки служила смесь Lu_2O_3-B_2O_3-Al_2O_3 и растворитель на основе $K_2Mo_3O_{10}$. Выращивание велось в платиновом тигле объемом 150 мл. Для увеличения коэффициента заполнения тщательно перемешанная шихта предварительно наплавлялась в тигель.

Приготовление шихты при выращивании монокристаллов на затравках производилось аналогично опытам по спонтанной кристаллизации. Тигель с шихтой помещался в печь таким образом, чтобы в ходе эксперимента донная область была горячее поверхности расплава на 2-3°С (что позволяет исключить формирование на дне тигля «паразитных» фаз), закрывался кварцевой крышкой с трубкой типа перевернутой воронки для введения затравки и подвергался нагреву (рис. 28). По достижении температуры, превышающей на 30-50°С ожидаемую точку насыщения, шихта выдерживалась около 48 часов с целью гомогенизации раствора-расплава (рис. 28а). После восстановления теплового режима печи, нарушенного на 2-3°С внесением кристаллодержателя, кристалл погружался в раствор-расплав на 10–15 минут (рис. 28б,в). Температура поэтапно вводимой затравки была не ниже температуры поверхности расплава, в связи с чем дополнительные центры кристаллизации не появлялись.

Уточнение температур насыщения бората осуществлялось с помощью «зондового» метода и контроля поверхности пробных кристаллов-затравок, поскольку микрорельеф граней более чувствителен к состоянию раствора-расплава, чем изменение массы пробного кристалла: у растущей затравки грани приобретают стеклянный блеск, а при увеличении на них можно наблюдать макроступени роста; у растворяющегося кристалла поверхность становится матовой.

В случае значительного недосыщения вершины и ребра притупляются, и очертания кристалла становятся округлыми. С учетом изменения поверхности кристалла температура в печи понижалась или повышалась, а после ее стабилизации (около 12-24 часов) в расплав повторно вводилась затравка. Процедура повторялась до тех пор, пока расплав не становился насыщенным и после 10-часовой выдержки в нем кристалл оставался неизменным. Таким образом, путем последовательных приближений определялась температура насыщения раствора-расплава с точностью ± 2-3 ^{o}C.

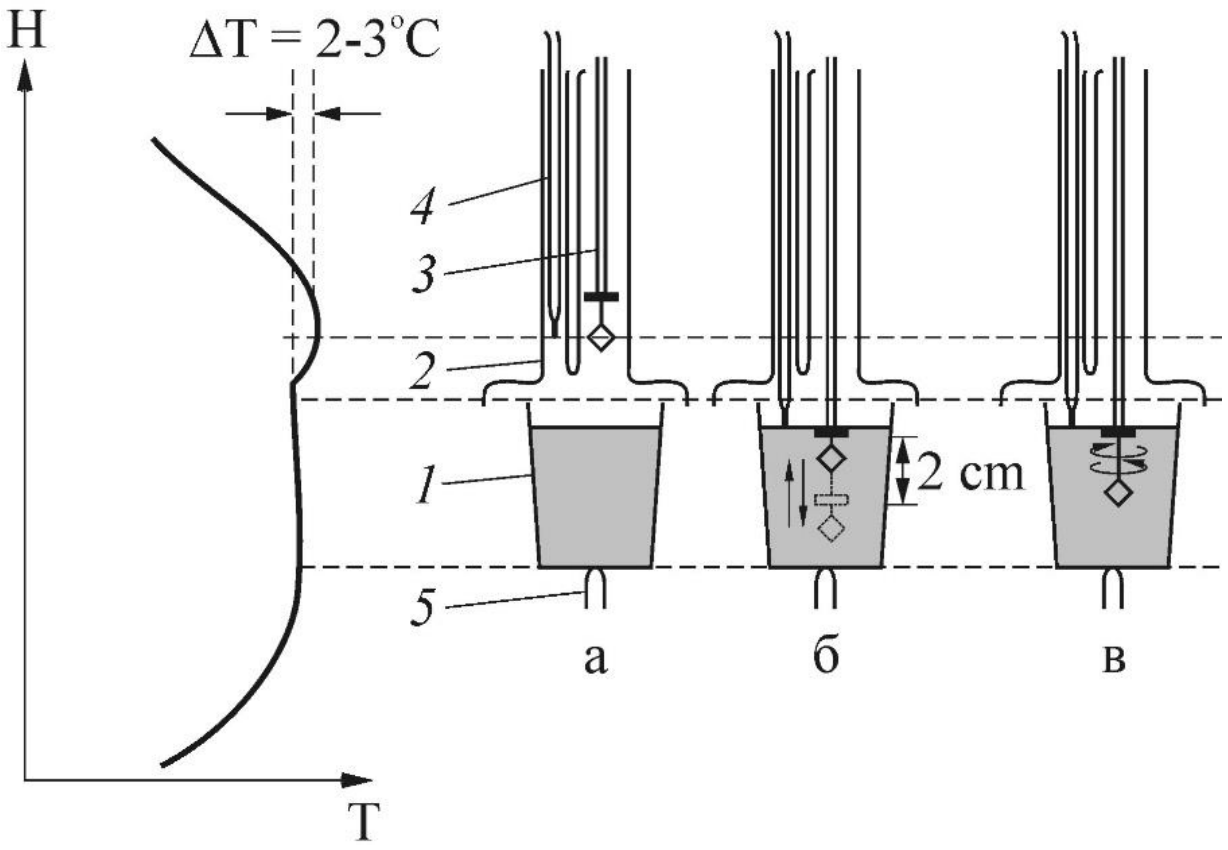


Рис. 28. Схема экспериментов по уточнению растворимости и выращиванию кристаллов LuAB: а – нагрев, б,в – кристаллизация. (*1* - Pt-тигель, *2* – кварцевая крышка с трубками для кристаллодержателя и контрольной термопары, *3* – кристаллодержатель с затравкой, *4,5* – PtRh/Pt- термопары).

Также принималось во внимание, что, ввиду значительных размеров тигля, при помещении его внутрь кристаллизационной камеры распределение температур, особенно по высоте печи, нарушалось и могло значительно отличаться от установленного при градуировке, что создавало трудности с точностью контроля температуры расплава. Осложняет проблему также невозможность введения термопары непосредственно в зону расположения тигля по причине агрессивности паров расплава, а также особенностей конструкции данной установки, поэтому термопара устанавливалась над кварцевой крышкой, закрывающей расплав. Таким

образом, температура в тигле определялась с поправкой на распределение температурного поля. По указанным выше причинам реальная и расчетная температуры расплава могли отличаться друг от друга на несколько градусов. В случае повышенной температуры это приводит к растворению затравочного кристалла, а при пониженной провоцирует его ускоренный рост и, в результате, образование различных дефектов в кристалле.

После уточнения температуры насыщения готовилась затравка, используемая для выращивания. Из массы кристаллов LuAB, полученных при спонтанной кристаллизации, отбирался наиболее бездефектный кристалл с гладкими гранями и с минимальными размерами, при которых его можно зафиксировать на платиновой проволоке (рис. 29).

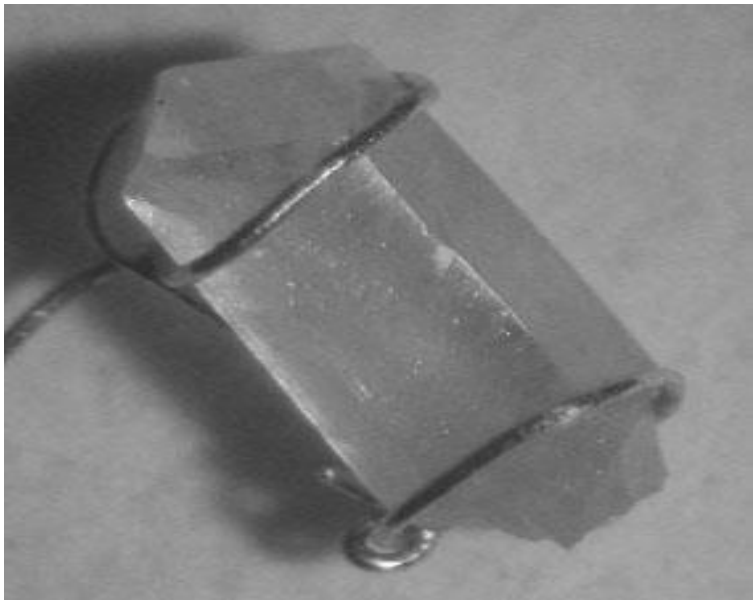


Рис. 29. Затравочный кристалл размером около 3мм для определения температуры насыщения раствора-расплава, зафиксированый на платиновой проволоке диаметром 0.1 – 0.15 мм.

В печи устанавливалась температура, превышающая температуру насыщения на 2-3^{o}C. Для выращивания кристалла в верхнюю зону печи, перегретую на 3-4^{o}C по сравнению с зеркалом раствора-расплава (около 1 см над ним), через кварцевую трубку-воронку погружался затравочный кристалл размером до 2 мм. Кристаллодержатель представлял собой керамическую трубку длиной около 50 см с протянутой внутри платиновой проволокой толщиной 1мм. Керамическая часть кристаллодержателя, придающая его конструкции механическую прочность, не погружалась в расплав из-за опасности загрязнения расплава продуктами разложения керамики, т.е. с расплавом контактировала лишь проволока. Введение кристаллодержателя нарушает тепловой баланс печи, обычно на 2-3°C, в связи с чем требовалось порядка 10-15 минут для его восстановления, после чего кристалл опускался в раствор-расплав на глубину 15-20 мм. Положительный температурный градиент по высоте тигля при этом составлял около 0.3°C/см.

Процесс выращивания длился 30-40 суток (рис. 30). В ходе эксперимента скорость охлаждения увеличивалась с 0.08°C/ч до 0.12°C/ч в интервале 50-60°C, согласно экспериментальным данным по растворимости и кинетике кристаллизации. Полученные кристаллы достигали размера более 1 см.

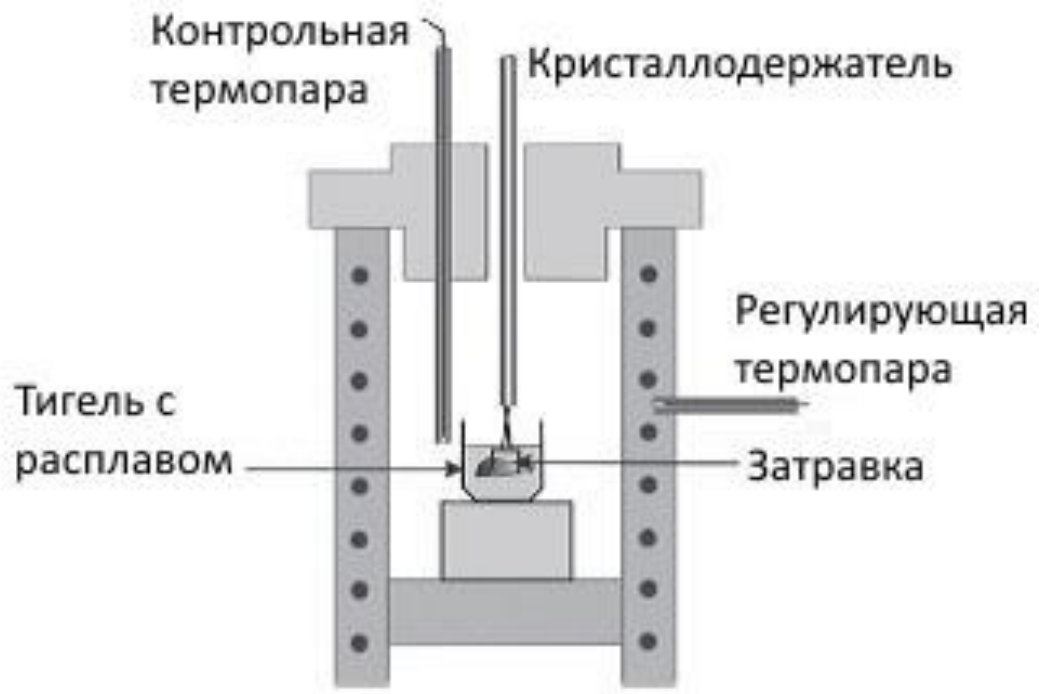


Рис. 30. Схема кристаллизационной установки для выращивания монокристаллов (Er,Yb)LuAB.

2.2.5 Синтез стеклокристаллических композитов

Методика синтеза стеклокристаллических композитов на сегодняшний день недостаточно изучена, поэтому были опробованы разнообразные варианты по их получению.

Шихта из оксидов соответствующих элементов готовилась в стехиометричных пропорциях. Далее смесь наплавлялась в Pt чашку специальной формы емкостью 10 мл. Платиновая чашка с наплавленной шихтой устанавливалась в высокотемпературную печь (рис. 31), где нагревалась и выдерживалась в течение нескольких часов до полной гомогенизации расплава.

Для исключения реакции и загрязнений от стали при закаливании использовалась платиновая фольга, на которую и выливался расплав (рис. 32).

Часть стеклокристаллических композитов была синтезирована со 100% избытком борного ангидрида в составе исходной шихты.

Также была проведена серия опытов с предварительным получением заданного состава методом твердофазного синтеза и дальнейшим его «застекловыванием» путем добавления в полученную шихту борного ангидрида и закалки высокотемпературного расплава.

Из смеси оксидов соответствующих элементов изготавливались таблетки диаметром 8 мм (определялось возможностями пресс-формы) при усилии на прессе до 4 т/см^2. Полученные таблетки выдерживались некоторое время в печи при температуре 1100°С, перетирались, снова прессовались и повторно подвергались высокотемпературному прокаливанию. Промежуточное перетирание гарантирует наиболее полное прохождение твердофазной реакции. Далее к таблеткам добавлялся стеклообразующий компонент - B_2O_3.

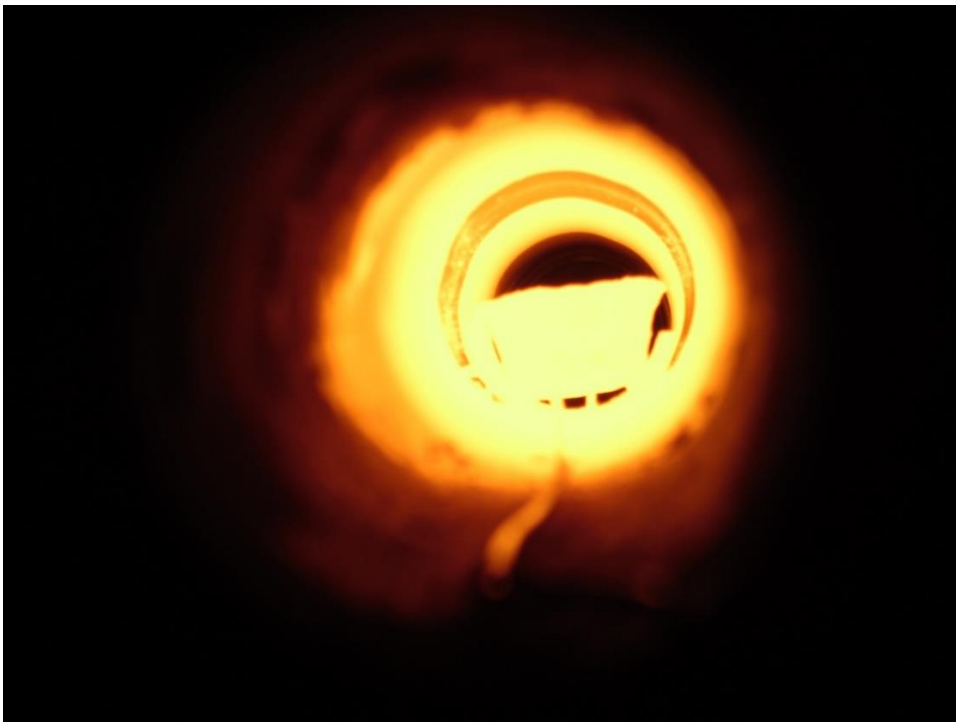


Рис. 31. Процесс плавления боратного стекла: платиновая чашка установлена на специальную керамическую платформу.

Рис. 32. Процесс закалки расплава.

2.3 Методы изучения состава, структуры и свойств

2.3.1 Рентгенофазовый анализ

Суть метода заключается в идентификации кристаллических фаз на основе присущих им значений межплоскостных расстояний *d*(*hkl*) и соответствующих интенсивностей линий *I*(*hkl*) рентгеновского спектра.

Для исследования полученных образцов использовался порошковый метод, имеющий ряд преимуществ:

- для анализа требуется небольшое количество вещества
- отсутствует необходимость ориентировки монокристаллов соединения
- относительная простота необходимых расчетных операций
- возможность различать модификации и изомеры одного и того же химического соединения.

Исследования порошковым методом выращенных монокристаллов LuAB, а также синтезированных стеклокристаллических композитов на основе YAB, GdAB и LuAB проводились на порошковом дифрактометре ДРОН-УМ 1 (CoKα-излучение, $\lambda(K_\alpha) = 1.7889$Å, Fe-фильтр, шаг 0.05, экспозиция 2 сек.) в непрерывном режиме в интервале углов 2Ѳ. Интерпретация полученных результатов осуществлялась с помощью базы данных ICSD.

Параметры элементарных ячеек выращенных кристаллов LuAB измерялись с помощью монокристального дифрактометра XCaliburS CCD (MoKα-излучение, длина волны 0.71073 Å, CCD-детектор).

Рентгенофазовый анализ позволяет:

- определять состояния твердого тела (кристаллическое, аморфное, аморфное с кристаллическими включениями)
- определять параметры элементарной ячейки неизвестного вещества
- производить структурный анализ несложных структур - определять координаты атомов в элементарной ячейке
- исследовать фазовые переходы
- исследовать фазовый состав вещества (выполнять качественный и количественный анализы)

2.3.2 ИК спектроскопия

В основе этого метода лежит такое физическое явление, как инфракрасное излучение.

В отличие от рентгенофазового анализа, выявляющего усредненную структуру кристалла, метод инфракрасной спектроскопии, чувствительный к ближнему порядку расположения атомов в структуре, полезен при изучении тонких особенностей реальной структуры кристаллов. С его помощью изучают колебания сложных анионов в структуре кристалла, к которым, в частности, относится BO_3^{3-}. Силы связи внутри таких анионов значительно превосходят силы связи их с катионной подрешеткой.

Метод инфракрасной спектроскопии дает возможность получить сведения об относительных положениях молекул в течение очень коротких промежутков времени, а также оценить характер связи между ними посредством изучения спектров поглощения и отражения электромагнитного излучения в инфракрасной области. т.е. в диапазоне длин волн от 10^{-6} до 10^{-3} м. В координатах “интенсивность поглощенного излучения” – “длина волны (волновое число)” инфракрасный спектр представляет собой сложную кривую с большим числом максимумов и минимумов.

Полосы поглощения появляются в результате переходов между колебательными уровнями основного электронного состояния изучаемой системы. Спектральные характеристики (положения максимумов полос, их полуширина, интенсивность) индивидуальной молекулы зависят от масс составляющих ее атомов, геометрии строения, особенностей межатомных сил, распределения заряда и др. Поэтому инфракрасные спектры отличаются большой индивидуальностью, что и определяет их ценность при идентификации и изучении строения соединений.

Для изучения образцов методом ИК-спектроскопии использовался Фурье-спектрометр ФСМ-1201, ЛОМО, Россия.

2.3.3 Электронная микроскопия

Электронная микроскопия – это совокупность электронно-зондовых методов исследования микроструктуры твердых тел, их локального состава и микрополей (электрических, магнитных и др.) с помощью электронных микроскопов (ЭМ) – приборов, в которых для получения увеличенного изображения используют электронный пучок.

Исследования фазовой неоднородности кристаллов и количественное определение их состава, а в случае с композитами - диагностика наличия или отсутствия микрокристаллов в стеклянной матрице, проводились на сканирующем электронном микроскопе LEO 1450 VP (Carl Zeiss), а также изучались в лаборатории локальных методов исследования вещества геологического факультета МГУ на сканирующем электронном микроскопе Jeol JSM-6480LV (Япония), оснащенном энергодисперсионным анализатором INCA Energy-350 и волновым дифракционным спектрометром INCA Wave-500 (Oxford Instrument Ltd., Великобритания) (рис.33). 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.

Рис. 33. Сканирующий электронный микроскоп Jeol JSM-6480LV (Япония).

2.3.4 Рентгеновская томография

В основе метода рентгеновской микротомографии лежит реконструкция пространственного распределения линейного коэффициента ослабления рентгеновского излучения в тонких слоях исследуемого образца с помощью компьютерной обработки проекции рентгеновских лучей в различных направлениях вдоль исследуемого слоя [103].

Принцип работы системы основан на получении множественных рентгеновских теневых изображений объекта с различных углов, что обеспечивается движением объекта на высокоточном предметном столике. Из получаемых теневых изображений реконструируют изображения в поперечном сечении объекта. Плоскостные срезы позволяют изучать внутреннее строение образца без какого-либо химического или физического воздействия.

Исследования стеклокристаллических композитов проводились на компьютерном рентгеновском микротомографе Skyscan1172 (Bruker microCT, Бельгия) (рис. 34) при напряжении 100 кВ и силе тока 100 mA.

Рис. 34. Рентгеновский микротомограф Skyscan1172.

2.3.5 Спектроскопические исследования

Спектроскопические исследования полученных монокристаллов и стеклокристаллических композитов проведены на базе Научно-исследовательского институтом оптических материалов и технологий БНТУ в рамках совместных проектов (14-05-90000 бел_а, 15-55-4061 бел_мол_а). Спектры поглощения измерялись при комнатной температуре с использованием спектрофотометра Varian CARY-5000 со спектральным разрешением 0.3-2 нм. Для измерения кинетик затухания люминесценции использовался оптический параметрический генератор LT-2214OPO LOTIS, в качестве источника возбуждения применялся Nd:YAG лазер с продолжительностью импульса 20 нс. Флюоресценция регистрировалась InGaAs фотодиодом совместно с цифровым осциллографом с линейностью и синхронизацией до 500 МГц [51].

Измерение спектров люминесценции проводилось с помощью лабораторной установки, схема которой приведена на рис. 35. В установке был реализован метод синхронного детектирования оптического сигнала. Источником накачки служил лазерный диод с длиной волны около 976 нм мощностью 7 Вт с оптоволоконным выводом излучения (Ø 105 μm, NA=0.22). Для фокусирования излучения использовалась комбинация двух линз (фокусные расстояния f1=100 mm, f2=80 mm), радиус пучка накачки в перетяжке составлял 45 μm (интенсивность $1/e^2$ интенсивность). Излучение лазерного диода направлялось на образец. Излучение люминесценции при помощи объектива собиралось на входной щели монохроматора МДР-23 с обратной линейной дисперсией 2.6 нм/мм и диапазоном работы 700-4000 нм. В сходящийся пучок излучения люминесценции перед входной щелью монохроматора помещался механический модулятор, частота вращения которого регулировалась при помощи блока управления.

Сканирование монохроматора по длинам волн выполнялось блоком управления, подключенным к компьютеру. На выходной щели монохроматора закреплялся фотоприемник на основе структуры InGaAs. Электрический сигнал с фотоприемника поступал на синхронный усилитель вместе с опорным сигналом с блока управления модулятором, задающим рабочую частоту усилителя. Выходной сигнал с усилителя оцифровывался при помощи АЦП и сохранялся на компьютере.

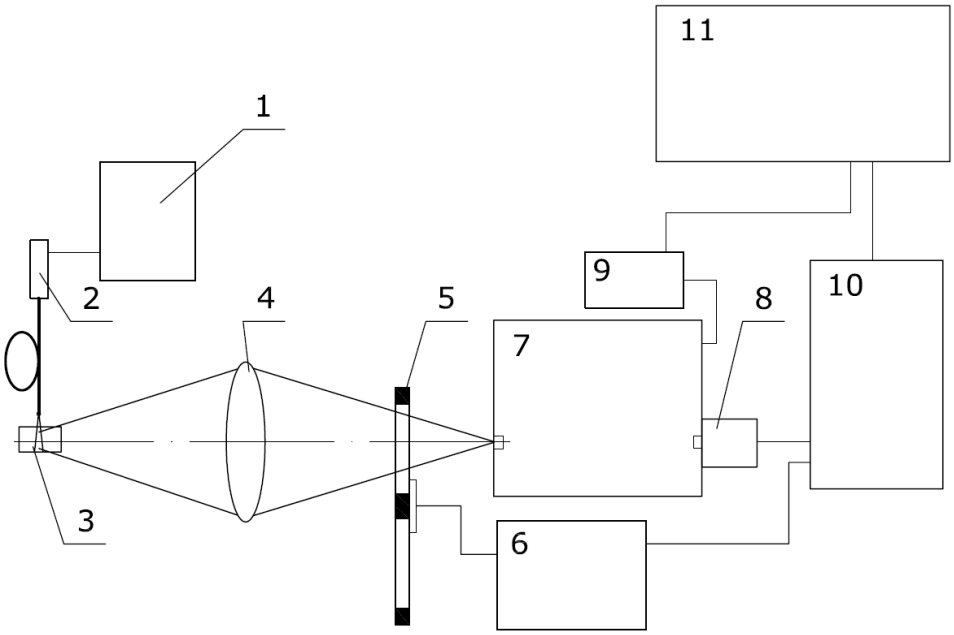


Рис. 35. Схема экспериментальной установки для измерения спектров люминесценции.
1 – блок питания и управления лазерным диодом; 2 – лазерный диод;
3 – исследуемый образец; 4 – объектив; 5 – механический модулятор;
6 – блок управления модулятором; 7 – монохроматор; 8 –фотоприемник,
9 – блок управления длиной волны монохроматора;
10 – синхронный усилитель; 11 – компьютер.

Измерения времени жизни возбужденных состояний активных ионов в образцах проводились помощью измерительной установки, схема которой приведена на рис. 36.

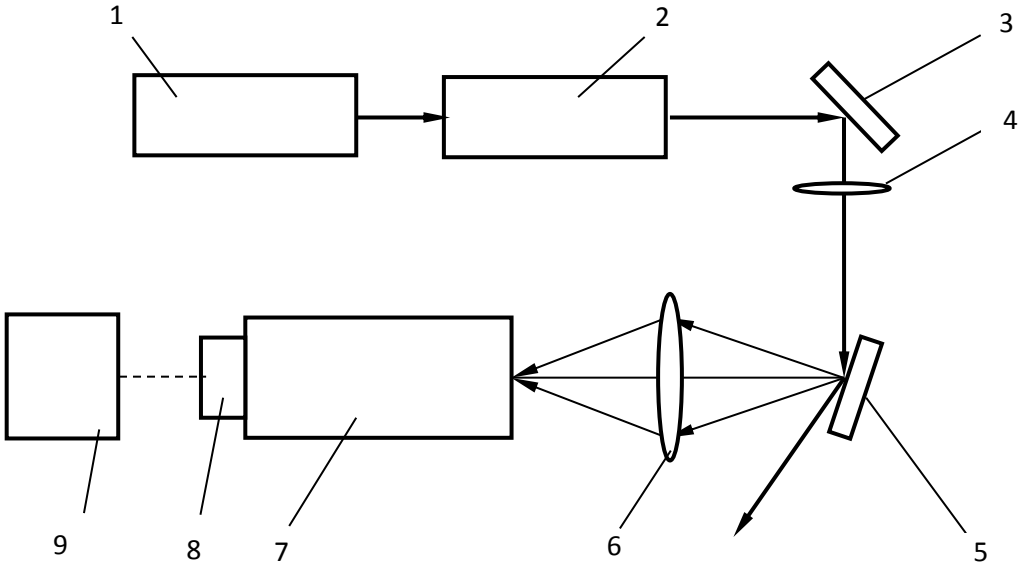


Рис. 36. Схема экспериментальной установки для исследования кинетики люминесценции активных ионов
1 – Nd:YAG лазер; 2 – параметрический генератор света;
3 – поворотное зеркало; 4,6 – объективы; 5– исследуемый образец;
7 – монохроматор; 8 – фотоприемник; 9 – цифровой осциллограф.

Возбуждение люминесценции осуществлялось на длине волны около 1 мкм излучением параметрического преобразователя частоты, накачиваемого третьей гармоникой импульсного Nd:YAG лазера. После отражения от поворотного зеркала излучение объективом фокусировалось на поверхность образца. Образец располагался под таким углом, чтобы зеркально отраженное излучение накачки не попадало в апертуру объектива. Излучение люминесценции собиралось объективом на входной щели монохроматора (МДР-12). Регистрация выходящего из монохроматора излучения осуществлялась быстродействующим фотодиодом, соединенным с цифровым осциллографом (Tektronics TDS3052B с полосой пропускания 500 МГц).

Глава 3: РАСТВОР-РАСПЛАВНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ LuAB

3.1. Фазообразование в системах $LuAl_3(BO_3)_4$-($K_2Mo_3O_{10}$-B_2O_3-Lu_2O_3) и $LuAl_3(BO3)_4$-($K_2Mo_3O_{10}$-B_2O_3-Al_2O_3)

На первом этапе фазообразование в комплексной системе $LuAl_3(BO_3)_4$-($K_2Mo_3O_{10}$-Lu_2O_3-B_2O_3) изучалось с использованием методов и с учетом особенностей формирования фаз в рассмотренных ранее многокомпонентных системах, а именно, $RAl_3(BO_3)$-($K_2Mo_3O_{10}$-B_2O_3-R_2O_3) (R = Y, Nd, Gd, Yb) [75]. Важно учитывать, что кристаллохимические особенности лютеция, отличные от других редкоземельных элементов, могут приводить к существенным различиям в фазообразовании по сравнению с большинством р.з.-алюминиевых боратов, выращиваемых преимущественно в относительно узкой области содержания *R*AB в исходной шихте – 15-20 мас.%.

Проведена серия опытов по получению спонтанным способом монокристаллов при концентрации LuAB в исходной шихте 15, 17, 20, 25, 30, 35 и 40 мас.%. Шихта плавилась и гомогенизировалась при температуре около 1130°C в течение 24 - 48 ч в 15 мл платиновых тиглях, охлаждалась со скоростью 1°C/ч до 900°C и, наконец, - по 10-20°C/ч до 300°C.

Ниже приведена сводная таблица проделанных экспериментов, отражающая содержание LuAB в шихте, концентрации исходных компонентов, а также краткие результаты опытов.

Таблица 8. Опыты по выращиванию монокристаллов LuAB из молибдатного раствора-расплава:

Концентрация бората, мас.%	**Состав шихты**	**Результат**
15% LuAB	Lu_2O_3 (2.470) Al_2O_3 (0.467) B_2O_3 (0.913) K_2MoO_4 (2.784) MoO_3 (3.366)	Неполное плавление. Кристаллы LuAB отсутствуют
17% LuAB	Lu_2O_3 (2.507) Al_2O_3 (0.529) B_2O_3 (0.958) K_2MoO_4 (2.718) MoO_3 (3.287)	Неполное плавление. Кристаллы LuAB отсутствуют
20% LuAB	Lu_2O_3 (2.564) Al_2O_3 (0.623) B_2O_3 (1.025) K_2MoO_4 (2.620) MoO_3 (3.168)	Сростки кристаллов $Al_5(BO)_3O_6$. Кристаллы LuAB отсутствуют

17% LuAB	Lu_2O_3 (3.761) Al_2O_3 (0.794) B_2O_3 (1.437) K_2MoO_4 (4.077) MoO_3 (4.931)	Неполное плавление. Кристаллы LuAB отсутствуют
20% LuAB	Lu_2O_3 (0.810) Al_2O_3 (0.623) B_2O_3 (0.567) K_2MoO_4 (3.622) MoO_3 (4.378)	$Al_5(BO)_3O_6$ в виде тонкой кристаллической массы. Кристаллы LuAB отсутствуют
20% LuAB	Lu_2O_3 (5.128) Al_2O_3 (0.623) B_2O_3 (1.025) K_2MoO_4 (2.620) MoO_3 (3.168)	Сростки кристаллов $Al_5(BO)_3O_6$. Кристаллы LuAB отсутствуют
25% LuAB	Lu_2O_3 (2.657) Al_2O_3 (0.779) B_2O_3 (1.125) K_2MoO_4 (2.456) MoO_3 (2.970)	Значительное количество монокристаллов LuAB размером 1-2 мм
30% LuAB	Lu_2O_3 (2.750) Al_2O_3 (0.935) B_2O_3 (1.251) K_2MoO_4 (2.292) MoO_3 (2.772)	Значительное количество монокристаллов LuAB размером до 2 мм
25% LuAB	Lu_2O_3 (2.657) Al_2O_3 (0.779) B_2O_3 (1.125) K_2MoO_4 (2.456) MoO_3 (2.970)	Значительное количество монокристаллов LuAB размером до 2 мм
30% LuAB	Lu_2O_3 (2.750) Al_2O_3 (0.935) B_2O_3 (1.251) K_2MoO_4 (2.292) MoO_3 (2.772)	Значительное количество монокристаллов LuAB размером до 2 мм
35% LuAB	Lu_2O_3 (2.843) Al_2O_3 (1.090) B_2O_3 (1.364) K_2MoO_4 (2.129) MoO_3 (2.574)	Незначительное количество монокристаллов LuAB размерами до 2 мм

30% (Er,Yb):LuAB	Lu_2O_3 (2.406) Yb_2O_3 (0.299) Er_2O_3 (0.039) Al_2O_3 (0.935) B_2O_3 (1.251) K_2MoO_4 (2.292) MoO_3 (2.772)	Значительное количество монокристаллов LuAB размером до 1 мм
30% (Er,Yb):LuAB	Lu_2O_3 (1.063) Yb_2O_3 (0.132) Er_2O_3 (0.018) Al_2O_3 (0.935) B_2O_3 (1.364) K_2MoO_4 (2.936) MoO_3 (3.549)	Значительное количество монокристаллов LuAB размером до 1 мм
40% LuAB	Lu_2O_3 (2.936) Al_2O_3 (1.247) B_2O_3 (1.477) K_2MoO_4 (1.965) MoO_3 (2.376)	Незначительное количество монокристаллов LuAB размерами до 2 мм
15% LuAB	Lu_2O_3 (2.470) Al_2O_3 (0.467) B_2O_3 (0.913) K_2MoO_4 (2.784) MoO_3 (3.366)	Неполное плавление. Кристаллы LuAB отсутствуют
20% LuAB	Lu_2O_3 (2.564) Al_2O_3 (0.623) B_2O_3 (1.025) K_2MoO_4 (2.620) MoO_3 (3.168)	Сростки кристаллов $Al_5(BO)_3O_6$. Кристаллы LuAB отсутствуют
25% LuAB	Lu_2O_3 (2.657) Al_2O_3 (0.779) B_2O_3 (1.125) K_2MoO_4 (2.456) MoO_3 (2.970)	Значительное количество монокристаллов LuAB размером до 2 мм
30% LuAB	Lu_2O_3 (2.750) Al_2O_3 (0.935) B_2O_3 (1.251) K_2MoO_4 (2.292) MoO_3 (2.772)	Значительное количество монокристаллов LuAB размером до 2 мм
30% LuAB	Lu_2O_3 (1.203) Yb_2O_3 (0.012) Al_2O_3 (0.934) B_2O_3 (1.365) K_2MoO_4 (2.936) MoO_3 (3.549)	Значительное количество монокристаллов LuAB размером до 1 мм

30% (Er,Yb):LuAB	Lu_2O_3 (2.420) Yb_2O_3 (0.299) Er_2O_3 (0.026) Al_2O_3 (0.935) B_2O_3 (1.251) K_2MoO_4 (2.292) MoO_3 (2.772)	Значительное количество монокристаллов LuAB размером до 1 мм
30% (Er,Yb):LuAB	Lu_2O_3 (2.389) Yb_2O_3 (0.299) Er_2O_3 (0.053) Al_2O_3 (0.935) B_2O_3 (1.251) K_2MoO_4 (2.292) MoO_3 (2.772)	Значительное количество монокристаллов LuAB размером до 1 мм
30% (Er,Yb):LuAB	Lu_2O_3 (2.361) Yb_2O_3 (0.299) Er_2O_3 (0.079) Al_2O_3 (0.935) B_2O_3 (1.251) K_2MoO_4 (2.292) MoO_3 (2.772)	Значительное количество монокристаллов LuAB размером до 1 мм, а также $Al_5(BO)_3O_6$

В случае содержания растворителя в составе шихты более 80 мас.% кристаллы LuAB не образуются, а кристаллизуется только алюмоборат $Al_5(BO)_3O_6$ в виде тонкокристаллической массы на стенках тигля или в виде отдельных агрегатов, состоящих из прозрачных бесцветных игольчатых кристаллов размерами до 2 мм (рис. 37).

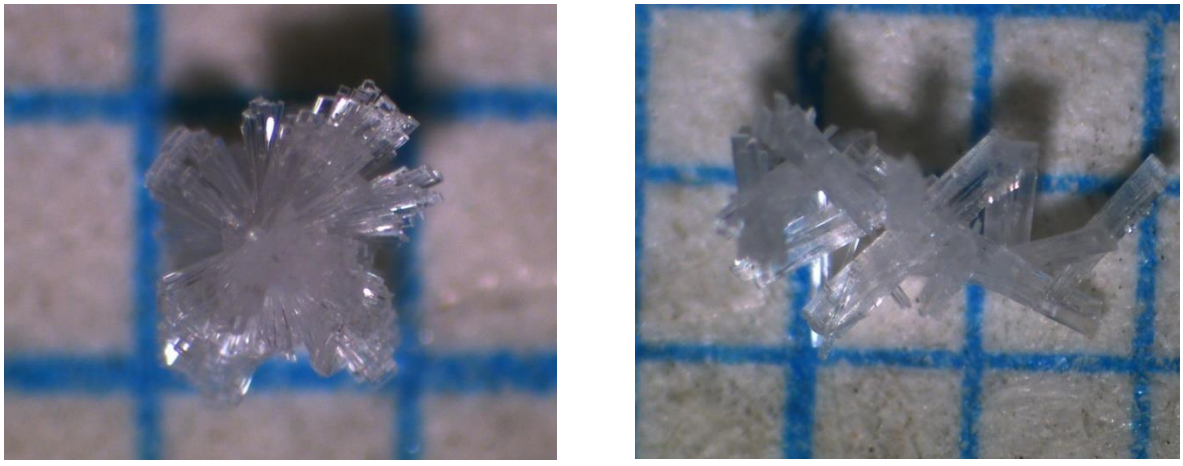


Рис. 37. Сростки кристаллов $Al_5(BO)_3O_6$. 5-мм шкала.

Повышение концентрации LuAB до 25 мас.% приводит к его массовой спонтанной кристаллизации. Кристаллы LuAB изометричной формы, имеют характерный коричневатый оттенок, вызванный вхождением Lu^{3+}. Размер кристаллов составляет около 1-2 мм. (рис. 38).

Рис. 38. Монокристаллы LuAB. Содержание растворителя в составе шихты – 75 мас.%. 1-мм шкала.

Не менее качественные индивиды образуются при 70 мас.%. $K_2Mo_3O_{10}$, т.е. 30 мас.% LuAB (рис. 39). Они достаточно прозрачны и их габитус сходен с другими представителями *R*AB семейства.

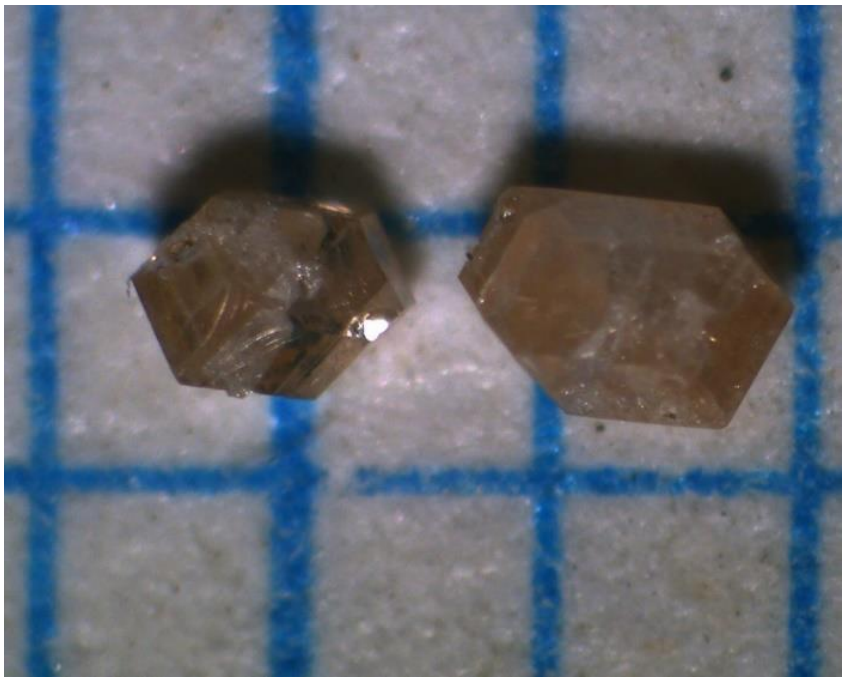


Рис. 39. Монокристаллы LuAB. Содержание растворителя в составе шихты - 70 мас.%. 1-мм шкала.

Дальнейшее уменьшение соотношения $K_2Mo_3O_{10}$/LuAB (до 60:40 мас.%) не влияет на их размер и форму (рис. 40), однако при этом количество полученных кристаллов LuAB уменьшается, а ортотрибората алюминия - увеличивается, поэтому наиболее оптимальное содержание растворителя в составе шихты составляет 70 и 75 мас.%.

Рис. 40. Монокристаллы LuAB. Содержание растворителя в составе шихты – 60 мас.%. 1-мм шкала.

Также с целью сравнения растворителей проведено несколько опытов по выращиванию LuAB из вольфраматного расплава (табл. 9). Кристаллы LuAB, полученные в системе $LuAl_3(BO_3)_4$—Li_2WO_4—B_2O_3 имеют желтоватый оттенок, связанный, вероятно, с частичным вхождением растворителя в состав бората. Следы растворителя – желтого непрозрачного материала - имеются также и на самих кристаллах. Форма кристаллов изометричная, размеры варьируют от 1мм до 4мм. Добавление 20 мас.% Al_2O_3 в состав исходной шихты позволило получить более крупные (до 6мм), совершенные и прозрачные кристаллы (рис. 41).

Таблица 9. Опыты по выращиванию монокристаллов LuAB из вольфраматного раствора-расплава.

Состав шихты	**Результат**
Lu_2O_3 (1.881) Al_2O_3 (1.446) B_2O_3 (2.961) Li_2CO_3 (1.048) WO_3 (3.288)	Значительное количество монокристаллов размером до 4 мм

Lu_2O_3 (1.881) Al_2O_3 (1.735) B_2O_3 (2.961) Li_2CO_3 (1.048) WO_3 (3.288)	Значительное количество монокристаллов размером до 6 мм
Lu_2O_3 (1.645) Yb_2O_3 (0.206) Er_2O_3 (0.025) Al_2O_3 (1.735) B_2O_3 (2.961) Li_2CO_3 (1.048) WO_3 (3.288)	Значительное количество монокристаллов размером до 6 мм

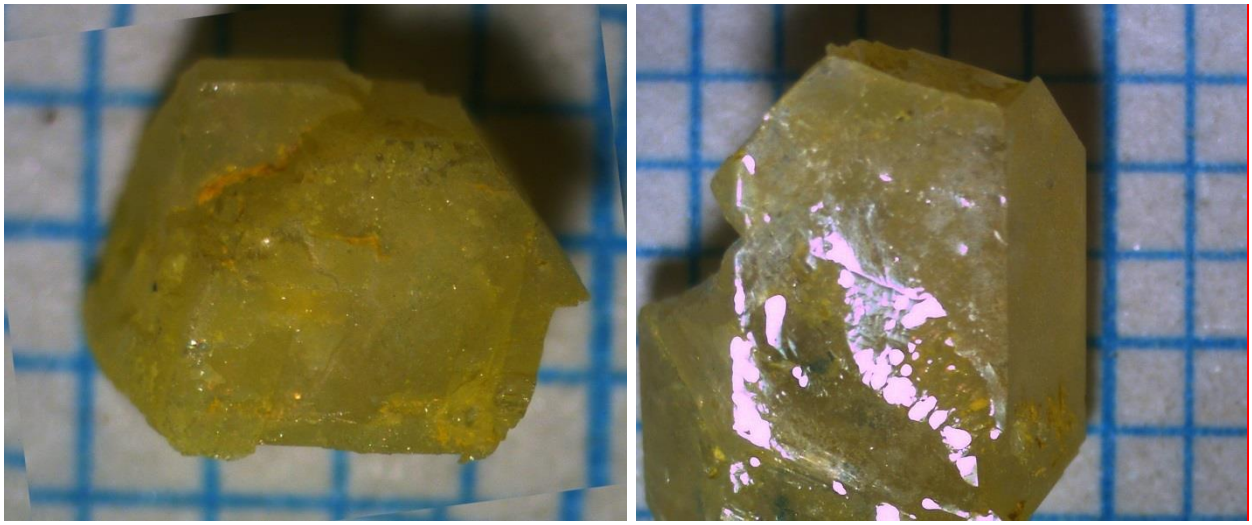


Рис. 41. Кристаллы LuAB, выращенные в системе $LuAl_3(BO_3)_4$— Li_2WO_4—B_2O_3. 1-мм шкала.

В дальнейшем состав растворителя менялся в отношениях 45-75 мол.% $K_2Mo_3O_{10}$, 25-45 мол.% B_2O_3 и 0-15 мол.% Lu_2O_3 при неизменной концентрации LuAB 25 мас.%. Ниже приведена таблица экспериментов, а полученные таким образом области устойчивости LuAB представлены графически в виде их проекции на сечение тетраэдра «состав-температура» на уровне 900°C (рис.42).

Таблица 10. Опыты по выращиванию монокристаллов LuAB в системе 25 мас.% $LuAl_3(BO_3)_4$ - 75 мас.% ($K_2Mo_3O_{10}$-B_2O_3-Lu_2O_3).

Растворитель	**Состав шихты**	**Результат**
K_2MoO_4 -70% B_2O_3 -30%	Lu_2O_3 (1.013) Al_2O_3 (0.778) B_2O_3 (1.112) K_2MoO_4 (3.213) MoO_3 (3.884)	Значительное количество бесцветных полупрозрачных кристаллов LuAB размером до 1 мм, а также сростки кристаллов $Al_5(BO)_3O_6$
K_2MoO_4 -60% B_2O_3 - 40%	Lu_2O_3 (1.013) Al_2O_3 (0.778) B_2O_3 (1.317) K_2MoO_4 (3.120) MoO_3 (3.772)	Множество бесцветных полупрозрачных кристаллов LuAB размером до 1 мм, а также небольшое количество $Al_5(BO)_3O_6$
K_2MoO_4 -80% B_2O_3 - 20%	Lu_2O_3 (1.013) Al_2O_3 (0.778) B_2O_3 (0.950) K_2MoO_4 (3.286) MoO_3 (3.973)	Тонкокристаллическая масса $Al_5(BO)_3O_6$
K_2MoO_4 -60% B_2O_3 - 30% Lu_2O_3 - 10%	Lu_2O_3 (1.810) Al_2O_3 (0.778) B_2O_3 (1.125) K_2MoO_4 (2.846) MoO_3 (3.441)	Значительное количество кристаллов LuAB с бурым оттенком размером до 2 мм, а также $LuBO_3$
K_2MoO_4 -70% B_2O_3 - 20% Lu_2O_3 - 10%	Lu_2O_3 (1.724) Al_2O_3 (0.778) B_2O_3 (0.956) K_2MoO_4 (2.962) MoO_3 (3.580)	Тонкокристаллическая масса $Al_5(BO)_3O_6$
K_2MoO_4 -50% B_2O_3 - 40% Lu_2O_3 - 10%	Lu_2O_3 (1.920) Al_2O_3 (0.778) B_2O_3 (1.340) K_2MoO_4 (2.699) MoO_3 (3.263)	Значительное количество кристаллов LuAB с бурым оттенком размером до 2 мм
K_2MoO_4 -50% B_2O_3 - 30% Lu_2O_3 - 20%	Lu_2O_3 (2.662) Al_2O_3 (0.778) B_2O_3 (1.139) K_2MoO_4 (2.454) MoO_3 (2.967)	Частичное плавление. Небольшое количество кристаллов LuAB с бурым оттенком размером до 1 мм, а также $LuBO_3$

K_2MoO_4 -40% B_2O_3 - 40% Lu_2O_3 - 20%	Lu_2O_3 (2.898) Al_2O_3 (0.778) B_2O_3 (1.365) K_2MoO_4 (2.245) MoO_3 (2.714)	Значительное количество кристаллов LuAB с бурым оттенком размером до 2.5 мм, а также $LuBO_3$
K_2MoO_4 -30% B_2O_3 - 50% Lu_2O_3 - 20%	Lu_2O_3 (3.214) Al_2O_3 (0.778) B_2O_3 (1.666) K_2MoO_4 (1.965) MoO_3 (2.377)	Значительное количество кристаллов LuAB с бурым оттенком размером до 2 мм, а также $LuBO_3$
K_2MoO_4 -50% B_2O_3 - 50%	Lu_2O_3 (1.013) Al_2O_3 (0.778) B_2O_3 (1.585) K_2MoO_4 (2.999) MoO_3 (3.625)	Значительное количество бесцветных полупрозрачных кристаллов LuAB размером до 2 мм
K_2MoO_4 -40% B_2O_3 - 50% Lu_2O_3 - 10%	Lu_2O_3 (2.065) Al_2O_3 (0.778) B_2O_3 (1.624) K_2MoO_4 (2.505) MoO_3 (3.028)	Значительное количество кристаллов LuAB с бурым оттенком размером до 2 мм
K_2MoO_4 -30% B_2O_3 - 60% Lu_2O_3 - 10%	Lu_2O_3 (2.266) Al_2O_3 (0.778) B_2O_3 (2.016) K_2MoO_4 (2.237) MoO_3 (2.703)	Частичное плавление. Кристаллов не обнаружено
K_2MoO_4 -40% B_2O_3 - 60%	Lu_2O_3 (1.013) Al_2O_3 (0.778) B_2O_3 (1.952) K_2MoO_4 (2.833) MoO_3 (3.424)	Частичное плавление. Кристаллов не обнаружено
K_2MoO_4 -30% B_2O_3 - 70%	Lu_2O_3 (1.013) Al_2O_3 (0.778) B_2O_3 (2.479) K_2MoO_4 (2.594) MoO_3 (3.136)	Частичное плавление. Кристаллов не обнаружено
K_2MoO_4 -20% B_2O_3 - 60% Lu_2O_3 - 20%	Lu_2O_3 (3.648) Al_2O_3 (0.778) B_2O_3 (2.092) K_2MoO_4 (1.576) MoO_3 (1.906)	Частичное плавление. Кристаллов не обнаружено

K_2MoO_4 -20% B_2O_3 - 50% Lu_2O_3 - 30%	Lu_2O_3 (4.465) Al_2O_3 (0.778) B_2O_3 (1.715) K_2MoO_4 (1.377) MoO_3 (1.665)	Частичное плавление. Небольшое количество $LuBO_3$
K_2MoO_4 -30% B_2O_3 - 40% Lu_2O_3 - 30%	Lu_2O_3 (3.948) Al_2O_3 (0.778) B_2O_3 (1.394) K_2MoO_4 (1.756) MoO_3 (2.123)	Частичное плавление. Небольшое количество кристаллов LuAB с бурым оттенком размером до 1 мм, а также $LuBO_3$
K_2MoO_4 -40% B_2O_3 - 30% Lu_2O_3 - 30%	Lu_2O_3 (3.566) Al_2O_3 (0.778) B_2O_3 (1.156) K_2MoO_4 (2.037) MoO_3 (2.462)	Частичное плавление. Кристаллов не обнаружено

В системе 25 мас.% $LuAl_3(BO_3)_4$ - 75 мас.% ($K_2Mo_3O_{10}$-B_2O_3-Lu_2O_3) фаза $LuBO_3$ образуется в случае избытка в составе растворителя Lu_2O_3 и содержания B_2O_3 более 30 мол.%. В случае концентрации B_2O_3 в составе растворителя менее 30 мол.% сокристаллизуются фазы LuAB иAl_5BO_9 (рис. 42, поле 3). Поле монофазной кристаллизации LuAB в данном температурном диапазоне относительно узкое и на рисунке ограничено точечным пунктиром (рис. 42, поле 2). Крупная пунктирная линия ограничивает более широкую область совместной кристаллизации в относительно равных пропорциях LuAB и Lu_2O_3 (рис. 42, поле 1). Наиболее качественные и крупные индивиды получены при следующих соотношениях компонентов растворителя: 30-40 мол.% $K_2Mo_3O_{10}$ – 50-40 мол.% B_2O_3 – 10-20 мол.% Lu_2O_3.

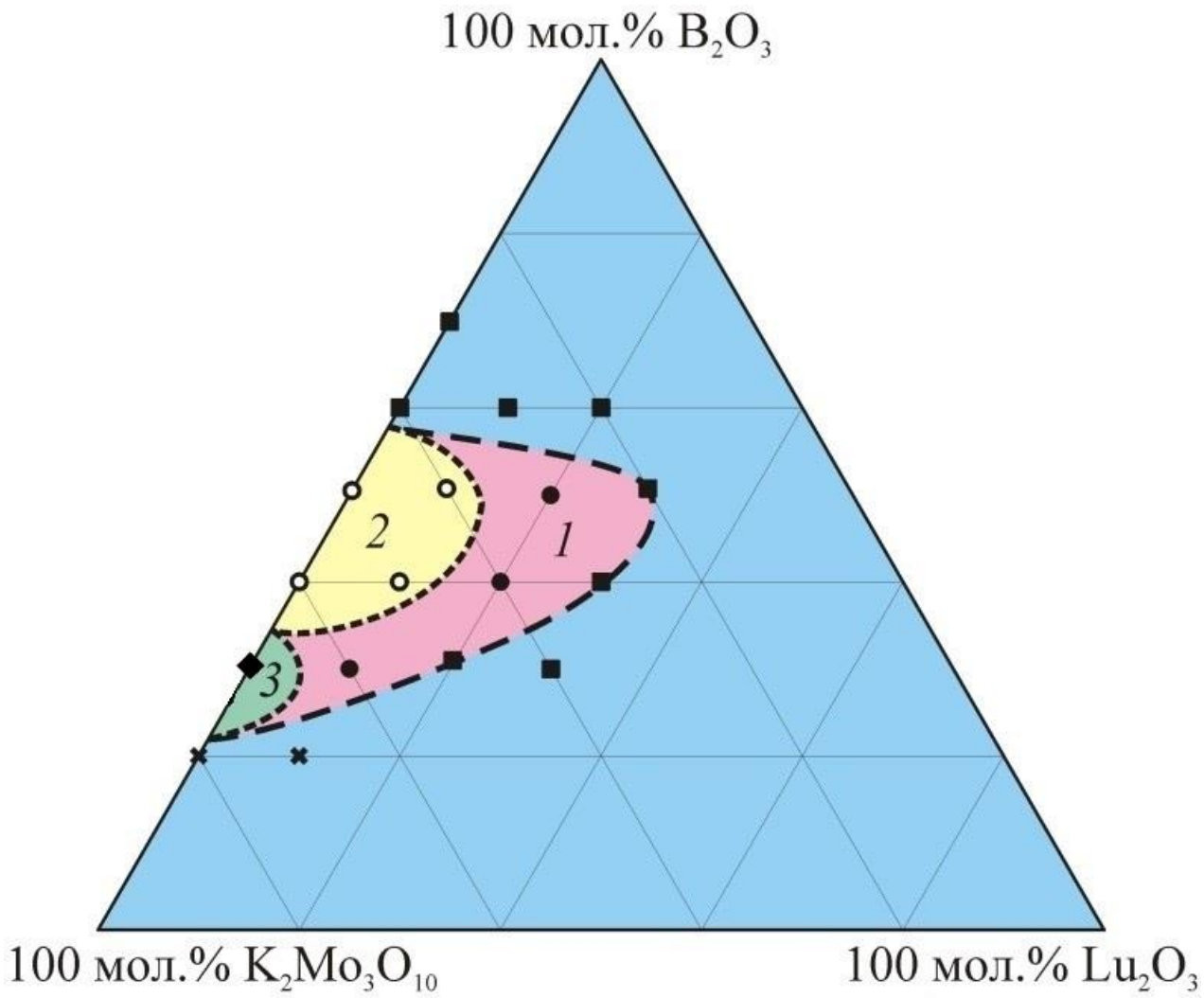
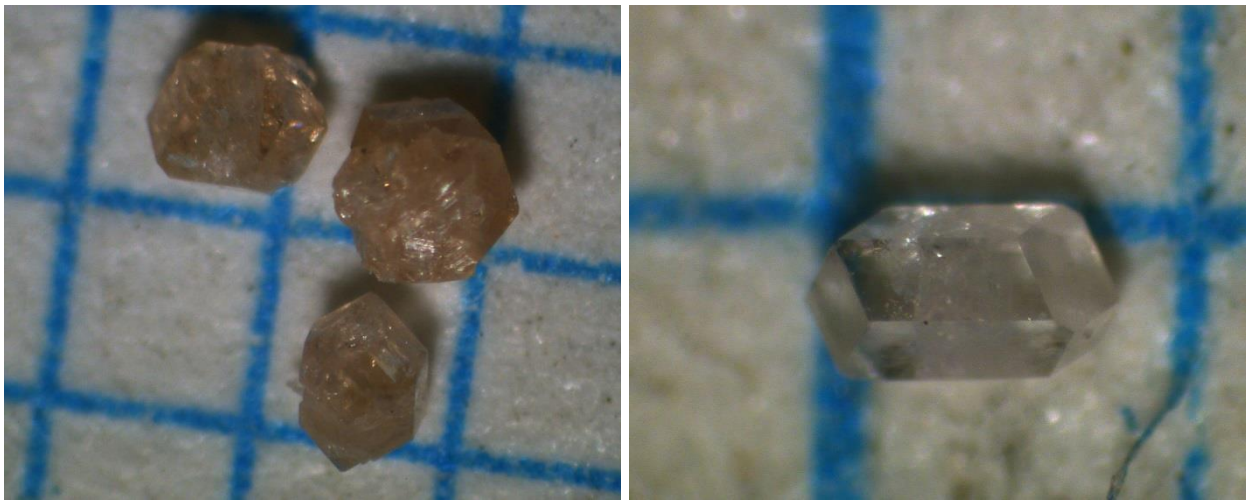


Рис. 42. Фазообразование в системе 25 мас.% $LuAl_3(BO_3)_4$ - 75 мас.% ($K_2Mo_3O_{10}$ -Lu_2O_3 -B_2O_3) в пределах 1130-900ºС. (○ - $LuAl_3(BO_3)_4$; ● - $LuAl_3(BO_3)_4$ + $LuBO_3$;■ - частичное плавление; x - Al_5BO_9. Области кристаллизации на затравках: (*1*) область устойчивости LuAB; (*2*) со-кристаллизация LuAB и $LuBO_3$; (*3*) со-кристаллизация LuAB и Al_5BO_9.

Полученные кристаллы довольно прозрачны, цвет варьируется от светло-коричневого до практически бесцветного в зависимости от концентрации Lu_2O_3 в составе растворителя. Их габитус типичен для других кристаллов семейства *R*AB и характеризуется тремя хорошо развитыми простыми формами – двумя тригональными призмами $\{1\ 1\ \bar{2}\ 0\}$ и $\{2\ \bar{1}\ \bar{1}\ 0\}$ и ромбоэдром $\{1\ 0\ \bar{1}\ 1\}$. Отмечено, что габитус кристаллов LuAB, как и цвет, также зависит от концентрации Lu_2O_3 в системе. Так, в случае использования растворителя $K_2Mo_3O_{10}$–B_2O_3 образуются удлиненные прозрачные кристаллы, а при введении в состав растворителя Lu_2O_3 кристаллизуются преимущественно изометричные индивиды коричневатого оттенка (рис. 43). Среди образцов, полученных в ходе эксперимента №2187, обнаружены эпитаксиальные сростки кристаллов LuAB (рис. 44).



а б

Рис. 43. Монокристаллы LuAB. 1-мм шкала.
а – состав растворителя: 50 мол.% $K_2Mo_3O_{10}$–40 мол.% B_2O_3–10 мол.% Lu_2O_3;
б – состав растворителя: 70 мол.% $K_2Mo_3O_{10}$–30 мол.% B_2O_3.

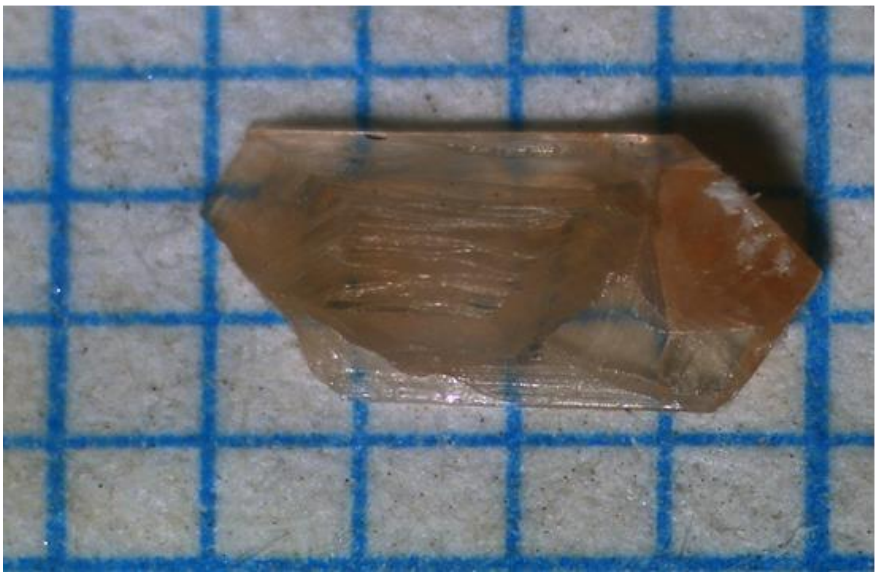
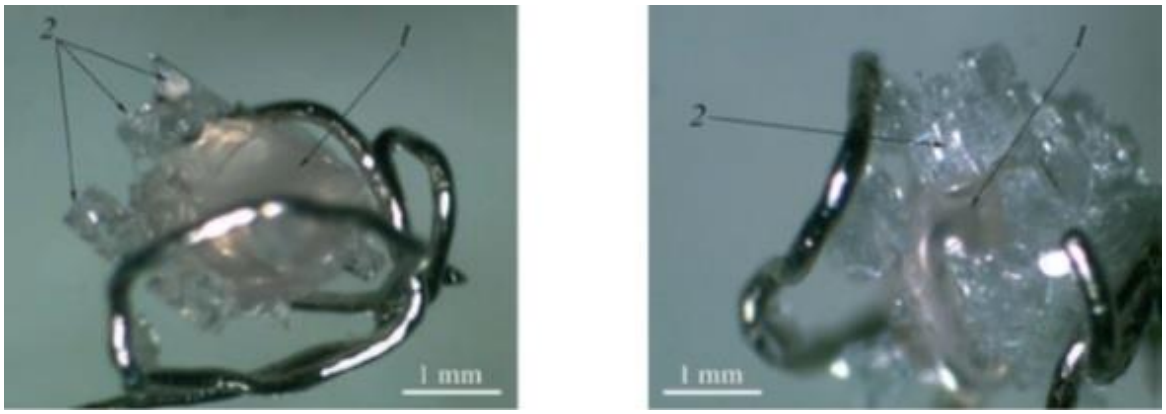


Рис. 44. Эпитаксиальные сростки кристаллов $LuAl_3(BO_3)_4$. 1-мм шкала.

При попытках выращивания монокристаллов LuAB на затравку в системе 25 мас.% $LuAl_3(BO_3)_4$ - 75 мас.% ($K_2Mo_3O_{10}$-B_2O_3-Lu_2O_3) исходные затравочные кристаллы лютеций-алюминиевого боратав ходе процесса роста замещаются микрокристаллами тригонального $LuBO_3$ (a = 4,92(2) Å, c = 16,17(16) Å, V = 340(4) Å^3), причем эта побочная фаза кристаллизуется выше температуры насыщения LuAB. Со временем это приводит к полному замещению затравочного кристалла LuAB сокристаллизующейся фазой $LuBO_3$ и, как результат, к блокированию роста кристаллов LuAB (рис. 45).



а б

Рис. 45. Замещение кристалла LuAB фазой $LuBO_3$: а – частичное замещение; б -практически полное замещение. 1 – LuAB; 2 - $LuBO_3$.

Образование полиморфов редкоземельных боратов RBO_3 определяется соотношением размеров катионов в их структуре. Для катионов лютеция, минимальных среди лантаноидного ряда, это значение составляет 0.607, и структура фатеритового типа стабильна выше 1310°C, а кальцитовая - устойчива ниже этой температуры [98]. Исследования состава и структуры кристаллов LuAB и $LuBO_3$ демонстрируют полное соответствие теоретическим спектрам этих соединений (рис. 46). Слабый пик при температуре около 1310°C может относиться к переходу «кальцит-фатерит» у $LuBO_3$, присутствующего в виде включений в кристаллах LuAB.

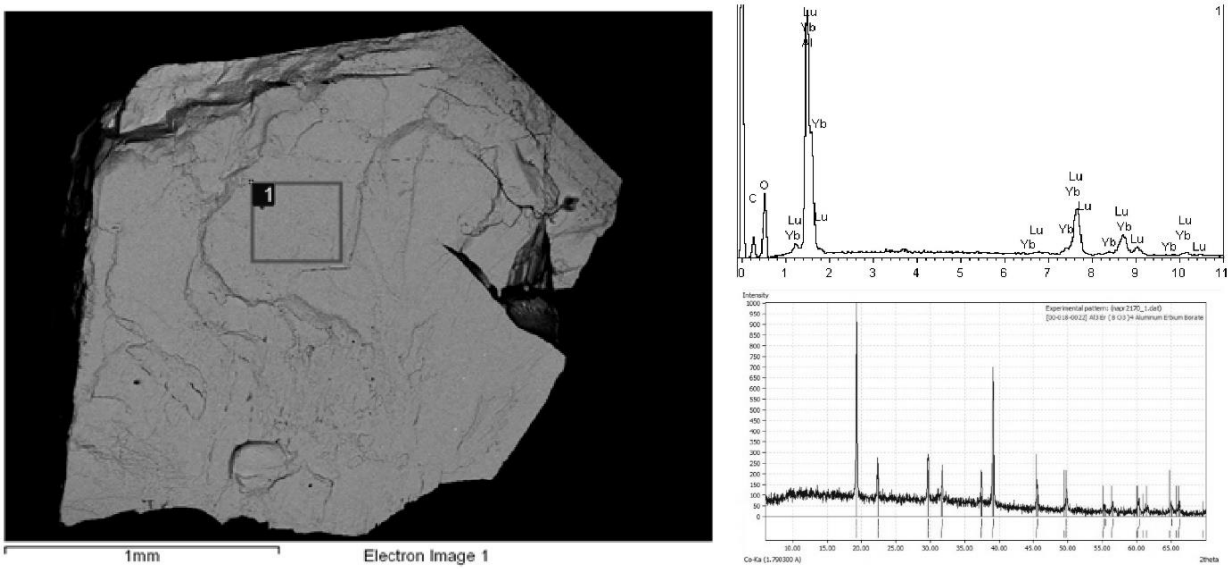
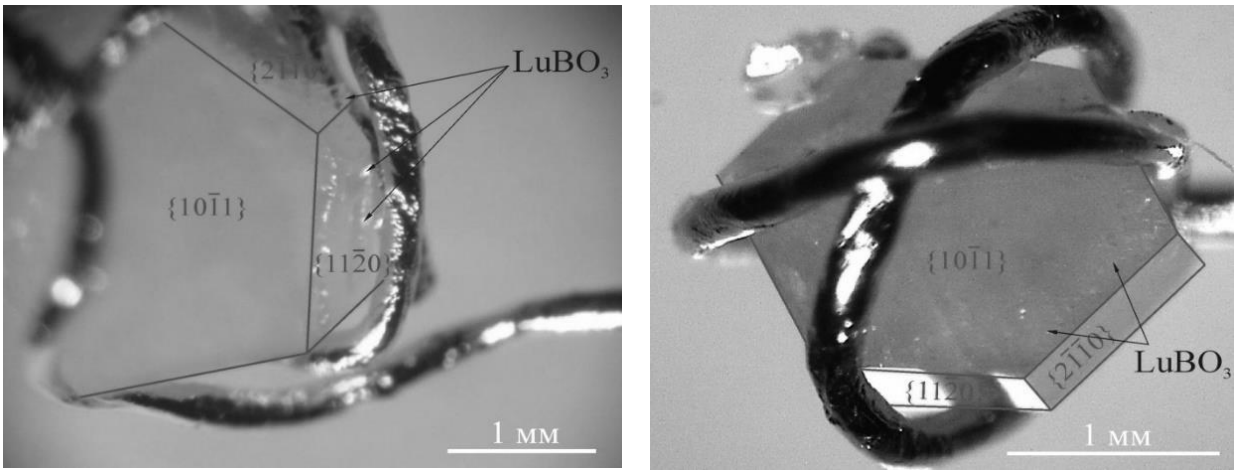


Рис. 46. Спектр, SEM-изображение и спектр дисперсии энергии для кристалла (Er, Yb): LuAB.

Фатеритовая модификация $LuBO_3$ кристаллизуется как первичная фаза во всей области устойчивости $LuAl_3(BO_3)_4$, т.е. поле стабильности $LuBO_3$ значительно шире по сравнению с LuAB. При определенных условиях микрокристаллы $LuBO_3$ служат затравками для дальнейшего роста на них LuAB. Этот факт косвенно подтверждается большим количеством мелких кристаллов LuAB при спонтанном зародышеобразовании. Однако рентгенофазовый анализ не чувствителен к инородным включениям в LuAB из-за слишком малого содержания в них $LuBO_3$.

В этом случае при температурах, слегка превышающих точку насыщения LuAB, на затравке формируются мелкие кристаллики $LuBO_3$ (рис. 47а). Однако при дальнейшем охлаждении, они могут быть «законсервированы» быстро растущей гранью призмы (рис. 47б). Следует также отметить, что микрокристаллы $LuBO_3$ формируются исключительно на гранях $\{11\bar{2}0\}$ и $\{2\bar{1}\bar{1}0\}$, но никогда на ромбоэдре $\{10\bar{1}1\}$. Таким образом, использование ориентированной по $[10\bar{1}1]$ затравки LuAB позволяет избежать включений “паразитной” фазы в процессе роста. В целом, выращивание монокристаллов LuAB на затравку (без $LuBO_3$) возможно только в узком диапазоне составов растворителя (рис. 42, поле 3).

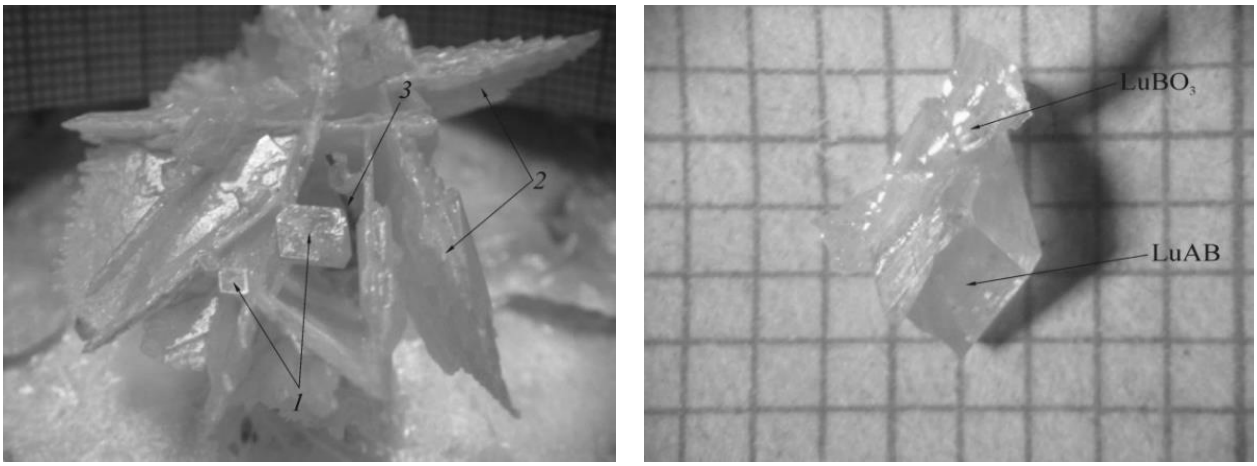
Сложный растворитель $K_2Mo_3O_{10}$-B_2O_3-Lu_2O_3 пригоден также для выращивания кристаллов LuAB, частично легированных ионами Er и Yb. Следует отметить, что в ранее изученной системе $(Er,Yb,Gd)Al_3(BO_3)_4$-($K_2Mo_3O_{10}$-B_2O_3-$(Gd,Er,Yb)_2O_3$) [99] добавка в GdAB иттербия до 15 ат.% приводит к увеличению растворимости и, соответственно, уменьшению температуры насыщения на 10-15°C в зависимости от состава растворителя.



А б

Рис. 47. Формирование микрокристаллов $LuBO_3$: а - на гранях тригональных призм LuAB; б - их «закрытие» слоями роста.

Согласно принципу Ле Шателье, добавка Al_2O_3 до 30 мас.% в исходный расплав приводит к снижению интенсивности формирования $LuBO_3$ на затравочном кристалле LuAB (рис. 48). Избыток Al_2O_3 приводит к повышению температуры насыщения расплава [75]. В то же время, кристаллизации алюмобората не наблюдается.



а б

Рис. 48. Кристаллы LuAB (*1*) и $LuBO_3$ (*2*) на Pt кристаллодержателе (*3*) (1-мм шкала): а - в случае растворителя $K_2Mo_3O_{10}$-B_2O_3-Lu_2O_3; б - типичные со-кристаллизующиеся фазы $LuBO_3$ и LuAB в случае раствора-расплава, обогащенного Al_2O_3.

Учитывая, что область монофазной кристаллизации LuAB, показанная на рисунке 42, была достаточно узкой, а также в связи с необходимостью избежать формирования сокристаллизующейся фазы $LuBO_3$, блокирующей рост кристаллов LuAB, было изучено фазообразование в системе $LuAl_3(BO_3)_4$-($K_2Mo_3O_{10}$-B_2O_3-Al_2O_3) для выявления диапазона составов растворителя, в котором возможно выращивание методом SGDS пригодных для оптических измерений монокристаллов с целью дальнейшего их использования в качестве твердотельной матрицы в лазерных системах, работающих в ближнем инфракрасном (NIR) спектральном диапазоне. Таблица проделанных экспериментов представлена ниже.

Таблица. 11. Опыты по выращиванию монокристаллов LuAB в системе 25 мас.% $LuAl_3(BO_3)_4$ - 75 мас.% ($K_2Mo_3O_{10}$-B_2O_3-Al_2O_3).

Р-ль	**Состав шихты**	**Результат**
ТМК-70% B_2O_3-20% Al_2O_3-10%	Lu_2O_3 (1.013) Al_2O_3 (0.973) B_2O_3 (0.975) K_2MoO_4 (3.187) MoO_3 (3.852)	Незначительное количество бесцветных полупрозрачных кристаллов LuAB размером до 2 мм. Большое количество $Al_5(BO)_3O_6$
ТМК-60% B_2O_3-20% Al_2O_3-20%	Lu_2O_3 (1.013) Al_2O_3 (1.215) B_2O_3 (1.007) K_2MoO_4 (3.063) MoO_3 (3.702)	Незначительное количество бесцветных полупрозрачных кристаллов LuAB размером до 1 мм. Присутствует $LuBO_3$, а также $Al_5(BO)_3O_6$ в больших количествах
ТМК-50% B_2O_3-20% Al_2O_3-30%	Lu_2O_3 (1.013) Al_2O_3 (1.524) B_2O_3 (1.048) K_2MoO_4 (2.904) MoO_3 (3.511)	Незначительное количество бесцветных полупрозрачных кристаллов LuAB размером до 1 мм. Присутствует $LuBO_3$, а также $Al_5(BO)_3O_6$ в больших количествах

ТМК-40% B_2O_3-20% Al_2O_3-40%	Lu_2O_3 (1.013) Al_2O_3 (1.932) B_2O_3 (1.103) K_2MoO_4 (2.695) MoO_3 (3.257)	Незначительное количество бесцветных полупрозрачных кристаллов LuAB размером до 1 мм. Присутствует $LuBO_3$, а также $Al_5(BO)_3O_6$ в больших количествах
ТМК-80% B_2O_3-10% Al_2O_3-10%	Lu_2O_3 (1.013) Al_2O_3 (0.953) B_2O_3 (0.828) K_2MoO_4 (3.262) MoO_3 (3.944)	$Al_5(BO)_3O_6$
ТМК-70% B_2O_3-10% Al_2O_3-20%	Lu_2O_3 (1.013) Al_2O_3 (1.165) B_2O_3 (0.841) K_2MoO_4 (3.161) MoO_3 (3.820)	$Al_5(BO)_3O_6$
ТМК-60% B_2O_3-10% Al_2O_3-30%	Lu_2O_3 (1.013) Al_2O_3 (1.427) B_2O_3 (0.857) K_2MoO_4 (3.035) MoO_3 (3.668)	$Al_5(BO)_3O_6$
ТМК-50% B_2O_3-10% Al_2O_3-40%	Lu_2O_3 (1.013) Al_2O_3 (1.762) B_2O_3 (0.877) K_2MoO_4 (2.874) MoO_3 (3.474)	$Al_5(BO)_3O_6$
ТМК-60% B_2O_3-30% Al_2O_3-10%	Lu_2O_3 (1.013) Al_2O_3 (0.998) B_2O_3 (1.161) K_2MoO_4 (3.091) MoO_3 (3.737)	Незначительное количество бесцветных полупрозрачных кристаллов LuAB размером до 1 мм. Присутствует $LuBO_3$, а также $Al_5(BO)_3O_6$ в больших количествах
ТМК-50% B_2O_3-40% Al_2O_3-10%	Lu_2O_3 (1.013) Al_2O_3 (1.032) B_2O_3 (1.403) K_2MoO_4 (2.966) MoO_3 (3.586)	Бесцветные полупрозрачные кристаллы LuAB размером до 2 мм, $LuBO_3$ и $Al_5(BO)_3O_6$
ТМК-50% B_2O_3-30% Al_2O_3-20%	Lu_2O_3 (1.013) Al_2O_3 (1.280) B_2O_3 (1.224) K_2MoO_4 (2.935) MoO_3 (3.548)	Бесцветные полупрозрачные кристаллы LuAB размером до 2 мм, $LuBO_3$ и $Al_5(BO)_3O_6$
ТМК-40% B_2O_3-40% Al_2O_3-20%	Lu_2O_3 (1.013) Al_2O_3 (1.369) B_2O_3 (1.516) K_2MoO_4 (2.762) MoO_3 (3.340)	Бесцветные полупрозрачные кристаллы LuAB размером до 3 мм. Незначительное количество $LuBO_3$ и $Al_5(BO)_3O_6$

ТМК-40% B_2O_3-30% Al_2O_3-30%	Lu_2O_3 (1.013) Al_2O_3 (1.654) B_2O_3 (1.307) K_2MoO_4 (2.728) MoO_3 (3.298)	Бесцветные полупрозрачные кристаллы LuAB размером до 2 мм, $LuBO_3$ и $Al_5(BO)_3O_6$
ТМК-30% B_2O_3-40% Al_2O_3-30%	Lu_2O_3 (1.013) Al_2O_3 (1.839) B_2O_3 (1.675) K_2MoO_4 (2.478) MoO_3 (2.995)	Бесцветные полупрозрачные кристаллы LuAB размером до 2 мм, $LuBO_3$ и $Al_5(BO)_3O_6$
ТМК-20% B_2O_3-50% Al_2O_3-30%	Lu_2O_3 (1.013) Al_2O_3 (2.123) B_2O_3 (2.239) K_2MoO_4 (2.094) MoO_3 (2.531)	Бесцветные полупрозрачные кристаллы LuAB размером до 2 мм. Незначительное количество $LuBO_3$ и $Al_5(BO)_3O_6$
ТМК-30% B_2O_3-50% Al_2O_3-20%	Lu_2O_3 (1.013) Al_2O_3 (1.498) B_2O_3 (1.933) K_2MoO_4 (2.515) MoO_3 (3.041)	Бесцветные полупрозрачные кристаллы LuAB размером до 2 мм. Незначительное количество $LuBO_3$ и $Al_5(BO)_3O_6$
ТМК-40% B_2O_3-50% Al_2O_3-10%	Lu_2O_3 (1.013) Al_2O_3 (1.077) B_2O_3 (1.731) K_2MoO_4 (2.797) MoO_3 (3.382)	Полупрозрачные коричневатые кристаллы LuAB размером до 2 мм. $LuBO_3$ и $Al_5(BO)_3O_6$ не обнаружены
ТМК-30% B_2O_3-60% Al_2O_3-10%	Lu_2O_3 (1.013) Al_2O_3 (1.143) B_2O_3 (2.202) K_2MoO_4 (2.554) MoO_3 (3.088)	Полупрозрачные коричневатые кристаллы LuAB размером до 2 мм. $LuBO_3$ и $Al_5(BO)_3O_6$ не обнаружены
ТМК-20% B_2O_3-60% Al_2O_3-20%	Lu_2O_3 (1.013) Al_2O_3 (1.692) B_2O_3 (2.580) K_2MoO_4 (2.135) MoO_3 (2.580)	Бесцветные полупрозрачные кристаллы LuAB размером до 2 мм. $LuBO_3$ и $Al_5(BO)_3O_6$ не обнаружены
ТМК-10% B_2O_3-60% Al_2O_3-30%	Lu_2O_3 (1.013) Al_2O_3 (2.614) B_2O_3 (3.216) K_2MoO_4 (1.429) MoO_3 (1.728)	Бесцветные полупрозрачные кристаллы LuAB размером до 1 мм, $LuBO_3$ и $Al_5(BO)_3O_6$
ТМК-20% B_2O_3-70% Al_2O_3-10%	Lu_2O_3 (1.013) Al_2O_3 (1.244) B_2O_3 (2.935) K_2MoO_4 (2.177)	Бесцветные полупрозрачные кристаллы LuAB размером до 2 мм. Незначительное количество $LuBO_3$ и $Al_5(BO)_3O_6$

	MoO_3 (2.631)	
ТМК-10% B_2O_3-70% Al_2O_3-20%	Lu_2O_3 (1.013) Al_2O_3 (2.035) B_2O_3 (3.711) K_2MoO_4 (1.468) MoO_3 (1.773)	Бесцветные полупрозрачные кристаллы LuAB размером до 1 мм, $LuBO_3$ и $Al_5(BO)_3O_6$
ТМК-10% B_2O_3-80% Al_2O_3-10%	Lu_2O_3 (1.013) Al_2O_3 (1.423) B_2O_3 (4.234) K_2MoO_4 (1.508) MoO_3 (1.822)	Бесцветные полупрозрачные кристаллы LuAB размером до 1 мм, $LuBO_3$ и $Al_5(BO)_3O_6$
ТМК-10% B_2O_3-50% Al_2O_3-40%	Lu_2O_3 (1.013) Al_2O_3 (3.164) B_2O_3 (2.745) K_2MoO_4 (1.394) MoO_3 (1.684)	Бесцветные полупрозрачные кристаллы LuAB размером до 1 мм и $Al_5(BO)_3O_6$
ТМК-30% B_2O_3-30% Al_2O_3-40%	Lu_2O_3 (1.013) Al_2O_3 (2.172) B_2O_3 (1.422) K_2MoO_4 (2.441) MoO_3 (2.950)	Бесцветные полупрозрачные кристаллы LuAB размером до 1 мм, $LuBO_3$ и $Al_5(BO)_3O_6$
ТМК-20% B_2O_3-30% Al_2O_3-50%	Lu_2O_3 (1.013) Al_2O_3 (2.937) B_2O_3 (1.593) K_2MoO_4 (2.017) MoO_3 (2.438)	Незначительное количество бесцветных полупрозрачных кристаллов LuAB размером до 1 мм. Присутствует $LuBO_3$, а также $Al_5(BO)_3O_6$ в больших количествах
ТМК-20% B_2O_3-40% Al_2O_3-40%	Lu_2O_3 (1.013) Al_2O_3 (2.537) B_2O_3 (1.910) K_2MoO_4 (2.055) MoO_3 (2.484)	Бесцветные полупрозрачные кристаллы LuAB размером до 1 мм, $LuBO_3$ и $Al_5(BO)_3O_6$
ТМК-10% B_2O_3-40% Al_2O_3-50%	Lu_2O_3 (1.013) Al_2O_3 (3.687) B_2O_3 (2.298) K_2MoO_4 (1.359) MoO_3 (1.643)	Бесцветные полупрозрачные кристаллы LuAB размером до 1 мм и $Al_5(BO)_3O_6$
ТМК-30% B_2O_3-20% Al_2O_3-50%	Lu_2O_3 (1.013) Al_2O_3 (2.495) B_2O_3 (1.178) K_2MoO_4 (2.406) MoO_3 (2.908)	Незначительное количество бесцветных полупрозрачных кристаллов LuAB размером до 1 мм. Присутствует $LuBO_3$, а также $Al_5(BO)_3O_6$ в больших количествах
ТМК-20% B_2O_3-20% Al_2O_3-60%	Lu_2O_3 (1.013) Al_2O_3 (3.323) B_2O_3 (1.288) K_2MoO_4 (1.981)	Бесцветные полупрозрачные кристаллы LuAB размером до 1 мм и $Al_5(BO)_3O_6$

	MoO_3 (2.395)	

Как и в раннее рассмотренной системе, фазообразование в системе $LuAl_3(BO_3)_4$-($K_2Mo_3O_{10}$-B_2O_3-Al_2O_3) в температурном интервале 1130-900°С зависит, прежде всего, от соотношения компонентов растворителя: область монофазной кристаллизации LuAB относительно узка (рис. 49), в то время как участок, где с LuAB сокристаллизуются небольшие количества алюмобората $Al_5(BO)_3O_6$ и $LuBO_3$, достаточно обширен. $Al_5(BO)_3O_6$ представлен в виде тонкокристаллической массы и сростков прозрачных игольчатых индивидов. В случае уменьшения содержания в растворе-расплаве B_2O_3 постепенно уменьшается выход кристаллов LuAB с заменой их на побочные фазы $Al_5(BO)_3O_6$ и $LuBO_3$, а также меняется габитус кристаллов LuAB (рис. 50). В дальнейшем при концентрации B_2O_3 менее 10 мол.% кристаллизуется исключительно Al_5BO_9. Увеличение же количества Al_2O_3 способствует преобладанию фаз $Al_5(BO)_3O_6$ и $LuBO_3$ в конечном продукте по мере того, как температура плавления исходной шихты превысит 1130°С.

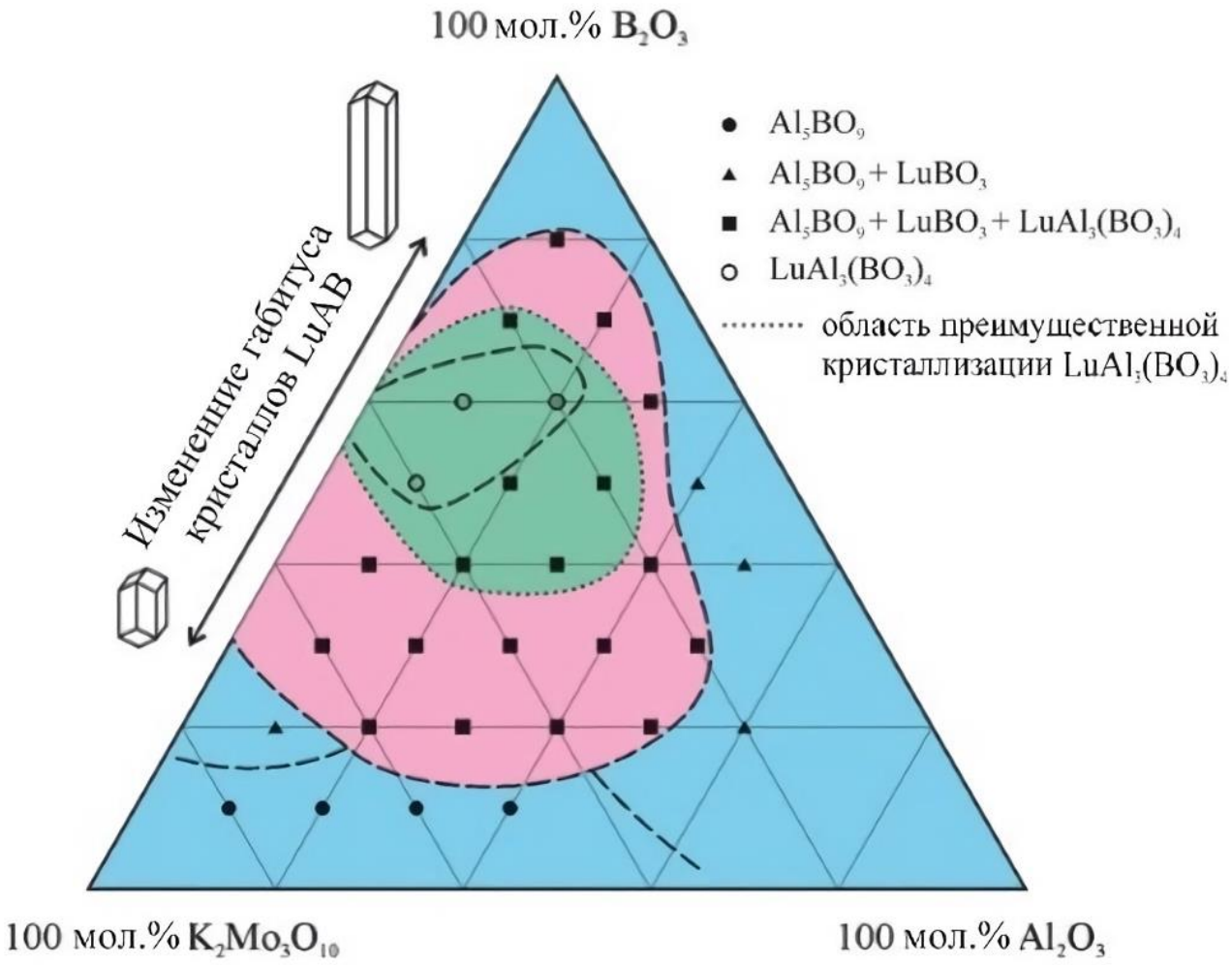
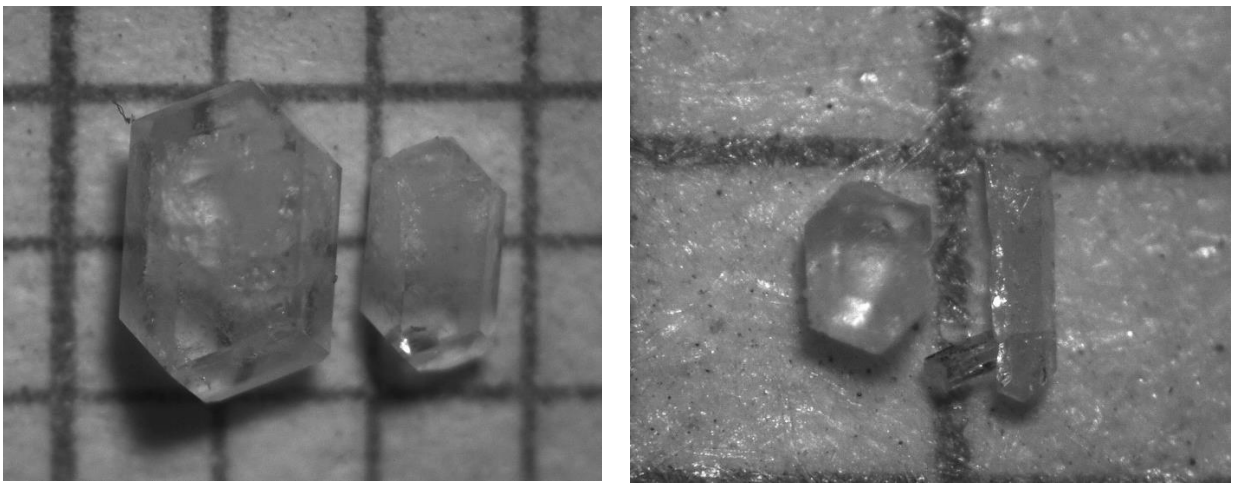


Рис. 49. Фазообразование в системе 25 мас.% $LuAl_3(BO_3)_4$ – 75 мас.% ($K_2Mo_3O_{10}$ -B_2O_3-Al_2O_3) в интервале 1130-900°С.

Полученные результаты позволяют выбрать область, пригодную для выращивания кристаллов LuAB и (Er,Yb):LuAB на затравку. Монокристаллы (Er,Yb):LuAB размером более 20 мм выращивались в течение месяца при переохлаждении расплава до 40°C (рис. 51) с использованием растворителя $K_2Mo_3O_{10}$-B_2O_3-Al_2O_3. Наиболее предпочтительная область кристаллизации отмечена пунктирной линией на рис. .



а б

Рис. 50. Изменение габитуса спонтанных кристаллов LuAB в зависимости от содержания B_2O_3 в растворителе $K_2Mo_3O_{10}$-Al_2O_3-B_2O_3: 35 мол.% B_2O_3 (а); - 50 мол.% B_2O_3 (б).
а: 1-мм шкала, б - 5 мм-шкала.

а б

Рис. 51. Монокристаллы (Er,Yb):LuAB, выращенные методом SGDS с использованием расплавов-растворителей составов: (а) 60 мол.% $K_2Mo_3O_{10}$ - 30мол.% B_2O_3 - 10 мол.% Al_2O_3; (б) 50 мол.% $K_2Mo_3O_{10}$ - 40 мол.% B_2O_3 - 10 мол.% Al_2O_3 (1-мм шкала).

3.2. Рентгенофазовый и дифференциальный термический анализ

Данные порошковой дифракции для полученных кристаллов LuAB демонстрируют их сходство с другими боратами хантитового типа, например, $HoAl_3(BO_3)_4$. Пики интенсивностей $LuAl_3(BO_3)_4$ сравнимы с пиками $HoAl_3(BO_3)_4$, хотя немного смещены относительно друг друга (Рис. 52).

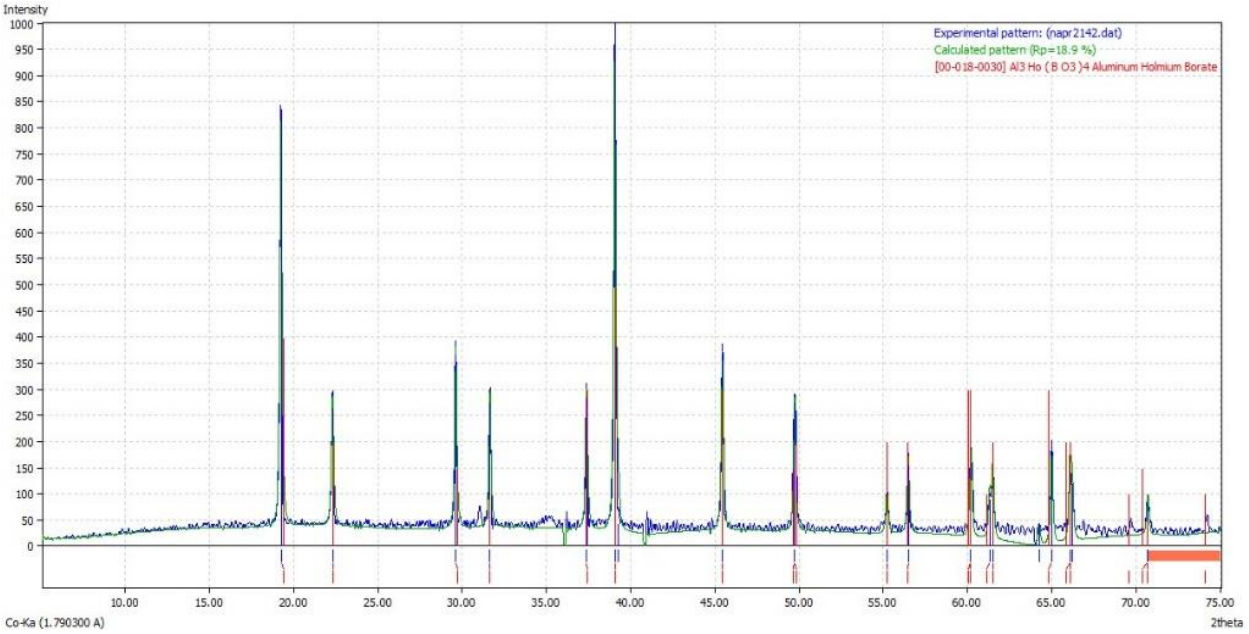


Рис. 52. Рентгенограмма кристалла $LuAl_3(BO_3)_4$. Для сравнения красным цветом показан спектр гольмий-алюминиевого бората.

По данным монокристальной съемки, LuAB кристаллизуется в ромбоэдрической сингонии (пр. гр. *R*32) с параметрами элементарной ячейки: a = 9.284 (10) Å, c = 7.211 (7) Å, V = 538(1) Å^3.

Данные дифференциального термического анализа показывают, что LuAB плавится инконгруэнтно, подобно другим редкоземельно-алюминиевым боратам. Температура разложения легированного Er и Yb образца составила 1300°C. Слабый пик при 1340ºC, вероятно, соответствует структурному переходу $LuBO_3$, что подтверждает небольшое его включение в исследуемой фазе (рис. 53). Также отмечено медленное разложение LuAB в открытой атмосфере, начинающееся при температуре около 900°C, что характерно и для других *R*AB [100]. Продукты разложения LuAB при высоких температурах содержат высокотемпературную модификацию $LuBO_3$ с фатеритовой структурой ($P6_3/mmc$) и Al_5BO_9 в соотношении 24/76 мас.%.

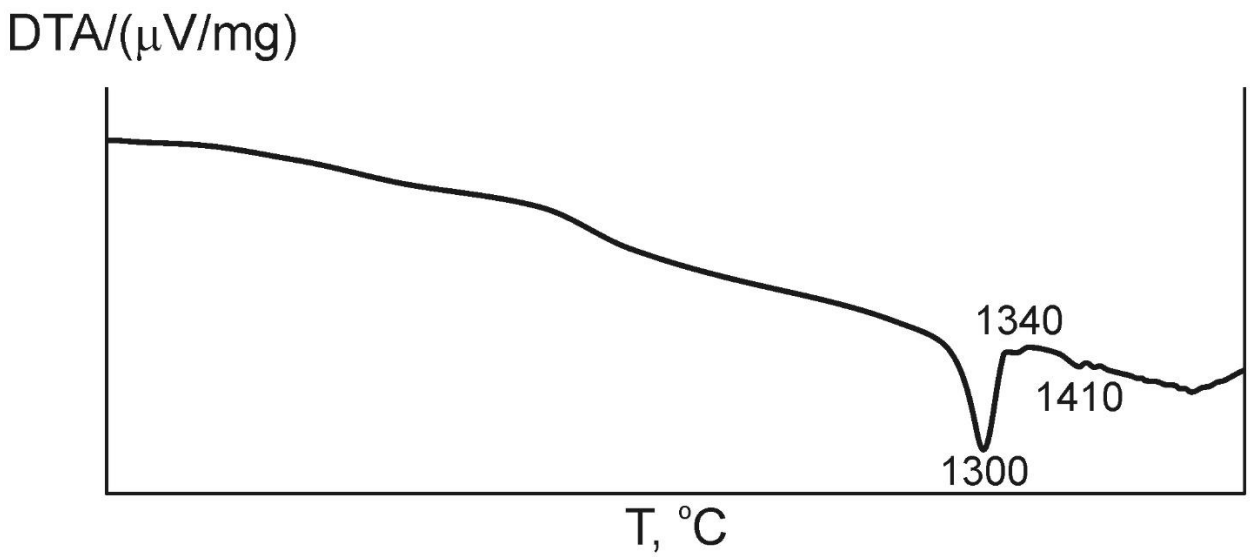
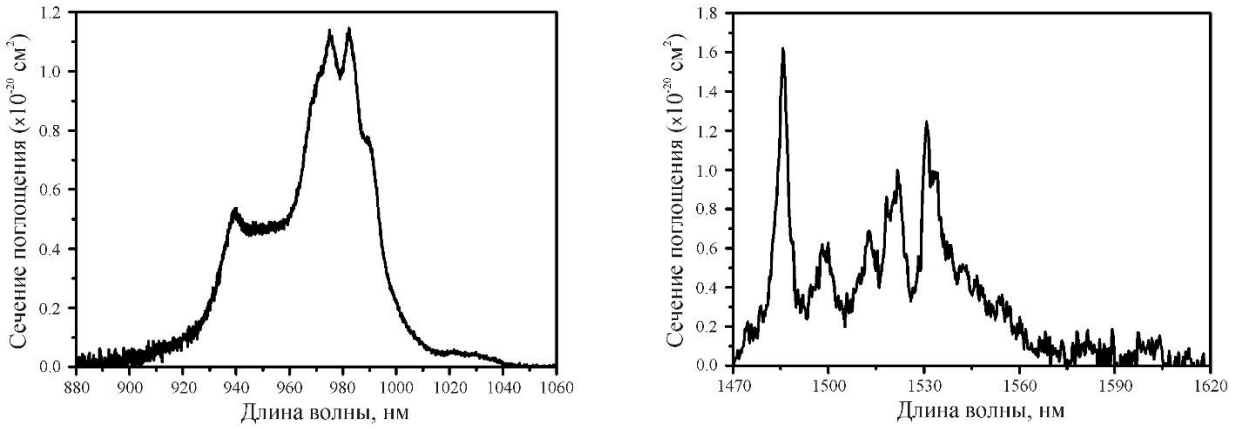


Рис. 53. Результаты дифференциального термического анализа кристалла LuAB.

3.3. Спектроскопические исследования

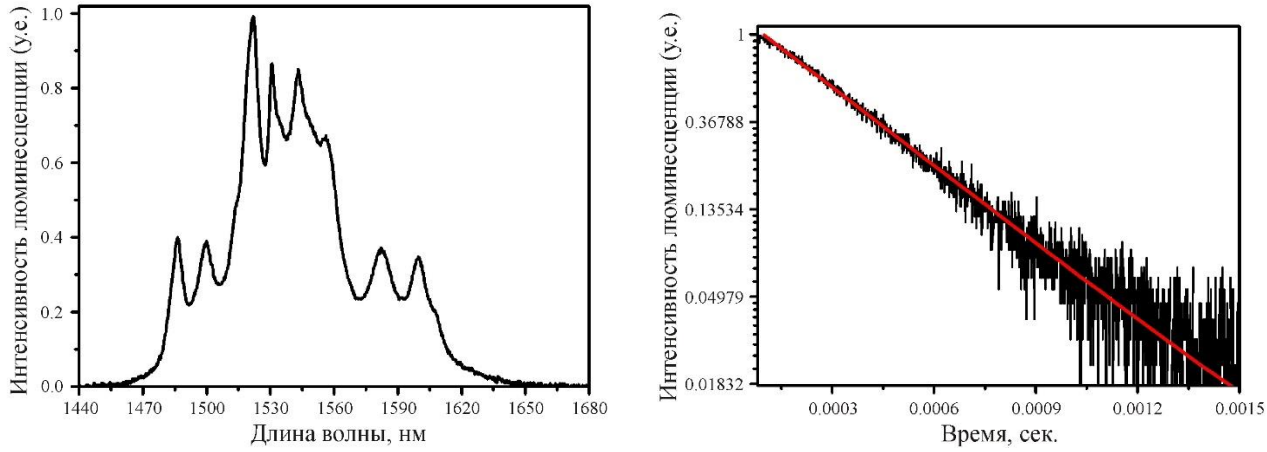
Неполяризованный спектр поглощения кристалла (Er,Yb):LuAB в спектральном диапазоне 880-1060 нм (переход $^2F_{7/2}\rightarrow{}^2F_{5/2}$ для ионов иттербия) содержит широкую полосу поглощения в районе 980 нм с максимальным сечением $1.1\cdot10^{-20}$ см^2, что совпадает с длиной волны излучения коммерческих InGaAs лазерных диодов (рис. 54а). В неполяризованных спектрах поглощения (Er,b):LuAB при комнатной температуре наблюдается ряд локальных максимумов в диапазоне 1470-1620 нм (максимальный при 1485 нм, переход $^4I_{15/2}\rightarrow{}^4I_{13/2}$ для ионов эрбия) при сечение поглощения $1.6x10^{-20}$ см^2 (рис. 54б).



а б

Рис. 54. Спектры поперечных сечений поглощения кристалла (Er,Yb):LuAB в неполяризованном свете при комнатной температуре: а - в области 1 мкм; б - в области 1.5 мкм.

Для спектра люминесценции кристалла (Er,Yb):LuAB характерна структурированная полоса с пиком на длине волны 1522 нм (Рис. 55а). Затухание люминесценции в области около 1,5 мкм носит моноэкспоненциальный характер, а время затухания составляет 330±5 мкс (рис. 55б).



а б

Рис. 55. Спектр люминисценции в области 1.5 мкм при комнатной темепературе (а) и кинетика затухания люминесценции с уровня $^4I_{13/2}$ ионов эрбия (б) для кристалла (Er,Yb):LuAB.

Глава 4: СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ $RAl_3(BO_3)_4$, где R – Y, Gd, Lu

4.1 Синтез стеклокристаллических композитов

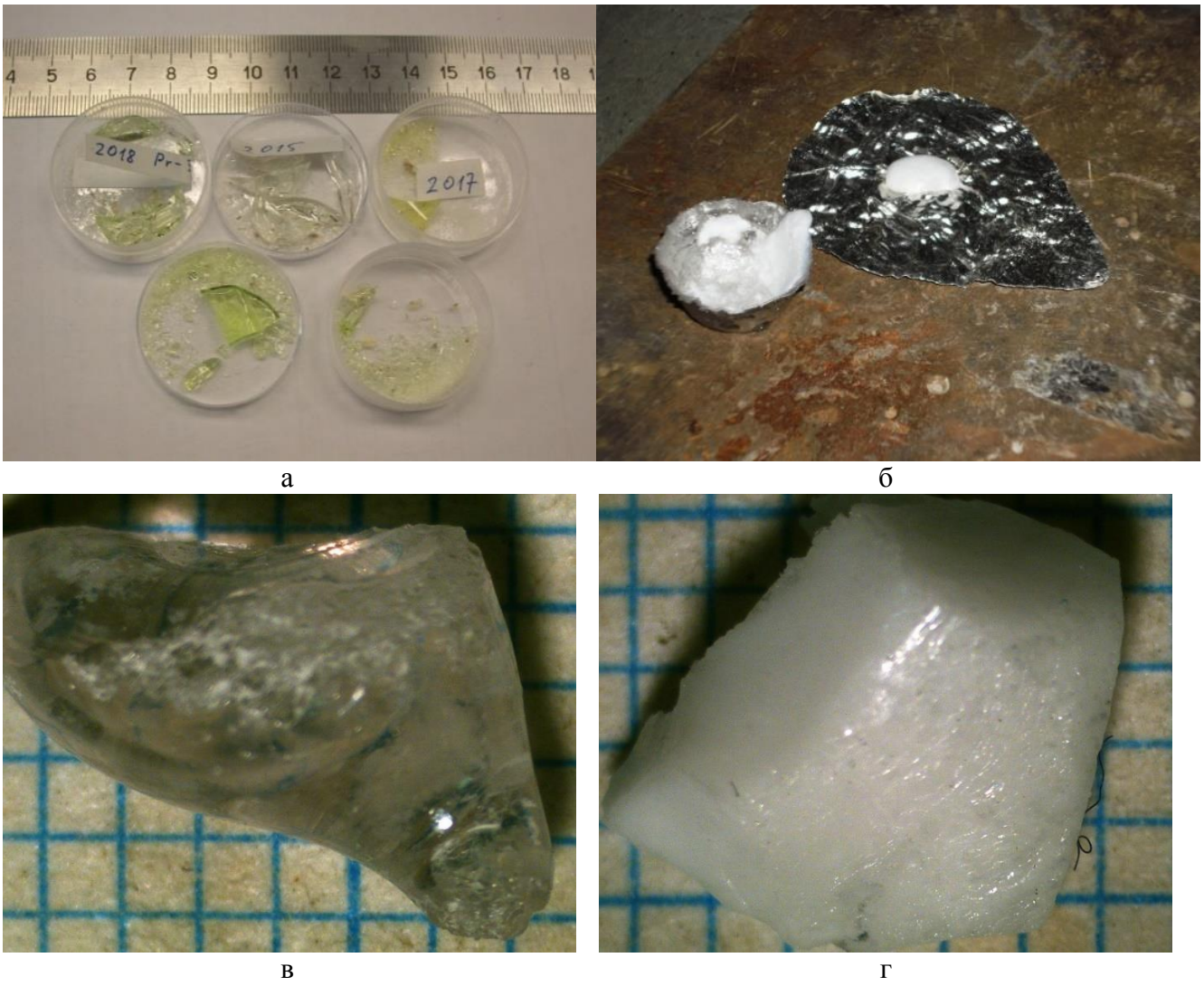
Синтезированы стеклокристаллические композиты на основе GdAB, YAB и LuAB. При исходном составе шихты, соответствующем стехиометрии YAB, формируется непрозрачная стеклокерамика (глазурь). В то же время, при добавлении к ней до 100 мас.% борного ангидрида и продолжительной выдержке расплава при температуре не менее 1250°C материал становился прозрачным (стекло) (рис. 56а). В случае GdAB глазурь формируется и при избытке H_3BO_3 вплоть до 1350°C (рис. 56 б,в). Стеклокерамика на основе LuAB формируется при 1300°C (рис. 56г). Повышение температуры до 1325°C при избытке H_3BO_3 в расплав позволяет получать прозрачные образцы. Таким образом, температуры полной гомогенизации обогащенного борным ангидридом расплава составили 1250°C, 1350°C и 1325°C для YAB, GdAB и LuAB-содержащих стеклокристаллических композитов соответственно.

Нижеприведенная таблица отражает общее число образцов, состав исходных веществ, условия синтеза стеклокристаллических композитов заданного состава, а также включает в себя характеристику полученных образцов.

Таблица 12. Опыты по синтезу стеклокристаллических композитов.

Формула	Условия синтеза	Результат
$Y_{0.97}Ce_{0.03}Al_3(BO_3)_4$	1250°C – выдержка 2ч	Глазурь
$Y_{0.97}Ce_{0.03}Al_3(BO_3)_4$	Предварительный твердофазный синтез. 1250°C – выдержка 3ч	Глазурь
$Y_{0.97}Ce_{0.03}Al_{2.4}Sc_{0.6}(BO_3)_4$ +100%-ный избыток H_3BO_3	Предварительный твердофазный синтез. 1250°C – выдержка 3.5ч	Стекло
$Y_{0.99}Ce_{0.01}Al_{2.4}Sc_{0.6}(BO_3)_4$ +100%-ный избыток H_3BO_3	1250°C – выдержка 4ч	Стекло
$Y_{0.91}Ce_{0.09}Al_{2.4}Sc_{0.6}(BO_3)_4$ +100%-ный избыток H_3BO_3	1250°C – выдержка 4ч	Стекло
$Y_{0.97}Pr_{0.03}Al_{2.4}Sc_{0.6}(BO_3)_4$ +100%-ный избыток H_3BO_3	1250°C – выдержка 4ч	Стекло
$Y_{0.97}Pr_{0.03}Al_{2.4}Sc_{0.6}(BO_3)_4$ +100%-ный избыток H_3BO_3	Предварительный твердофазный синтез. 1250°C – выдержка 4ч	Стекло
$Y_{0.91}Pr_{0.09}Al_{2.4}Sc_{0.6}(BO_3)_4$ +100%-ный избыток H_3BO_3	Предварительный твердофазный синтез.	Стекло

	1250°C – выдержка 4ч	
$Y_{0.91}Pr_{0.09}Al_{2.4}Sc_{0.6}(BO_3)_4$ +100%-ный избыток H_3BO_3	1250°C – выдержка 4ч	Стекло
$Y_{0.97}Ce_{0.03}Al_3(BO_3)_4$	1)1250°C – выдержка 1ч 2)1250°C – выдержка 4ч 3)1300°C – выдержка 4ч 4)1350°C – выдержка 4ч	1) Глазурь 2) Глазурь 3) Глазурь 4) Глазурь + стекло
$GdAl_3(BO_3)_4$ +100%-ный избыток H_3BO_3	1350°C – выдержка 2ч	Стекло
$GdAl_3(BO_3)_4$	1) 1200°C – выдержка 4ч 2) 1250 °C - выдержка 4ч	1) Расплав слить не удалось 2) Глазурь
$GdAl_3(BO_3)_4$ +100%-ный избыток H_3BO_3	1) 1250°C – выдержка 2ч 2) 1300°C – выдержка 2ч	1) Расплав слить не удалось 2) Глазурь
$GdAl_3(BO_3)_4$ +100%-ный избыток H_3BO_3	1275°C – выдержка 3ч	Глазурь
$GdAl_3(BO_3)_4$ +100%-ный избыток H_3BO_3	1350°C – выдержка 2ч	Стекло
$YAl_3(BO_3)_4$+100%-ный избыток H_3BO_3	1350°C – выдержка 1ч	Стекло + глазурь
$YAl_3(BO_3)_4$+100%-ный избыток H_3BO_3	1350°C – выдержка 3ч	Стекло
$Y_{0.98}Yb_{0.02}Al3(BO_3)_4$+100%-ный избыток H_3BO_3	1250°C – выдержка 3ч	Стекло
$Y_{0.86}Yb_{0.11}Er_{0.02}Al3(BO_3)_4$ +100%-ный избыток H_3BO_3	1250°C – выдержка 3ч	Стекло
$Y_{0.81}Yb_{0.11}Er_{0.08}Al_3(BO_3)_4$ +100%-ный избыток H_3BO_3	1250°C – выдержка 3ч	Стекло
$Y_{0.85}Yb_{0.11}Er_{0.04}Al_3(BO_3)_4$ +100%-ный избыток H_3BO_3	1250°C – выдержка 3ч	Стекло
$GdAl_3(BO_3)_4$+100%-ный избыток H_3BO_3	1275°C – выдержка 3ч	Глазурь
$YAl_3(BO_3)_4$ +100%-ный избыток H_3BO_3	1350°C – выдержка 3ч	Стекло
$Lu_{0.875}Yb_{0.11}Er_{0.015}Al_3(BO_3)_4$	1300°C – выдержка 3ч	Глазурь
$LuAl_3(BO_3)_4$	1350°C – выдержка 3ч	Стекло
$LuAl_3(BO_3)_4$ +100%-ный избыток H_3BO_3	1325°C – выдержка 3ч	Стекло



а б

в г

Рис. 56. Синтезированные стеклокристаллические композиты:
а – прозрачные на основе YAB
б – стеклокерамика на основе GdAB. Размер образца около 8мм
в – прозрачные на основе GdAB. 1 мм-шкала
г – стеклокерамика на основе LuAB. 1мм-шкала.

4.2 Рентгенофазовый анализ

Рентгенограммы стеклокристаллических композитов на основе $YAl_3(BO_3)_4$ и $GdAl_3(BO_3)_4$ сравнивались с рентгенограммами кристаллов $YAl_3(BO_3)_4$ и $GdAl_3(BO_3)_4$ соответственно с целью обнаружения совпадения пиков.

Для $YAl_3(BO_3)_4$ по наличию или отсутствию пиков можно выделить 2 типа рентгенограмм:

а) Без четких пиков, характерные для аморфных веществ (рис. 57). Подобную картину дают прозрачные образцы, синтезированные с избытком борной кислоты в составе исходной шихты.

б) Рентгенограммы с выделением четких пиков интенсивности, свидетельствующих о наличии кристаллической фазы в стекле (рис. 58). Часть этих пиков совпадает по расположению с пиками рентгенограммы кристалла YAB. Такая картина характерна для непрозрачных стеклокристаллических композитов.

На рентгенограммах прозрачных GdAB-содержащих композитов всегда присутствует четкий основной пик, а также несколько неявных, частично совпадающих с отражениями, характерными для монокристалла GdAB. Однозначная идентификация кристаллической фазы затруднительна из-за высокого фона, создаваемого стекловиидной матрицей (рис. 59). В глазури GdAB стехиометрического состава также обнаружена фаза, рентгеновский спектр которой, согласно базе данных ICDD, соответствует соединению Al_5BO_9 (рис. 60).

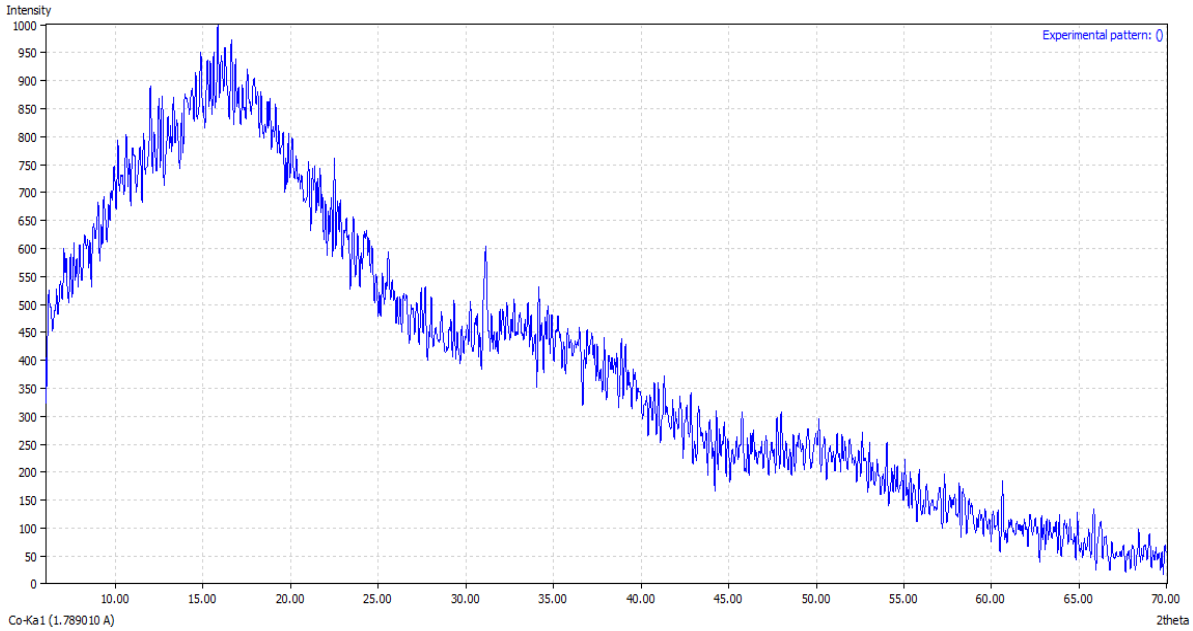


Рис. 57. Рентгенограмма прозрачного стеклокристаллического композита на основе YAB.

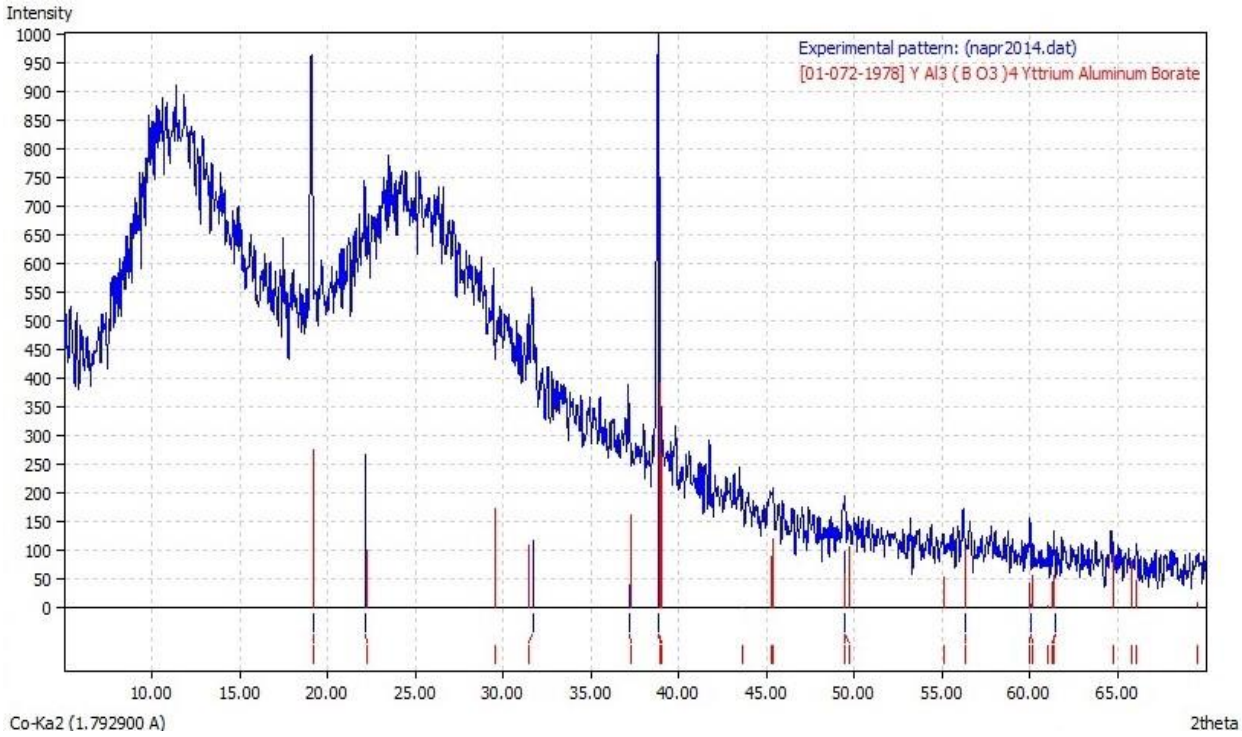


Рис. 58. Рентгенограмма стеклокерамики на основе YAB.

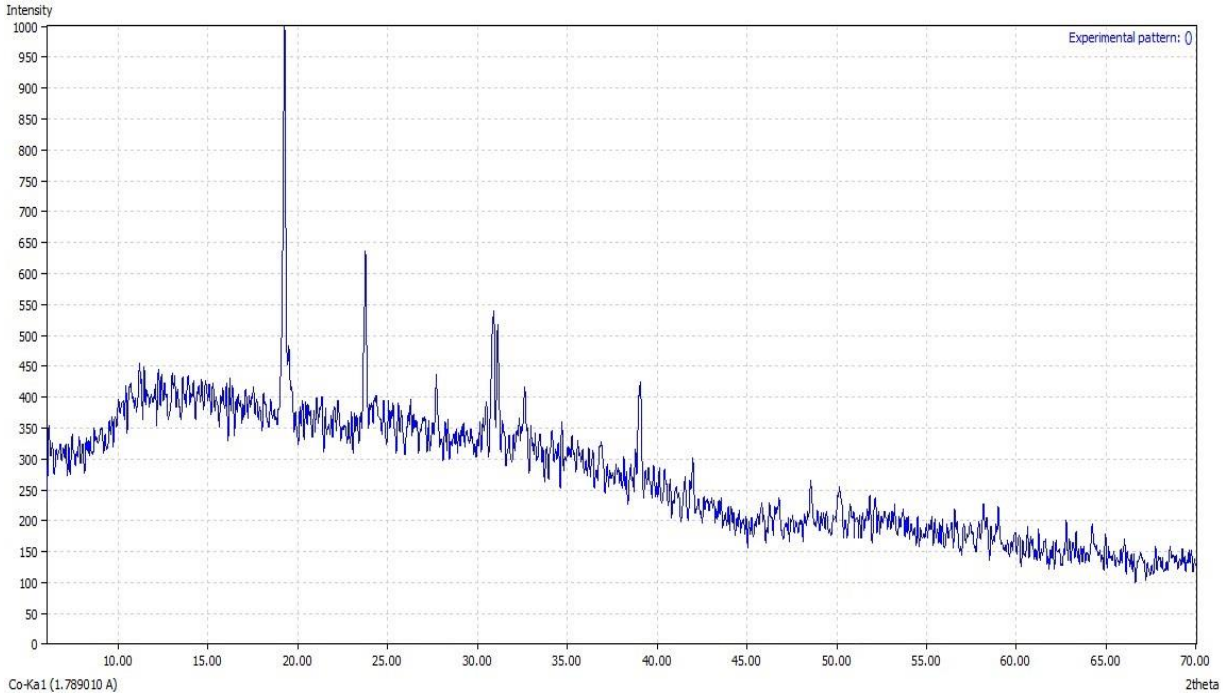


Рис. 59. Рентгенограмма прозрачного стеклокристаллического композита на основе GdAB.

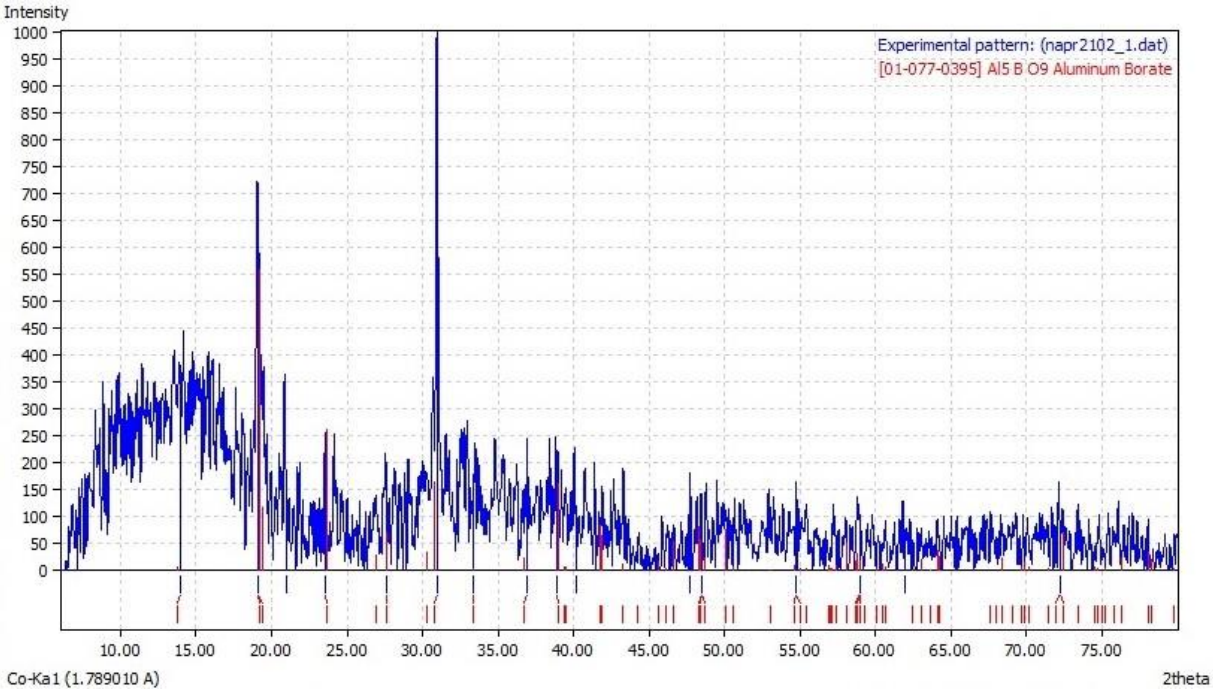


Рис. 60. Рентгенограмма стеклокерамики на основе GdAB.

4.3 ИК спектроскопия

На ИК-спектрах стеклокристаллических композитов на основе $YAl_3(BO_3)_4$ при избытке борного ангидрида наблюдаются интенсивные полосы поглощения валентных колебаний BO_3-треугольников в районе 1380, 1240 $см^{-1}$ и деформационных колебаний этого радикала в области ~700 $см^{-1}$, а также более слабые полосы валентных колебаний тетраэдров BO_4 на ~1090, 1030 $см^{-1}$. Подобная картина типична для боратных стекол. В спектрах непрозрачных образцов стехиометричного состава появляется большое число полос в широком интервале частот: 1390–1270 $см^{-1}$ (валентные колебания BO_3), 920–880 $см^{-1}$ (валентные колебания BO_4), в области 700 $см^{-1}$ и при более низких частотах. Это свидетельствует о возникновении новых связей через общие атомы кислорода между треугольными и тетраэдрическими группировками, т.е. о возможном зарождении кристаллической структуры (рис. 61).

У стеклокристаллических GdAB-содержащих композитов как прозрачных, так и непрозрачных проявляются полосы в диапазоне 1375–1260 $см^{-1}$, соответствующем валентным колебаниям изолированных BO_3-групп, в области 830–670 $см^{-1}$ – деформационным колебаниям этих же ионов, а в при 570–460 $см^{-1}$ – колебаниям иона Al^{3+} в октаэдрическом окружении атомов кислорода. Кроме того, в спектре присутствуют слабые полосы в области 1200–900 $см^{-1}$, которые можно отнести к колебаниям тетраэдрических группировок BO_4, что также предполагает присутствие кристаллической фазы в стекловидной матрице (рис. 62).

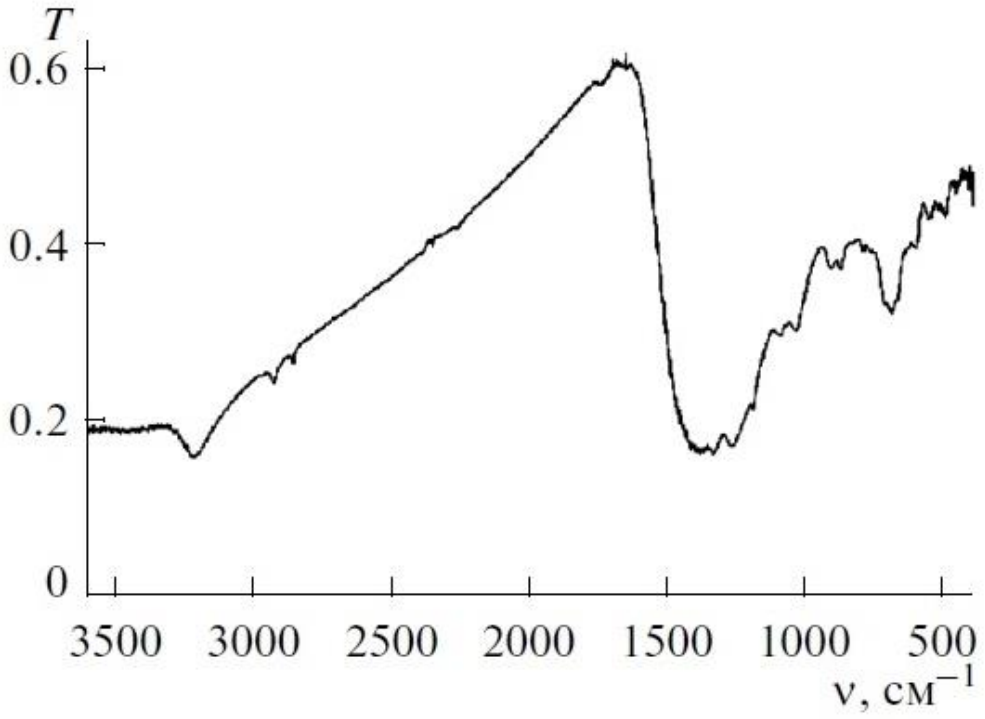


Рис. 61. ИК-спектр стеклокристаллического композита на основе YAB.

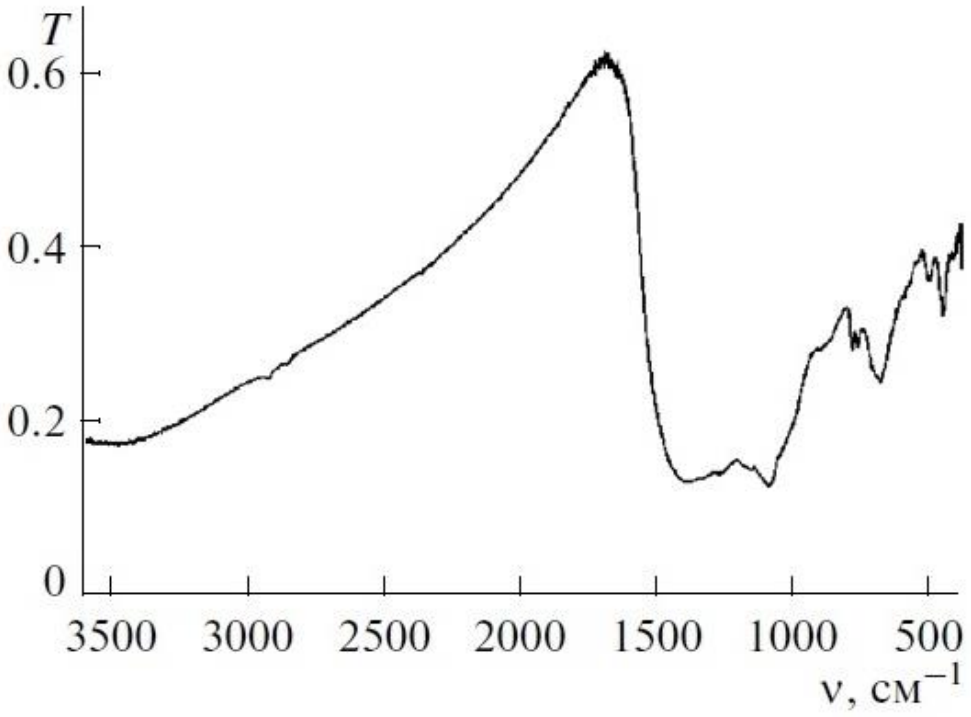


Рис. 62. ИК-спектр стеклокристаллического композита на основе GdAB.

4.4 Электронномикроскопические исследования

Синтезированные стеклокристаллические композиты исследованы методом электронной микроскопии с целью обнаружения кристаллической фазы в стекловидной матрице.

Изучение прозрачных образцов на основе YAB не обнаруживает проявлений кристаллизации. (рис. 63)

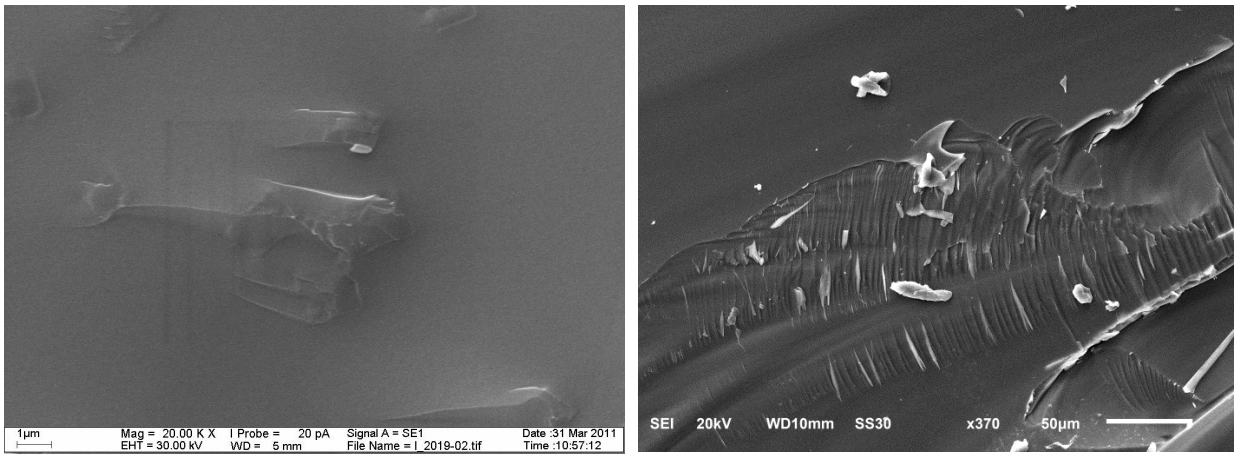


Рис. 63. Прозрачное стекло на основе YAB. Проявлений кристаллизации не наблюдается.

На электронно-микроскопических изображениях непрозрачных образцов на основе YAB проявляются полости, образованные, вероятно, при выходе газов во время кристаллизации. В ряде случаев, согласно микрозондовому анализу, в полостях просматриваются участки иного состава, что может свидетельствовать о формировании в ней наноразмерной кристаллической фазы (рис. 64)

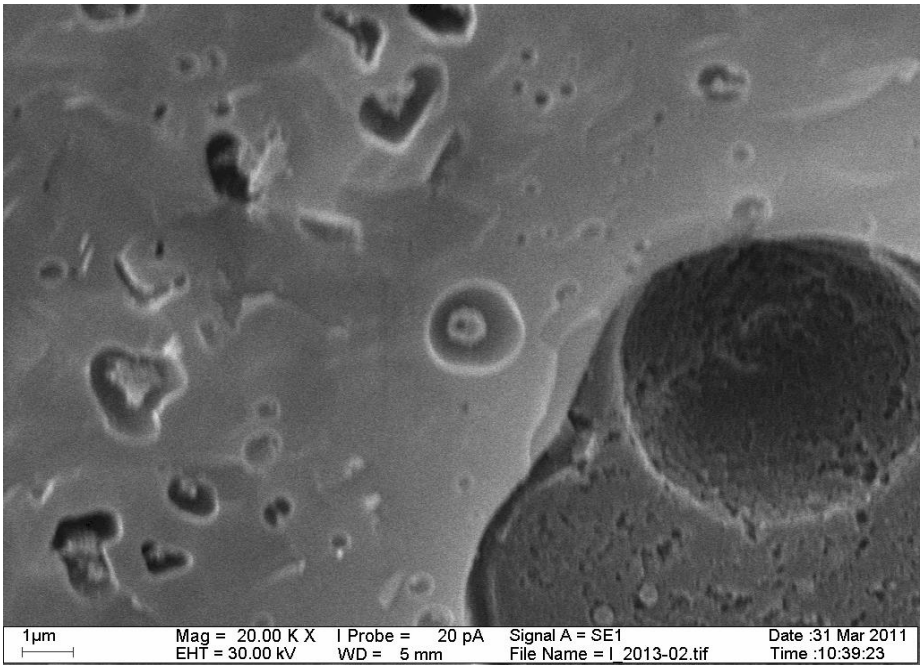


Рис. 64. Стеклокерамика на основе YAB. В полостях возможно присутствие кристаллической фазы.

В прозрачных GdAB-содержащих композитах обнаружены представленные на рис. игольчатые кристаллические индивиды (рис. 65), в то время как в образцах глазури на основе GdAB (рис. 66а,б) и LuAB (рис. 67) наблюдаются два типа кристаллических фаз размером в несколько микрометров: удлиненные кристаллы с отношением длины к ширине ~ 10/1 и идиоморфные призматические индивиды.

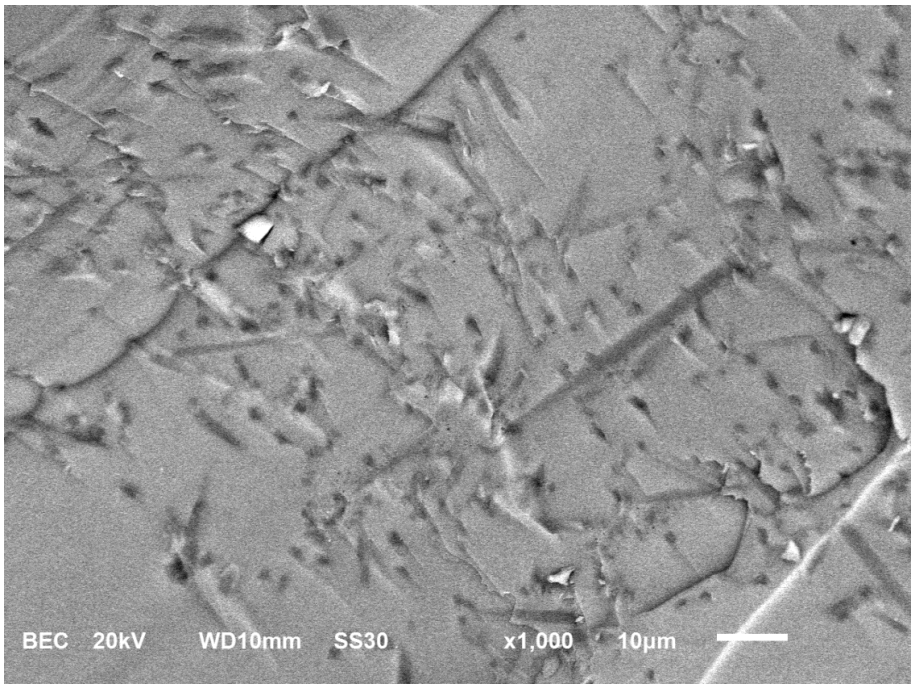
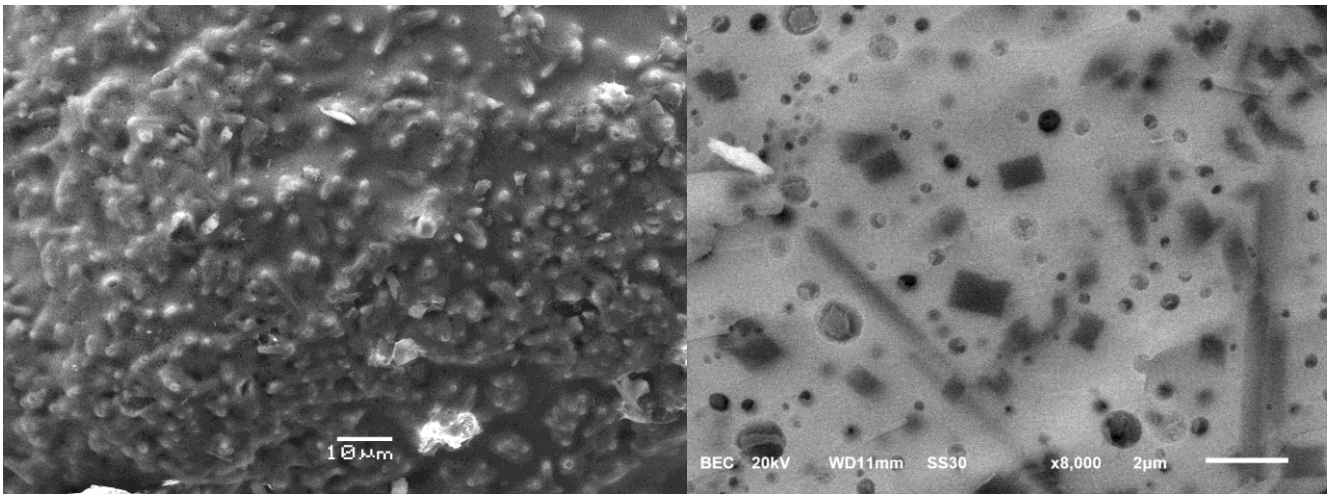


Рис. 65. Прозрачные стеклокристаллические композиты на основе GdAB. Изображение в отраженных электронах.



а б

Рис. 66. Стеклокерамика на основе GdAB (а – изображение во вторичных электронах, б – изображение в отраженных электронах).

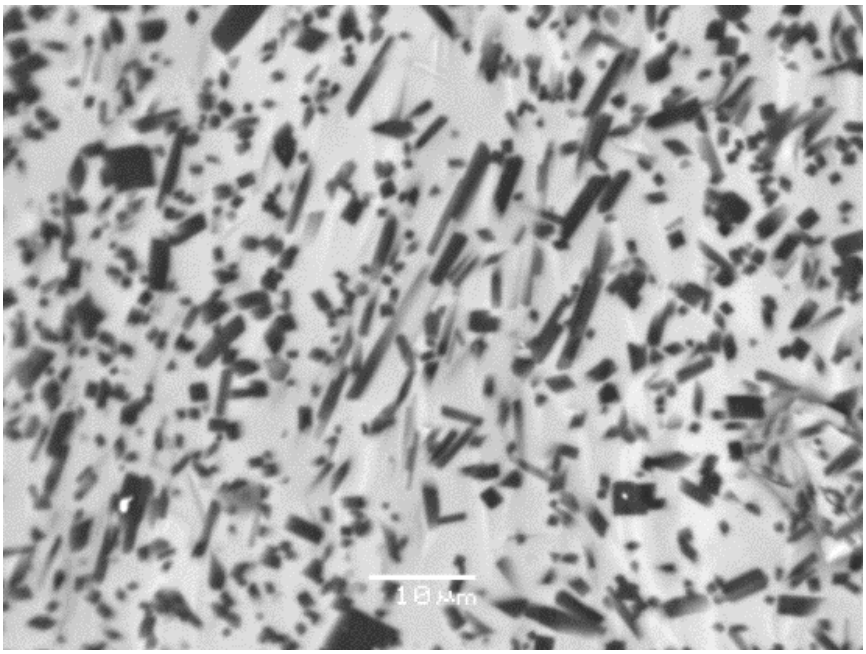


Рис. 67. Стеклокерамика на основе LuAB. Изображение в отраженных электронах.

Проведен анализ распределения химических элементов в рамках выбранного участка образца GdAB-содержащего стеклокристаллического композита. Гадолиний распределяется равномерно, в то время как кислород и алюминий концентрируются в определенных областях (рис. 68). Наибольшая концентрация глинозема приурочена к области нахождения кристаллических фракций в стеклянной матрице.

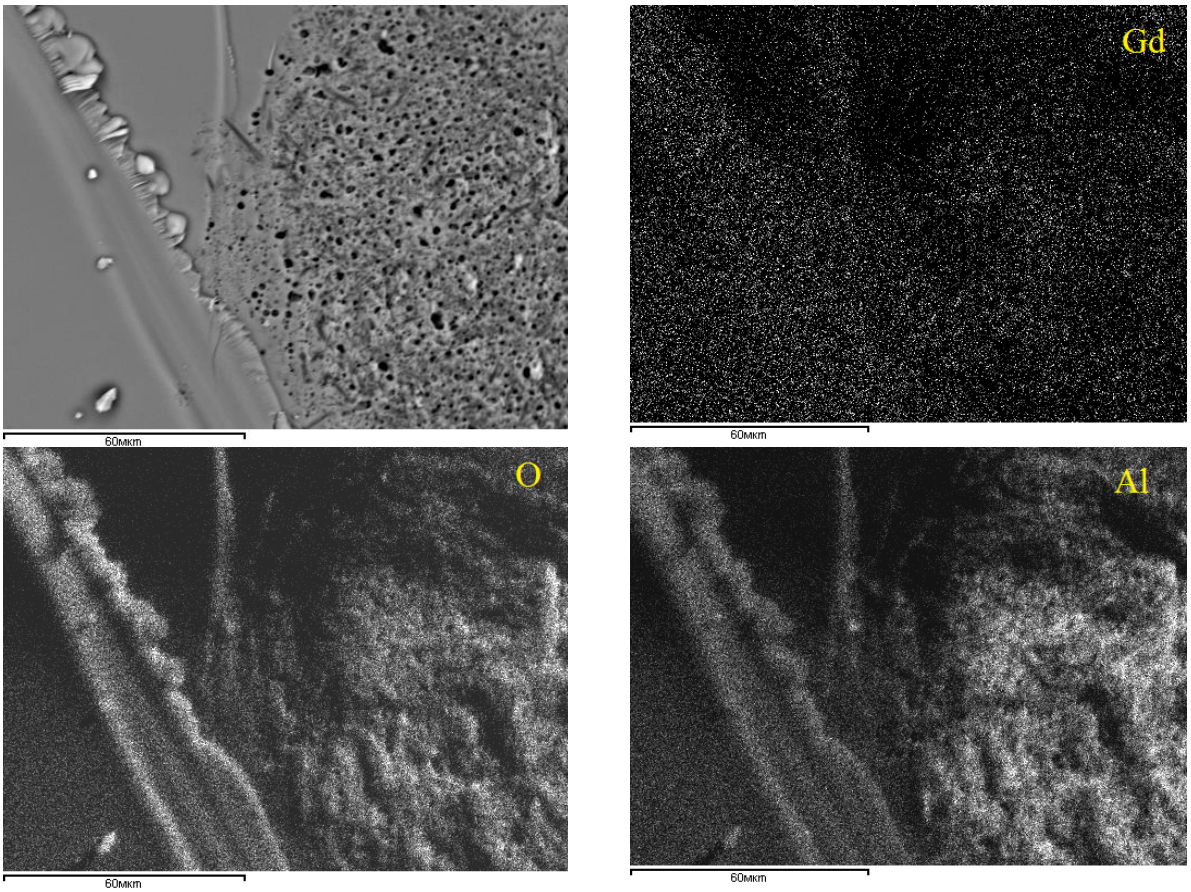


Рис. 68. Распределение Gd, Al и O на выбранном участке образца.

4.5 Объёмная рентгеновская томография

Методом объемной рентгеновской томографии получена серия изображений плоских срезов на одном из образцов (рис. 69).

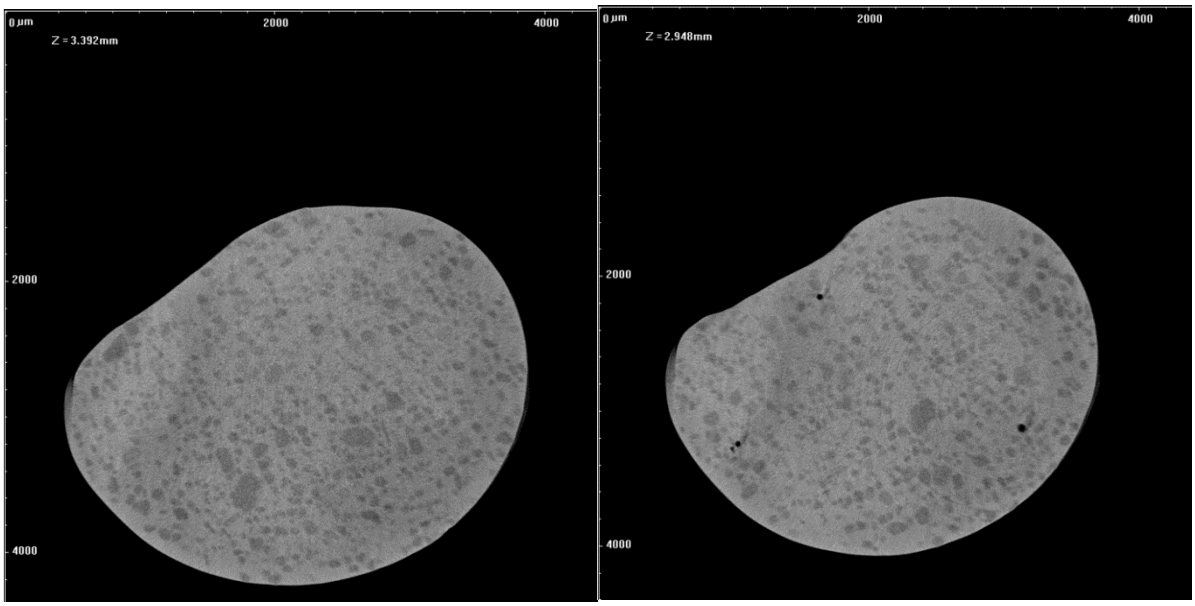


Рис. 69. Плоские срезы образца стеклокристаллического композита на основе GdAB.

На полученных изображениях явно выделяются две фазы: темная – кристаллическая, соответствующая меньшему рентгеновскому поглощению, и светлая – стекловидная, характеризующаяся большим поглощением. Также на ряде снимков наблюдаются полости. С помощью программы DataViewer получен срез по трем осям (рис. 70).

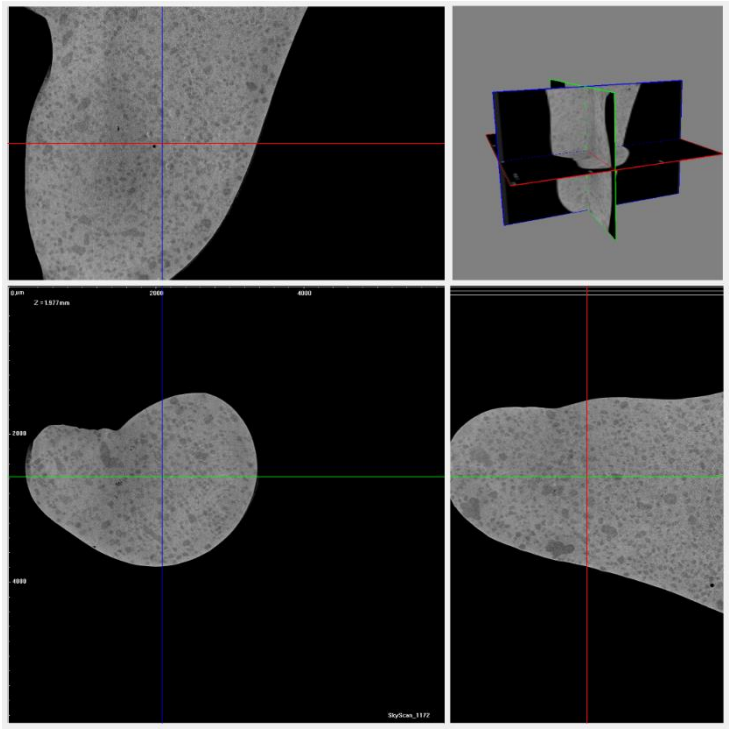


Рис. 70. Срез образца стеклокристаллического композита на основе GdAB по трем осям, полученный в программе DataViewer.

Построенная трехмерная модель участка образца в форме куба 1 мм^3 наглядно демонстрирует пространственное распределение в нем кристаллической фазы (рис. 71). При обработке полученных данных в программе CT-An установлено, что процентное ее содержание в выбранном объеме достигает 32.5%, а полости составляют 0.35% объема.

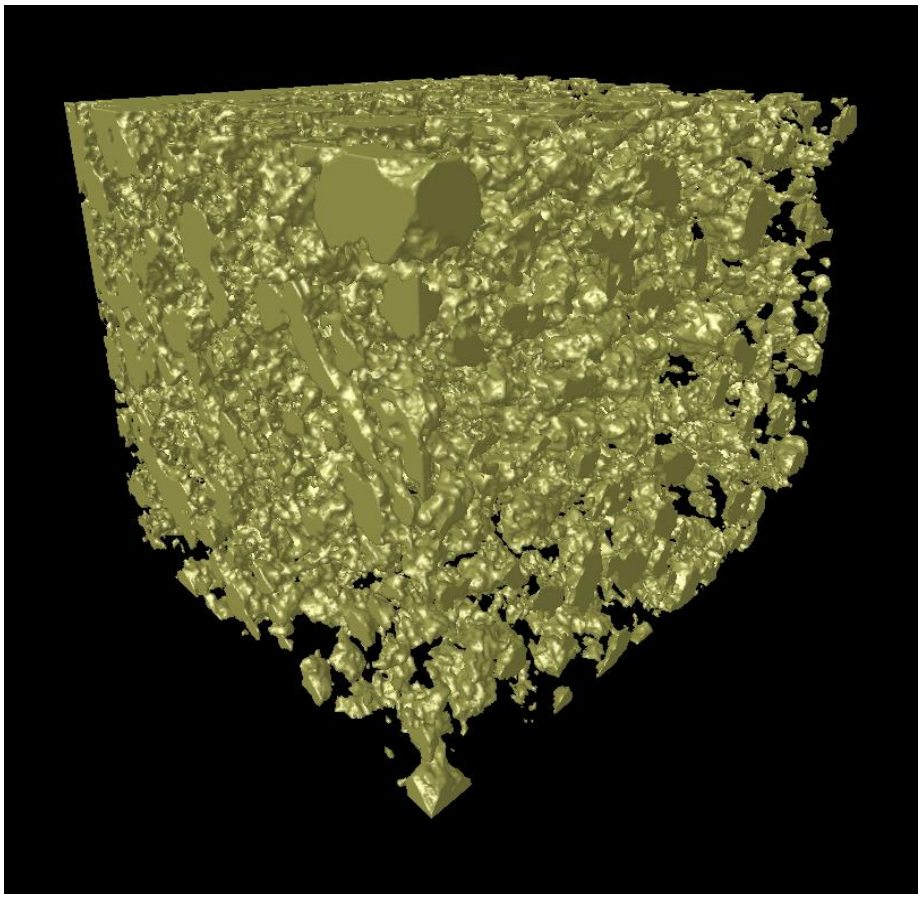
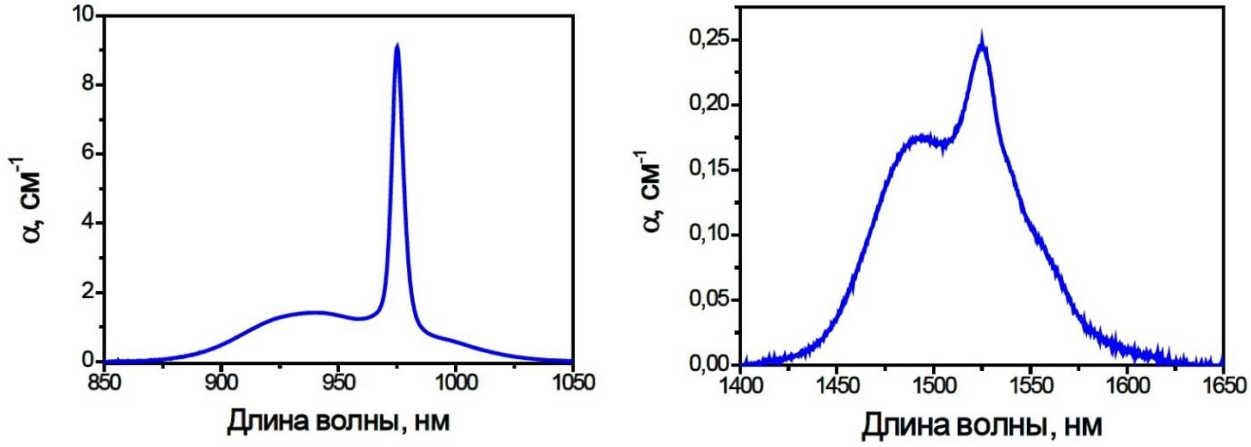


Рис. 71. 3D-модель участка образца в форме куба объемом 1мм^3.

4.6 Спектроскопические свойства стеклокристаллических композитов, легированных ионами Er^{3+} и Yb^{3+}

В рамках совместного проекта с сотрудниками Центра оптических материалов и технологий БНТУ (15-55-4061 бел_мол_а) измерены спектры поглощения и люминесценции, а также кинетики затухания люминесценции стеклокристаллических композитов на основе YAB , активированного ионами Yb^{3+} и соактивированного ионами Er^{3+} и Yb^{3+}.

Измерение спектров поглощения производилось на двухлучевом спектрофотометре для спектральных областей, соответствующих энергетическому переходу ионов иттербия и эрбия. Спектр поглощения стеклокристаллического композита на основе (Er, Yb):YAB в области 850-1050 нм показан на рисунке 72а. Имеется широкая полоса поглощения, с высоким пиком на 975 нм, где коэффициент поглощения достигает 9,1 $см^{-1}$. Полученный спектр поглощения стеклокерамического композита сравним со спектрами функциональных фосфатных стекол, легированных иттербием [101]. Спектр поглощения (Er, Yb): YAB в области 1400-1650 нм показан на рисунке 72б и соответствует переходу $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ иона Er^{3+}.



а б

Рис. 72. Спектры коэффициента поглощения (Er,Yb):YAB - содержащего стеклокристаллического композита в областях (а) 850 – 1050 нм и (б) 1400 – 1650 нм.

Измерение спектров люминесценции в области 1400 – 1700 нм производилось с использованием метода синхронного детектирования при возбуждении на длине волны 976 нм. Результат представлен на рисунке 73.

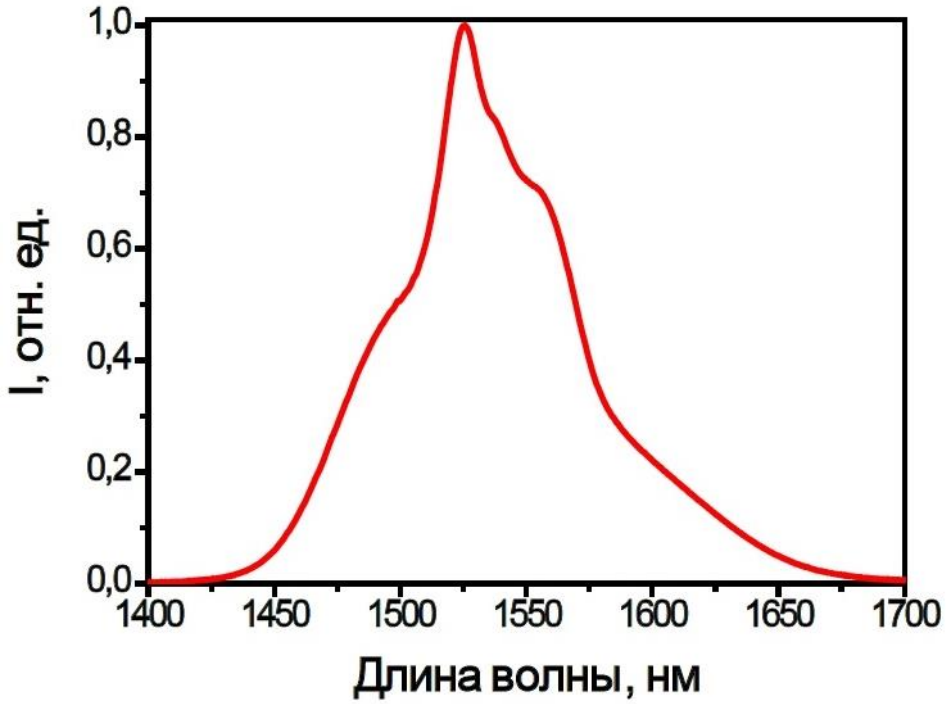


Рис. 73. Спектр интенсивности люминесценции (Er, Yb):YAB - содержащего стеклокристаллического композита в области 1400 – 1700 нм.

Измерения временных характеристик люминесценции производились для образцов с различной концентрацией примесных ионов по методу, позволяющему минимизировать влияние перепоглощения излучения люминесценции (повторного поглощения испущенных фотонов).

Кинетики затухания с уровня $^2F_{5/2}$ иона Yb^{3+} (переход $^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$) в образцах измерялись при возбуждении на длине волны 976 нм. Сигнал люминесценции регистрировался с помощью германиевого фотодетектора на 1080 нм. Время жизни уровня $^2F_{5/2}$ ионов Yb^{3+} составило 780±10 мкс. В случае (Er,Yb):YAB – содержащего кристаллического композита время жизни составило 190±10 мкс. (рис. 74). Сигнал люминесценции имеет отличный от моноэкспоненциального профиль затухания – как в случае активированных ионами эрбия, так и соактивированных эрбием и иттербием образцов. Такое затухание можно объяснить присутствием двух фаз в образцах – кристаллической и стекловидной.

Люминесценция соактивированных композитов на длине волны 1520 нм, соответствующей переходу $^4I_{13/2}$ - $^4I_{15/2}$, затухала по моноэкспоненциальному закону. Время жизни уровня $^4I_{13/2}$ иона Er^{3+} в соактивированном ионами эрбия и иттербия стеклокристаллическом композите составило 440±10 мкс (рис. 75).

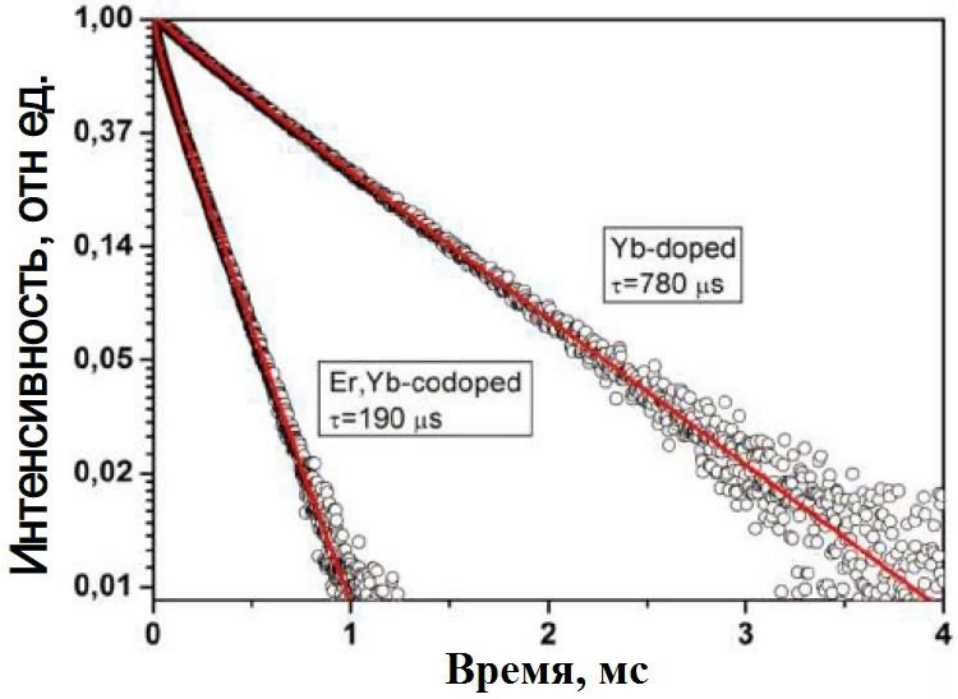


Рис. 74. Кинетика затухания люминесценции стеклокристаллических композитов при переходе $^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ иона Yb^{3+}.

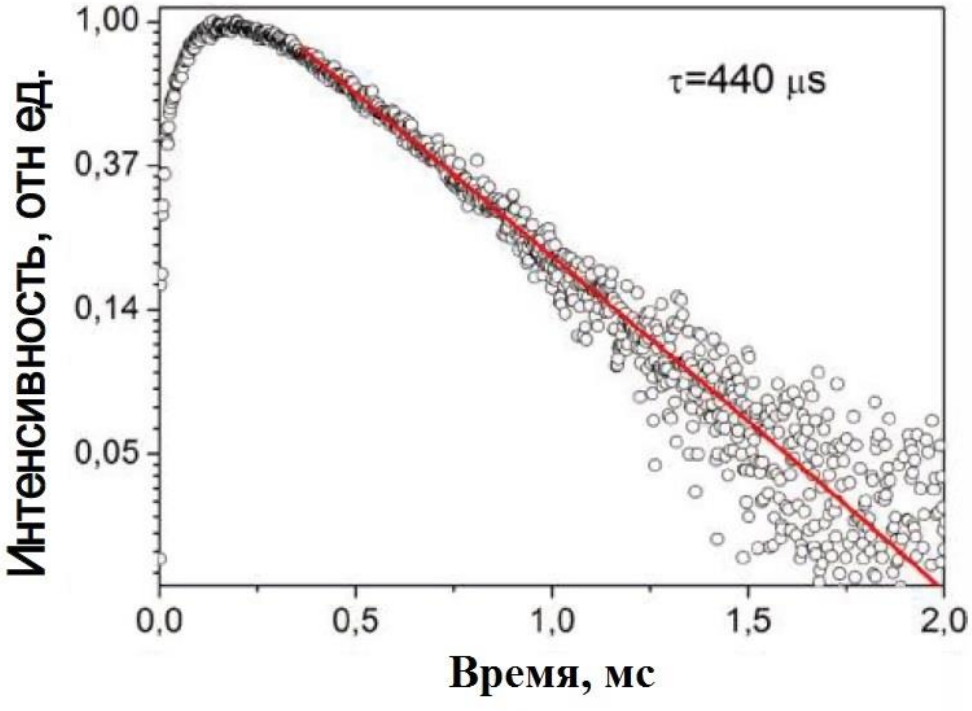


Рис. 75. Кинетика затухания люминесценции стеклокристаллических композитов при переходе $^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ иона Er^{3+}.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

В представленной работе на основе изучения фазообразования в системах $LuAl_3(BO_3)_4$-($K_2Mo_3O_{10}$-Lu_2O_3-B_2O_3) и $LuAl_3(BO_3)_4$-($K_2Mo_3O_{10}$-Al_2O_3-B_2O_3) показано, что кристаллы LuAB могут быть успешно получены в интервале температур 1130-900^{o}C из комплексного молибдатного раствора-расплава при концентрациях кристаллообразующего компонента в исходной шихте на уровне 20 - 45 мас.%. В результате, из раствора-расплава выращены на затравку легированные монокристаллы (Er,Yb):LuAB, изучена их термическая устойчивость, определены спектры поперечных сечений поглощения в неполяризованном свете в спектральных областях 880-1060 нм и 1470-1620 нм при комнатной температуре, спектры люминесценции и кинетики затухания люминесценции возбужденных состояний ионов-активаторов. Монокристаллы (Er,Yb):LuAB показывают спектроскопические характеристики, сходные с раннее изученными образцами лазерных кристаллов (Er,Yb):YAB и (Er,Yb):GdAB [61,102].

Синтезированы при различных температурно-концентрационных условиях стеклокристаллические композиты на основе YAB, GdAB и LuAB. Для YAB температура полной гомогенизации расплава составила 1250°C, для GdAB – 1350°C, а в случае LuAB - 1325°C. Методами РФА и ИК-спектроскопии идентифицирован кристаллический материал в стеклянной матрице, что в ряде случаев подтверждено методами сканирующей электронной микроскопии и объемной рентгеновской рентгеновской томографии. Показано, что при 100%-м избытке борного ангидрида в составе исходной шихты снижается содержание кристаллического вещества, о чем свидетельствует уменьшение числа отражений и их интенсивности на рентгенограммах, а также полос поглощения колебаний бор-кислородных радикалов в ИК-спектрах. Исследованы спектры и кинетика люминесценции стеклокристаллических композитов.

В результате сформулированы основные выводы:

1. Кристаллы LuAB получены в интервале 900–1130^{o}C из комплексного молибдатного раствора-расплава при концентрациях кристаллообразующего компонента в исходной шихте на уровне 20 - 45 мас.%. Отмечено, что при концентрации бората в исходной шихте менее 20 мас.% LuAB не кристаллизуется в указанном температурном диапазоне. Показана зависимость формы кристаллов LuAB от содержания B_2O_3 в составе растворителя: с увеличением концентрации последнего их габитус меняется от изометричного к удлиненному.

2. Выявлены закономерности фазообразования в системах 25 мас.% $LuAl_3(BO_3)_4$ – 75 мас.% ($K_2Mo_3O_{10}$-Lu_2O_3-B_2O_3) и 25 мас.% $LuAl_3(BO3)_4$ – 75 мас.% ($K_2Mo_3O_{10}$-B_2O_3-Al_2O_3), что реализовалось в фиксации границ температурно-концентрационных областей монофазной кристаллизации LuAB. В температурном интервале 900–1130 ^{o}C отсутствие побочных фаз $Al_5(BO)_3O_6$ и $LuBO_3$ обеспечивают следующие составы комплексного растворителя: 40-60 мол.%

$K_2Mo_3O_{10}$– 40-50 мол.% B_2O_3 – 0-10% Lu_2O_3 и 20-40 мол.% $K_2Mo_3O_{10}$ – 50-60 мол.% B_2O_3 – 10-20 мол.% Al_2O_3.

3. Установлено сходство спектроскопических характеристик монокристаллов (Er,Yb):LuAB с раннее изученными образцами лазерных кристаллов (Er,Yb):YAB и (Er,Yb):GdAB, что позволяет рассматривать кристаллы LuAB как элементную базу для высокоэффективных и компактных лазерных систем с диодной накачкой, работающих в условно безопасном для глаз спектральном диапазоне 1.5 -1.6 мкм.

4. Разработаны методические приемы синтеза GdAB, YAB и LuAB - содержащих стеклокристаллических композитов, основанные на закалке стехиометрического или обогащенного борным ангидридом расплава с возможностью предварительного твердофазного синтеза, обеспечившие получение однородных прозрачных и непрозрачных образцов; установлены температуры полной гомогенизации расплавов на основе YAB, GdAB и LuAB, составляющие 1250°C, 1350°C и 1325°C соответственно.

5. Показана возможность формирования кристаллической фазы при закалке боратного расплава, а также установлено сходство спектров поглощения функциональных фосфатных стекол и синтезированных в ходе настоящей работы стеклокристаллических композитов, что характеризуют последние как перспективные материалы для лазерных устройств.

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. *Denker B., Osiko V., Galagan B., Sverchkov S.* Luminescent properties of Bi-doped boro-alumino-phosphate glasses // Appl. Phys. B. 2007. V.87. P.135.
2. *Tolstik N.A., Kisel V.E., Kuleshov N.V., Maltsev V.V., Leonyuk N.I.* Er,Yb:$YAl_3(BO_3)_4$ – efficient 1.5 mkm laser crystal // Appl. Phys. B. 2009. V.97. №.2. P.357.
3. *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:$YAl_3(BO_3)_4$ laser at 1.5 – 1.6 mkm // Opt. Lett. V.33. 2008. P.83.
4. *Della Ventura G., Parodi G.C., Mottana A., Chaussidon M.* Peprossiite-(Ce), a new mineral from Campagnano (Italy): the first anhydrous rare-earth-element borate // European Journal of Mineralogy. 1993. V.5. P.53.
5. *Callegary A., Caucia F., Mazzi F. et.al.* The crystal structure of peprossiite-(Ce), an anhydrous REE and Al mica-like borate with squarepyramidal coordination for Al // Amer. Mineral. 2000. V.85. P.586.
6. *Иванова А.Г.* Структуры новых редкоземельных боратов и кристаллохимические закономерности их строения // Канд. дисс. 2006. МГУ.
7. *Годовиков А.А.* Минералогия // М.: Недра. 1983. 328 с.
8. *Костов И.* Минералогия // М.: Мир. 1971. 584 с.
9. *С.М. Александров, В.Л. Барсуков, В.В. Щербина*. Геохимия эндогенного бора // М: Наука. 1968. С.184.
10. *Головастиков Н.И., Белова Е. Н., Белов Н.В.* Кристаллическая структура еремеевита // Записки ВМО. 1955. Т. 84. С.405–414.
11. Mineralogy Database. www.mindat.org.
12. *Newnham R.E., Redman M.J. and Santoro R.P.* Crystal structure of yttrium and other rare–earth borates // J. Amer. Ceram. Soc. 1963. V.46. P.253–256.
13. *Bradley W. F., Graf D.L., Roth R.S.* The vaterite–type ABO_3 rare–earth borates // Acta Crystallogr. 1966. V.20. P.283–287.
14. *Nakatsuka A., Ohtaka O., Arima H., Nakayama N., Mizota T.* Aragonite–type lanthanum orthoborate, $LaBO_3$. Acta Cryst. 2006. V.62. P.103–105.
15. *Тананаев И.В., Джуринский Б.Ф., Чистова В.И.* Синтез метаборатов Dy–Lu и Y // Ж.неорг. материалы. 1975. Т.11. С.86–90.
16. *Abdullaev G. K., Mamedov K. S., Dzhafarov G. G.* The refined crystal structure of lanthanum metaborate $La(BO_2)_3$ // J. Kristallografiya. 1981. V.26. P.837–840.
17. *Пахомов В.И., Сильницкая Г.Б., Медведев А.В., Джуринский Б.Ф.* Кристаллическая структура метабората неодима // Ж. неорг. материалы. 1972. Т.8. С.1259–1263.

18. *Lin J.H., Zhou S., Yang L.Q., Yao G.Q., Su M.Z., You L.P.* Structure and luminescent properties of $Y_{17.33}(BO_3)_4$ $(B_2O_5)_2O_{16}$. // J. Solid State Chem. 1997. V.134. P.158–163.
19. *Awadh K. Singh, Mohit Tyagi, Daulat G. Desai, Shiv Govind Singh, Shashwati Sen, Sanjay C. Gadkari* A Comparative Study of $Li_6R(BO_3)_3$ (R = Gd, Lu, and Y) Single Crystals for Thermal Neutron Detection // Phys. Status Solidi B. 2018. V.215 I.18. Art.1800224
20. J.P. Chaminade, O. Viraphong, F. Guillen, C. Fouassier, B. Czirr Crystal growth and optical properties of new neutron detectors Ce 3+:$Li_6R(BO_3)_3$ (R=Gd,Y) // IEEE T NUCL SCI. 2001. V.48. I.4. P.1158–1161.
21. *Абдуллаев Г.К.* Физико-химическое исследование и кристаллохимия боратов I-III группы Периодической системы // Дисс. докт. хим. наук. Баку. 1978
22. *Bambauer H.U., Kindermann B.* Dorstellung and kristallographische daten von orthoboraten $(SE)_2Ca_3(BO_3)_4$ // Z. Krist. 1978. V.147. P.63–74.
23. *H.Bambauer, A.Khodaverdi, B.Kindermann, H.Steunl* // Z.Krist. V.147.1977. P.53-60.
24. *Norrestam R., Nygren M., Bovin J.-O.* Structural investigations of new calcium–rare earth (*R*) oxyborates with the composition $Ca_4RO(BO_3)_3$ // Chem. Mater. 1992. V.4. P.737–743.
25. *Iwai M., Kobayashi T., Furuya H., Mori Y., Sasaki T*. Crystal growth and optical characterization of rare–earth (*Re*) calcium oxyborate $ReCa_4O(BO_3)_3$ (*Re*=Y or Gd) as new nonlinear optical material // Jpn. J. Appl. Phys. 1997. V.36. P.276–279.
26. *Kindermann B.* Ein vermutlich mit burbankit isotypes lanthan–calciumborat // Z. Krist. 1977. V.146. P.67–72.
27. *Ballman A.A.* A new series of synthetic borates isostructural with the carbonate mineral huntite // J. Am. Mineral. 1962. V.47. P.1380–1383.
28. *Леонюк Н.И.* Физико–химические основы выращивания монокристаллов тугоплавких боратов для квантовой электроники // Дис. докт. хим. наук. М. МГУ. 1985.
29. *Мальцев В.В*. Выращивание монокристаллов купратов, боратов и родственных соединений и их генетическая связь с природными прототипами // Дис. докт. хим. наук. Москва. МГУ. 2014.
30. *Альшинская Л.И., Леонюк Н.И., Позднякова Н.В., Белов Н.В.* Исследование кристаллов редкоземельно–железистых и редкоземельно–галлиевых боратов методом количественного рентгеноспектрального анализа // Кристаллография. 1978. Т.23. С.534–538.
31. *Chani V.I., Shimamura K., Inoue K. and Fukuda T.* Preparation of some rare–earth borates $(R,Bi)(Al,Ga)_3(BO_3)_4$ with huntite structure by flux method // Jpn. J. Appl. Phys. 1994. V.33. P.247–250.

32. *Blasse G., Bril A.* Crystal structure and fluorescence of some lanthanide gallium borates // J. Inorgan. Nucl. Chem. 1966. V.29. P.266–267.
33. *Takahashi T., Yamada O., Ametani K*. Preparation and some properties of rare earth iron borates $RFe_3(BO_3)_4$ // Mater. Res. Bull. 1975. V.10. P.153–156.
34. *Beier B., Meyn J.-P., Knappe R., Boller K.-J., Huber G., Wallenstein R.* A 180 mW Nd:$LaSc_3(BO_3)_4$ single–frequency TEM microchip laser pumped by an injection–locked diode–laser array // J. Appl. Phys. 1994. V.58. P.381–388.
35. *Braun B., Kärtner F.X., Keller U., Meyn J.P., Huber G.* Passively Q–switched 180–ps Nd:$LaSc_3(BO_3)_4$ // Opt. Lett. 1996. V.21. P.405–407.
36. *Kurazhkovskaya V.S., Dobretsova E.A., Borovikova E.Yu, Maltsev V.V., Leonyuk N.I.* Infrared spectroscopy and the structure of rare-earth chromium borates RCr3(BO3)4 (R = La-Er) // J. Struct. Chem. 2011. V.52. I.4. P.699-707.
37. *N. Leonyuk.* Structural aspects in crystal growth of anhydrous borates // J. Cryst. Growth. 1997. V.174. P.301-307.
38. *Тимофеева В.А.* Рост кристаллов из растворов–расплавов // М.: Наука. 1978. 268 с.
39. *В.Н. Собаченко, Л.А. Петров, Э.Я. Огнева.* Фтор и бор в магматических и метасоматических образованиях Даванской и Приморской зон глубинных разломов Прибайкалья // Ежегодник Инст. геохимии СО АН СССР. 1972. Р.187-191.
40. *H. Richter, G. Breitling, F. Herre.* Struktur des glasigen B_20_3 // Z. Naturforsch. 1954. V.9a. P.390-402.
41. *В. Чеховский* // Автореф. дисс. канд. хим. наук. Л.: ЛГУ (1980) 28 с.
42. *Леонюк Н.И., Леонюк Л.И.* Кристаллохимия безводных боратов // М. МГУ. 1983. 216 с.
43. *N.I. Leonyuk* Acid-base properties of anhydrous borate systems // Contemporary Boron Chemistry.Spec. Publ. №.253. 2000. P.96-99.
44. *Леонюк Н.И.* Кристаллические бораты – оптические материалы нового поколения // Природа. 2007. №12. С.53-60.
45. *Леонюк Н.И.* Выращивание новых оптических кристаллов из боросодержащих растворов-расплавов // Кристаллография. 2008. Т.53. С.546-554.
46. *Витинг Л.М.* Расплавленные растворители для высокотемпературной калориметрии // Итоги науки и техники ВИНИТИ АН СССР. 1978. Т.4. С.5.
47. *С.М. Александров, В.Л. Барсуков, В.В. Щербина*. Геохимия эндогенного бора // М: Наука (1968) 184 с.
48. *Chin S.R., Hong H.Y-P.* CW Laser action in acentric $NdAl_3(BO_3)_4$ and $KNdP_4O_{12}$ // J. Optics Commun. 1975. V.15. P.345–350.

49. *Леонюк Н.И., Мальцев В.В., Копорулина Е.В., Волкова Е.А., Некрасова Л.В., Пилипенко О.В.* Кристаллогенезис в многокомпонентных расплавах. // сб. "Проблемы кристаллологии". М. ГЕОС. 2009. Вып.6. С.178–212.
50. *Дорожкин Л.М., Куратев И.И., Житнюк В.А., Шестаков А.В., Шигорин В.Д., Шипуло Г.П.* Нелинейные оптические свойства кристаллов неодим–иттрий–алюминиевого бората // Квантовая электроника. 1983. Т.10. №.7. С.1497–1498.
51. *Amano Sh., Yokoyama S., Koyama H., Amano S., Mochizuki T.* Diode pumped NYAB green laser // Rev. Laser. Engin. 1989. V.17. P.48–51.
52. *Hattendorf H.-D., Huber G., Danielmeyer H.G.J.* Efficient cross pumping of Nd^{3+} by Cr^{3+} in $Nd(Al,Cr)_3(BO_3)_4$ // Phys. C: Solid State Phys. 1978. V.11. P.2399–2404.
53. *Filimonov A.A., Leonyuk N.I., Meissner L.B., Timchenko T.I., Rez I.S.* Nonlinear optical properties of isomorphic family of crystals with yttrium–aluminium borate (YAB) structure // Krist. und Technik. 1974. V.9. P.63–66.
54. *Леонюк Н.И., Пашкова А.В., Тимченко Т.И.* Кристаллизация и некоторые характеристики $(Y,Er)Al_3(BO_3)_4$ // ДАН СССР. 1979. Т. 245. С. 1109–1111.
55. *Földvári I., Beregi E., Munoz F., Sosa R., Horváth V.* The energy levels of Er^{3+} ion in yttrium aluminum borate (YAB) single crystals // J. Optic. Mater. 2002. V.19. P.241–244.
56. *Földvári I., Beregi E., Solarz P., Dominiak–Dzik G., Ryba–Romanowski W., Watterich A.* Luminescence of YAB:Er single crystal // J. Phys. Stat. Sol. 2007. V.4. P.893–896.
57. *Baraldi A., Capelletti R., Magnani N., Mazzera M., Beregi E. and Földvári I.* Spectroscopic investigation and crystal field modeling of Dy^{3+} and Er^{3+} energy levels in yttrium aluminium borate (YAB) single crystals // J. Phys.: Condens. Matter. 2005. V. 17. P. 6245–6255.
58. *Jiang H., Li J., Wang J. Xu X., Liu H., Teng B., Zhang C., Dekker P., Wang P.* Growth of $Yb:YAl_3(BO_3)_4$ crystals and their optical and self–frequency–doubling properties // J. Cryst. Growth. 2001. V.233. P.248–252.
59. *Dekker P., Dawes J.M., Piper J.A., Liu Y., Wang J.* 1.1 W CW self–frequency–doubled diode–pumped $Yb:YAl_3(BO_3)_4$ laser // J. Opt. Comm. 2001. V.195. P.431–436.
60. *You W., Huang Y., Chen Y., Lin Y., Luo Z.* The Yb^{3+} to Er^{3+} energy transfer in $YAl_3(BO_3)_4$ crystal // J. Optics Communications. 2008. V.281. P.4936–4939.
61. *Tolstik N.A., Kurilchik S.V., Kisel V.E., Kuleshov N.V., Maltsev V.V., Pilipenko O.V., Koporulina E.V., Leonyuk N.I.* Efficient 1 W continuous–wave diode–pumped $Er,Yb:YAl_3(BO_3)_4$ laser // Optics Letters. 2007. V.32. P.3233–3235.
62. *Tolstik N.A., Huber G., Maltsev V.V., Leonyuk N.I., Kuleshov N.V.* Excited state absorption, energy levels, and thermal conductivity of Er^{3+}:YAB. Appl. Phys. 2008. V. 92. P. 567–571.

63. *Volkova E.A., Leonyuk N.I.* Growth of Yb:$YAl_3(BO_3)_4$ thin films by liquid–phase epitaxy. J. Cryst. Growth. 2005. V.275. P.2467–2470.
64. *Волкова Е.А., Ксенофонтов Д.А., Мальцев В.В., Леонюк Н.И., Кабалов Ю.К., Барило С.Н., Бычков Г.Л., Толстик Н.А., Кулешов Н.В.* Жидкофазная эпитаксия монокристаллических слоев $YAl_3(BO_3)_4$, соактивированыых Er и Yb, – основы планарных волноводов // Неорганические материалы. 2011. Т.47. №.9. С.1079-1082.
65. *Gorbachenya K.N., Kisel V.E., Yasukevich A.S., Maltsev V.V., Leonyuk N.I., Kuleshov N.V.* Eye-safe 1.55 μm passively Q-switched Er,Yb:$GdAl_3(BO_3)_4$ diode-pumped laser // Optics Letters. 2016. V.41. №.5. P.918-921.
66. *Gorbachenya K., Kisel V., Yasukevich A., Prudnikova M., Kuleshov N., Maltsev V., Leonyuk N., Choi S., Rotermund F.* Passively Q-switched Er,Yb:$GdAl_3(BO_3)_4$ laser with single-walled carbon nanotube based saturable absorber // Laser Physics Letters. 2017. V.14. №3. c.art. 035802.
67. *Н.И. Леонюк, Л.И. Леонюк* Морфология и фазовые равновесия минералов // ММА, Варна. 1986. С.75-80.
68. *Mills A.D.* Crystallographic Data for New Rare Earth Borate Compounds, $RX_3(BO_3)_4$ // Inorg. Chem. 1962. V.1. P.960–961.
69. *Белоконева Е.Л., Азизов А.В., Леонюк Н.И, Симонов М.А.* Кристаллическая структура $YAl_3(BO_3)_4$ // Ж. структурной химии. 1981. Т.22. С.196-199
70. *Белоконева Е.Л., Пашкова А.В., Тимченко Т.И., Белов Н.В.* Кристаллическая структура новой моноклинной модификации высокотемпературного *TR*Al– бората $GdAl_3(BO_3)_4$ // ДАН СССР. 1981. Т.261. С.361–365.
71. *Белоконева Е.Л., Леонюк Н.И., Пашкова А.В., Тимченко Т.И.* Новые модификации редкоземельно-алюминиевых боратов // Кристаллография. 1988. Т.33. С.1287-1288.
72. *Некрасова Л.В.* Фазовые соотношения при раствор-расплавной кристаллизации редкоземельно-алюминиевых боратов // дис. канд. хим. наук. Москва. МГУ. 2011.
73. *Н.И. Леонюк, О.Н. Масалова* Область кристаллизации иттрий-алюминиевого бората в псевдотройной системе $YAl_3(BO_3)_4$-PbF_2-B_2O_3 // Вестник МГУ. сер. Геология. №.5. 1972. С.103-104.
74. *Тимченко Т.Н., Азизов А.В., Пашкова А.В.* Растворимость некоторых LnAl3(B03)4 в боромолибдатных растворах-расплавах // ДАН СССР. Неорган. материалы. 1984. Т.20. С.1708-1710.
75. *Leonyuk N.I., Leonyuk L.I.* Growth and characterization of $RM_3(BO_3)_4$ crystals // Progr. in Crystal Growth and Charact. of Materials. 1995. V.31. P.179-278.

76. *Белоконева Е.Л., Симонов М.А., Пашкова А.В., Тимченко Т.И., Белов Н.В.* Кристаллическая структура высокотемпературной моноклинной модификации Nd,Al– бората $NdAl_3(BO_3)_4$ // ДАН СССР. 1980. Т.255. С.854–858.
77. *Beregi E., Sajó I., Lengyel K. et al.* Polytypic modifications in heavily Tb and Eu doped gadolinium aluminum borate crystals // J. Cryst. Growth. 2012. V.351. P.72.
78. *Куражковская В.С., Боровикова Е.Ю., Леонюк Н.И., Копорулина Е.В., Белоконева Е.Л.* Инфракрасная спектроскопия и строение политипных модификаций боратов $RM_3(BO_3)_4$ (*R*=Nd, Gd, Y; M=Al, Ga, Cr, Fe) // Ж. структурной химии. 2008. Т.49. С.1075–1081.
79. *Лодиз Р., Паркер Р.* Рост монокристаллов // М. Мир. 1974. 540 с.
80. *Elwell D., Scheel H.J.* Crystal Growth from high–temperature solutions // Acad. Press. 1975. 630p.
81. *Порай–Кошиц М.А., Атовмян Л.О.* Кристаллохимия и стереохимия координационных соединений молибдена // М. Наука. 1974. 352 с.
82. *Пилипенко О.В., Мальцев В.В., Копорулина Е.В., Леонюк Н.И., Толстик Н.А., Кулешов Н.В.* Выращивание лазерных кристаллов (Yb,Er):$YAl_3(BO_3)_4$ // Кристаллография. 2008. Т.53. №.2. С.361–363.
83. *Zili Cao, Xuesong Yu, Yinchao Yue, Zhanggui Hu*. Synthesis and growth mechanism of tubular $YAl_3(BO_3)_4$ crystals in millimeter diameter // J. Cryst. Growth. 2013. V.362. P. 111-115.
84. *Xuesong Yu, Yinchao Yue, Jiyong Yao, Zhanggui Hu*. $YAl_3(BO_3)_4$: Crystal growth and characterization // J. Cryst. Growth. 2010. V.312. P.3029-3033.
85. *Boldyrev K.N., Popova M.N., Bettinelli M., Temerov V.L., Gudim I.A., Bezmaternykh L.N., Aka G., Loiseau P., Leonyuk N.I.* Quality of the rare earth aluminum borate crystals for laser applications, probed by high-resolution spectroscopy of the Yb^{3+} ion // Optical Materials. 2012. V.34. P.1885-1889.
86. *Jing Li, Qiang Li, Jiyang Wang, Hongyang Zhao, Ximin Liang.* Growth, thermal and optical properties of Yb:$GdYAl_3(BO_3)_4$ crystal // Optical Materials. 2007. V.29. P.1741-1745.
87. *Majchrowski A., Ebothe J., Fuks-Janczarek I., Makowska-Janusik M.; Sahraoui B.; Kityk, I. V.* Two-photon absorption in YAB:Cr^{3+} nanocrystallites // Optical Materials. 2005. V.27. P.675-678.
88. *Леонюк Н.И.* Изучение растворимости $YAl_3(BO_3)_4$ в расплаве калиевого тримолибдата и выращивание кристаллов на затравку // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1976. Т.12. С.554–555.
89. *Азизов А.В., Леонюк Н.И., Тимченко Т.И., Белов Н.В.* Кристаллизация иттрий–алюминиевого бората из раствора в расплаве на основе калиевого тримолибдата // ДАН СССР. 1979. Т. 246. С. 91–93.

90. *Соколова Е.В., Азизов А.В., Симонов М.А. и др.* Кристаллическая структура синтетического орто-3-бората $Al_5(BO_3)O_6$ // ДАН СССР. 1978. Т.243. С.655-658.

91. *Тимченко Т.И., Леонюк Н.И., Пашкова А.В., Журавлева О.Л.* Область монофазной кристаллизации неодим–алюминиевого ортобората в молибдатном растворе–расплаве // ДАН СССР. 1979. Т.246. С.613–615.

92. *Тимченко Т.И., Пашкова А.В., Азизов А.В., Трошин А.Ю.* Кристаллизация гадолиний–алюминиевого ортобората в растворе–расплаве на основе калиевого тримолибдата // ДАН СССР. 1981. Т.258. С.106–109.

93. *Леонюк Н.И., Тимченко Т.И., Альшинская Л.И., Пашкова А.В., Азизов А.В., Белов Н.В.* Условия высокотемпературной кристаллизации, состав и морфология кристаллов безводных боратов // Мат. XI съезда ММА. М. Наука. 1980. С. 310–317.

94. *Азизов А.В., Леонюк Н.И., Тимченко Т.И.* Выращивание кристаллов $YAl_3(BO_3)_4$ из раствора в расплаве // Проблемы Кристаллологии. 1982. вып.3. С.246-256.

95. *Леонюк Н.И., Леонюк Л.И., Пашкова А.В. Бутузова Г.С., Богданова А.В., Резвый В.Р.* Раствор-расплавная кристаллизация некоторых тугоплавких материалов // Проблемы кристаллологии. 1989. Т.3. С.152-169.

96. *Martinez Vazquez R., Jolanta Prywer, Dieguez E.* Simulations of doped $YAl_3(BO_3)_4$ crystals shape // J. Cryst. Growth. 2005. V.275. P.909-913.

97. *Maltsev V.V., Koporulina E.V., Leonyuk N.I., Gorbachenya K.N., Kisel V.E., Yasukevich A.S., Kuleshov N.V.* Crystal growth of CW diode-pumped $(Er^{3+},Yb^{3+}):GdAl_3(BO_3)_4$ laser material // J.Cryst. Growth. 2014. V.401. P.807-812.

98. *Levin E.M., Roth E.S., Martin J.B.* Polymorphism of ABO_3 type rare earth borates // Am. Mineral. 1961. 46**.** P.1030–1055.

99. *Timchenko T.I., Leonyuk N.I, Butuzova G.S.* Solubility of NdAl-borate in the $BaO\text{-}2B_2O_3$ flux // Sov. Phys. Crystallogr. 1980. V.25. I.4. P.515-516.

100. *Koporulina E.V., Leonyuk N.I., Barilo S.N., Kurnevich L.A., Bychkov G.L., Mokhov A.V., Bocelli G., Righi L.* Flux Growth, Composition, Structural and Thermal Characteristics of $(R_xY_{1-x})Al_3(BO_3)_4$ (R=Nd, Gd; x=1, 0.6, 0.65, 0.7 and 0.75) Crystals // J. Cryst. Growth. 1999. V.198-199. P.460-465.

101. *P. Laporta, S. Taccheo, S. Longhi, O. Svelto, C. Svelto*. Erbium–ytterbium microlasers: optical properties and lasing characteristics // Opt. Mater. 1999. V.11. P.269.

102. *Gorbachenya K.N., Kisel V.E., Yasukevich A.S., Maltsev V.V., Leonyuk N.I., Kuleshov N.V.* High Efficient Continuous-Wave Diode-Pumped $Er,Yb:GdAl_3(BO_3)_4$ Laser // Opt. Lett. 2013. V.38. №.14. P.2446-2448.

103. *Хозяинов М.С., Козорезов Е.В.* Неразрушающий анализ структуры минеральных образований с использованием рентгеновского компьютерного микротомографа // М.:ВНИИ геоинформсистем. 1996. С.71.