

УДК 548.5

ВЫРАЩИВАНИЕ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ КРИСТАЛЛОВ $\text{RMgB}_5\text{O}_{10}$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{La}, \text{Gd}$)

© 2020 г. Д. Д. Митина¹, *, В. В. Мальцев¹, Н. И. Леонюк¹, К. Н. Горбаченя²,
Р. В. Дейнека², В. Э. Кисель², А. С. Ясюкевич², Н. В. Кулешов²

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

²Центр оптических материалов и технологий Белорусского национального технического университета,
пр. Независимости, 65, Минск, 220013 Беларусь

*e-mail: varya-mitya@mail.ru

Поступила в редакцию 11.03.2019 г.

После доработки 16.04.2019 г.

Принята к публикации 06.05.2019 г.

Исследованы и оптимизированы условия спонтанной раствор-расплавной кристаллизации $\text{RMgB}_5\text{O}_{10}$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{La}, \text{Gd}$) и оценены перспективы выращивания этих кристаллов на затравках. Раствор-расплавным методом с применением растворителя $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ получены монокристаллы $(\text{Er}, \text{Yb}):\text{YMgB}_5\text{O}_{10}$ оптического качества, измерены их теплопроводность и оптические характеристики на предмет дальнейшего применения в лазерах с диодной накачкой, работающих в спектральном диапазоне 1.5–1.6 мкм. Для монокристалла $(\text{Er}, \text{Yb}):\text{YMgB}_5\text{O}_{10}$ определены спектры поперечных сечений поглощения в спектральных областях 800–1100 и 1400–1650 нм. Показано, что монокристаллы $(\text{Er}, \text{Yb}):\text{YMgB}_5\text{O}_{10}$ имеют сходные характеристики с $(\text{Er}, \text{Yb}):\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$, перспективным с точки зрения применения в современных лазерных устройствах ближнего ИК-диапазона, и представляют собой материал, способный в силу более простой технологии выращивания заменить $\text{RAl}_3(\text{BO}_3)_4$ в подобных устройствах.

Ключевые слова: рост кристаллов, раствор-расплавная кристаллизация, редкоземельные бораты, лазерные материалы, нелинейно-оптические кристаллы

DOI: 10.31857/S0002337X2002013X

ВВЕДЕНИЕ

Получение кристаллических материалов сложного химического состава для современных компактных технических устройств нового поколения связано с теоретическими, методическими и инструментальными проблемами, которые возникают при их кристаллизации из многокомпонентных сред. Особенно это актуально для расплавов боратов, строение которых до сих пор остается предметом научных дискуссий. Существование двух типов координационных полиэдров бора – BO_3 -треугольников и BO_4 -тетраэдров, склонных к формированию надструктурных группировок, в свою очередь приводит к увеличению вязкости расплава и стеклообразованию при охлаждении. Эти особенности требуют особого подхода при разработке методов выращивания кристаллов оптического качества. Несмотря на сложность получения, уникальные физические свойства ряда боратов стимулируют поиск и изучение новых соединений для использования в различных устройствах. Особенно привлекательны кристаллы, обладающие нелинейно-оптическими, лазерными, активно-нелинейными и

другими характеристиками. Еще одна причина для изучения новых систем – это то, что кристаллы сравнительно простого состава практически исчерпали свои возможности и существует необходимость поиска более прогрессивных материалов. К подобного рода объектам, например, относятся кристаллы тугоплавких боратов с общей формулой $\text{RAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (**RAB**), где R – иттрий или редкоземельный элемент (РЗЭ), изоструктурные малораспространенному карбонатному минералу хантиту $\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$ [1, 2].

Физические свойства и широкий спектр применения в разных областях кристаллов $\text{RAl}_3(\text{BO}_3)_4$ стали причиной для поиска новых материалов из класса боратов, в частности, изучения соединений $\text{RMgB}_5\text{O}_{10}$ (**RMB**), где R – лантаноиды, а также их сравнение с **RAB**. Кристаллы $\text{Nd}:\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$ представляют собой новый перспективный лазерный материал [3]. $\text{Yb}:\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$ может применяться в области длин волн 1053 и 1057 нм, что свидетельствует о возможности его использования в оптических устройствах терагерцового диапазона [4].

Изучение условий кристаллизации $\text{RMgB}_5\text{O}_{10}$, легированных ионами Er^{3+} и Yb^{3+} , и дальнейшая характеристика позволят оценить их потенциал по сравнению с боратами $\text{RAl}_3(\text{BO}_3)_4$ со структурой хангита, т.е. определить, какое из этих двух семейств боратов более эффективно для современных лазерных устройств ближнего ИК-диапазона.

Первоначально поликристаллические образцы RMB были получены в результате плавления смеси R_2O_3 , MgO и B_2O_3 при 1200°C , а затем охлаждения со скоростью $15^\circ\text{C}/\text{ч}$ [5]. Концентрации MgO и B_2O_3 были избыточными по отношению к стехиометрическим количествам для компенсации потерь на испарение. Соединение $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$ (LMB) плавится конгруэнтно при 1413 K , т.е. его кристаллы можно было бы выращивать методом Чохральского, однако в этом случае возникают проблемы, связанные с высокой летучестью MgO и B_2O_3 , которые испаряются с разными скоростями, поэтому сложно получить качественный кристалл большого размера и стехиометрического состава. Авторами [6] кристаллы $\text{Nd}^{3+}:\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$ выращивались раствор-расплавным методом (TSSG) с использованием растворителя $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{LiF}$. Соактивированные эрбием и иттербием их представители ($\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}:\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$ – также были получены методом TSSG в подобной системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{LiF}$. Концентрации ионов Er^{3+} и Yb^{3+} в кристалле $(\text{Er}, \text{Yb}):\text{LMB}$ составили 0.68 ат. % (0.43×10^{20} ат./ cm^3) и 7.51 ат. % (4.73×10^{20} ат./ cm^3) соответственно, а коэффициенты их распределения – 0.45 и 0.38 [7]. Кристаллы $\text{GdMgB}_5\text{O}_{10}$ (GMB) с примесями Er^{3+} и Yb^{3+} получены раствор-расплавным методом с использованием технологии TSSG и растворителя на основе $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ [8]. Шихта в валовом составе содержала $\text{Er}_{0.03}\text{Yb}_{0.20}\text{Gd}_{0.77}\text{MgB}_5\text{O}_{10}$ и $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ в молярном соотношении 1 : 2.

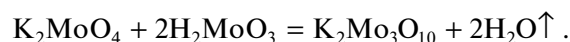
Цель настоящей работы – получение кристаллов $\text{RMgB}_5\text{O}_{10}$ и выращивание активированных эрбием и иттербием монокристаллов $\text{YMgB}_5\text{O}_{10}$ (YMB), также перспективных для применения в современных лазерных устройствах ближнего ИК-диапазона.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование фазовых соотношений и выращивание кристаллов проводилось в вертикальных печах сопротивления с фехрелевым нагревателем. Контроль температуры осуществлялся с помощью прецизионного терморегулятора Протерм-100 с комплектом $\text{Pt}/\text{Rh}-\text{Pt}$ -термопар (градуировка ПП10). Точность поддержания температуры в рабочей зоне печи составляла $\pm 0.1^\circ\text{C}$.

В экспериментах использовались оксиды РЗЭ чистоты 99.996% и Li_2CO_3 , B_2O_3 , LiF , MgO ,

K_2MoO_4 , H_2MoO_3 квалификации не ниже “х. ч.”. Тримолибдат калия (ТМК) $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ предварительно синтезировался при 650°C из молибдата калия и молибденовой кислоты согласно реакции



Спонтанная кристаллизация RMB осуществлялась из раствора в расплаве в системах $(\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{LiF})$: RMB и ТМК : RMB . Из-за отсутствия сведений по выращиванию $\text{YMgB}_5\text{O}_{10}$, в том числе и с использованием расплава-растворителя ТМК , первоначально потребовалось уточнение оптимального соотношения между ними.

При спонтанной кристаллизации шихта помещалась в платиновые тигли объемом 15 мл, нагревалась до 1000°C и выдерживалась в течение суток для гомогенизации расплава. Затем температура понижалась со скоростью $1^\circ\text{C}/\text{ч}$ до 800°C и далее – по $10^\circ\text{C}/\text{ч}$ до 300°C . Состав растворителя в таких случаях составлял Li_2CO_3 : B_2O_3 : $\text{LiF} = 2$: 5 : 1 мол. % на 1 мол. % RMB . При использовании в качестве растворителя ТМК соотношение $\text{ТМК}/\text{RMB}$ изменялось от 40/60 до 90/10 мас. %. В ходе предварительных экспериментов оптимальная величина $\text{ТМК}/\text{RMB}$ определялась по таким показателям, как температура кристаллизации, выход и качество спонтанных кристаллов.

Монокристаллы YMB выращивались из высокотемпературного раствора-расплава методом SGDS (solution growth on dipped seeds) в платиновых тиглях емкостью 250 мл также с использованием двух типов затравок: небольших, или “точечных”, размером от $0.2 \times 0.2 \times 0.4$ до $0.5 \times 0.5 \times 1.5$ мм, и “объемных”, более крупных – для определения температуры насыщения раствора-расплава. Выращивание кристаллов $\text{YMgB}_5\text{O}_{10}$ на затравках проводилось в упомянутом выше ограниченном интервале составов растворителя: для легированных кристаллов $(\text{Er}, \text{Yb}):\text{YMgB}_5\text{O}_{10}$ этот диапазон составов для растворителя $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ из-за невысоких концентрации легирующих примесей эрбия и иттербия практически не менялся. Монокристаллы $(\text{Er}, \text{Yb}):\text{YMgB}_5\text{O}_{10}$ выращивались в интервале температур $40-50^\circ\text{C}$ со скоростями охлаждения $1-1.5^\circ\text{C}/\text{сут}$.

Первоначально температуру насыщения определяли путем введения в расплав пробной затравки на промежуток времени от 30 мин до суток в зависимости от ожидаемого отклонения от температуры насыщения, контролируя ее вес и изменение микрорельефа граней. При этом в печи создавался градиент температур по высоте тигля с превышением температуры у дна на $2-3^\circ\text{C}$ по сравнению с зеркалом расплава во избежание образования паразитных кристаллов в его объеме в течение эксперимента. Продолжительность выращивания относительно однородного монокри-

стала с размерами $\sim 20 \times 15 \times 10$ мм составляла от 30 до 40 сут (в зависимости от состава раствора-расплава и ожидаемых размеров кристалла), т.е. несколько меньшее время по сравнению с “хантитовыми” боратами.

Полученные кристаллы идентифицировали на монокристалльном дифрактометре Xcalibur SCCD и порошковом дифрактометре STOE StudiMP. Для количественного химического анализа (ЕМРА) полированных образцов RMB использовался волновой анализатор Jeol JSM-6480LV со спектрометрами INCA Energy-350 и INCA Wave-500.

Коэффициент распределения легирующих примесей (K_s) Er^{3+} и Yb^{3+} в $(\text{Er}, \text{Yb})\text{:YMB}$ рассчитывался по формуле

$$K_s = C_{cr}/C_{diss}, \quad (1)$$

где C_{cr} – содержание примесного иона в кристалле и C_{diss} – его содержание в шихте.

Данные по структурам анализировались с помощью программного комплекса VESTA.

Коэффициенты преломления выращенных кристаллов измерялись иммерсионным методом.

Теплопроводность изучали по методике, изложенной в [9]. Несмотря на простоту реализации экспериментальной установки, она обеспечивает приемлемую точность (порядка $\pm 20\%$). Для кристалла LMB ее значение составило 8 ± 0.5 Вт/(м К). Основная погрешность данного метода – системная погрешность, связанная с необходимостью использования теплопроводящих паст, наносимых на поверхности образцов для обеспечения теплового контакта. Влияние погрешности минимизировалось большим количеством измерений. Также не учитывались потери на излучение – в первую очередь из-за их малой величины (в силу малой величины поверхностей исследуемых образцов).

Абсорбционные свойства кристалла $(\text{Er}, \text{Yb})\text{:YMB}$ изучались при комнатной температуре на двулучевом спектрофотометре Varian CARY 5000 в спектральных областях 850–1050 и 1400–1600 нм. Спектры поглощения записывались в поляризованном свете с использованием поляризационной призмы Глана–Тейлора.

При изучении кинетических характеристик люминесценции спонтанно выращенных кристаллов $(\text{Er}, \text{Yb})\text{:RMB}$ в качестве источника возбуждения использовался оптический параметрический генератор на кристалле ВВО, излучающий на длине волны около 976 нм, который накачивался третьей гармоникой лазера на кристалле Nd:YAG. Длительность световых импульсов возбуждения составляла 20 нс. Излучение люминесценции выделялось при помощи монохроматора МДР-12, регистрировалось фотоприемником на основе InGaAs-фотодиода (Hamamatsu Photonics G5851) и цифровым осциллографом Tektronix

TDS3052C с полосой пропускания 500 МГц. Кинетики затухания люминесценции усреднялись по 512 измерениям. Для каждого исследуемого кристалла проводилась серия из трех измерений.

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

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Выращивание кристаллов. Как видно из рис. 1, сложный растворитель $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{LiF}$, использовавшийся при выращивании кристаллов $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$ и $\text{GdMgB}_5\text{O}_{10}$, не позволяет выращивать YMB приемлемого размера и качества. Кроме того, чрезмерная склонность такого расплава к застекловыванию, высокая летучесть и агрессивность фторидов при высоких температурах не позволяли воспроизводимо получать высококачественные кристаллы.

В температурном интервале 800–1000°C лучшие результаты получены с использованием растворителя на основе ТМК. На рис. 2 показаны кристаллы RMB, выращенные спонтанным методом при условиях, сходных с показанными выше (рис. 1).

Для выращивания кристаллов YMB первоначально требовалось оценить оптимальное соотношение бората и растворителя в расплаве. Проведенный с этой целью ряд экспериментов с разными соотношениями ТМК:YMB при прочих равных условиях показал, что, учитывая размер и качество полученных кристаллов, оптимальное отношение растворитель/борат составило от 80/20 до 83/17 мас. % (рис. 3). При увеличении концентрации бората в шихте выше 20 мас. % (вплоть до 60 мас. % YMB) размер и качество кристаллов монотонно ухудшались. Его содержание менее 17 мас. % приводило к резкому уменьшению выхода кристаллов YMB . Ниже 15 мас. % спонтанное образование YMB прекращается, хотя вполне вероятно выращивание на затравку. Такие соотношения близки к полученным ранее для $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{GdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ [10].

Монокристаллы $(\text{Er}, \text{Yb})\text{:YMB}$ оптического качества и размерами до $20 \times 15 \times 10$ мм выращивались из раствора-расплава в течение 30–40 сут (рис. 4).

Рентгеновские исследования. Порошковые рентгеновские спектры фаз RMB близки к спек-

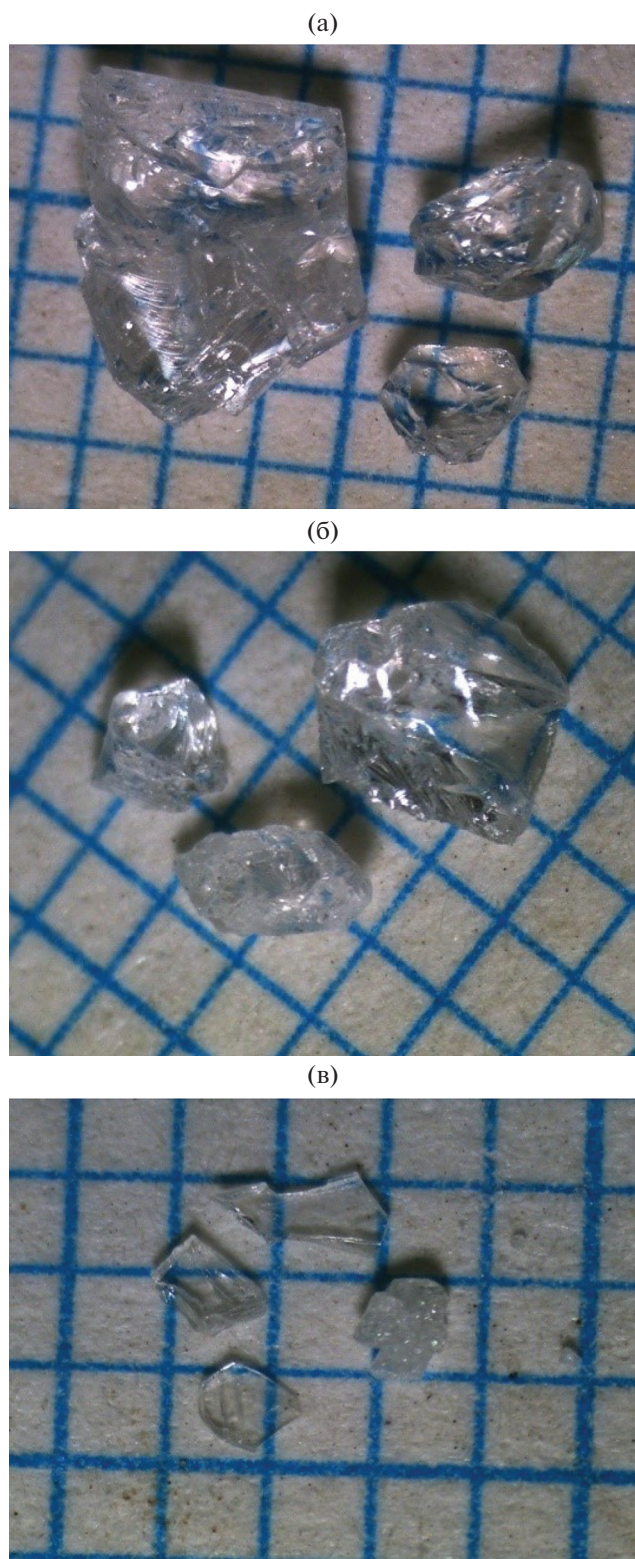


Рис. 1. Кристаллы $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$ (а), $\text{GdMgB}_5\text{O}_{10}$ (б), $\text{YMgB}_5\text{O}_{10}$ (в), выращенные с применением растворителя $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{LiF}$ (масштабная сетка 1 мм).

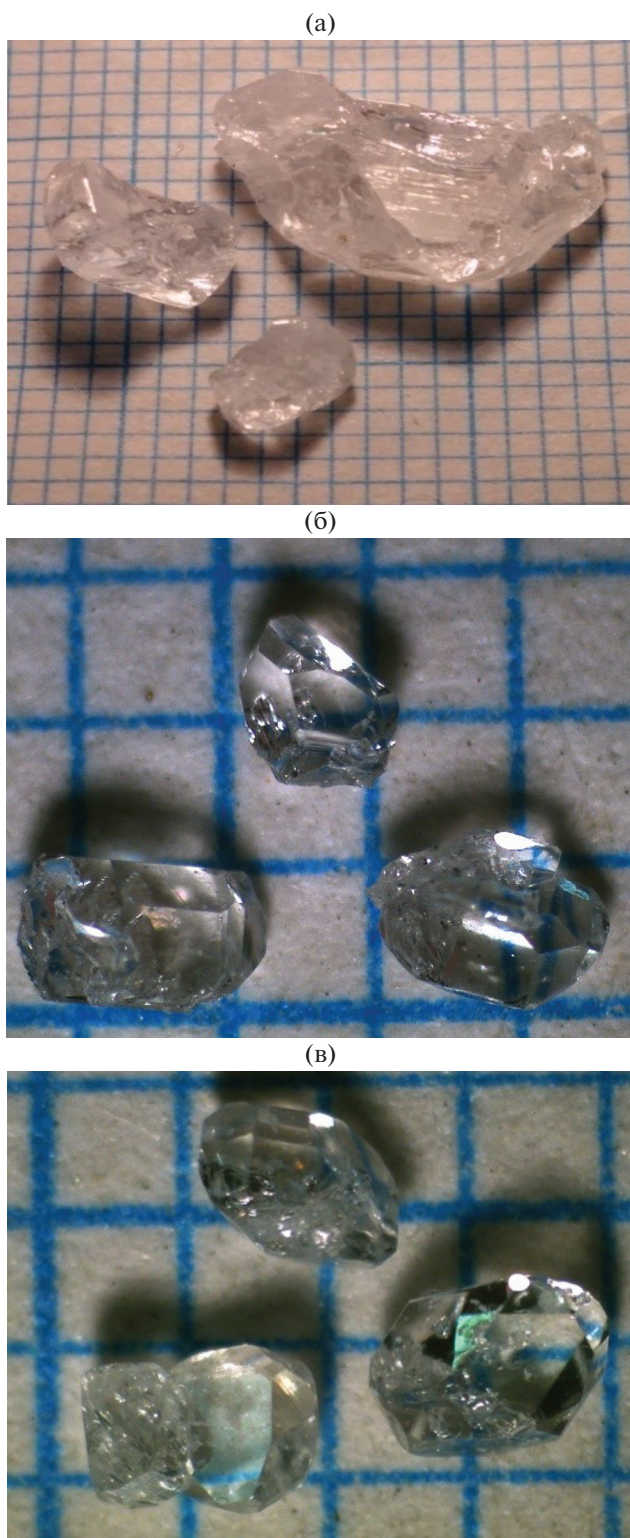


Рис. 2. Кристаллы $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$ (а), $\text{GdMgB}_5\text{O}_{10}$ (б), $\text{YMgB}_5\text{O}_{10}$ (в), выращенные с применением растворителя $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ (масштабная сетка – 1 мм).

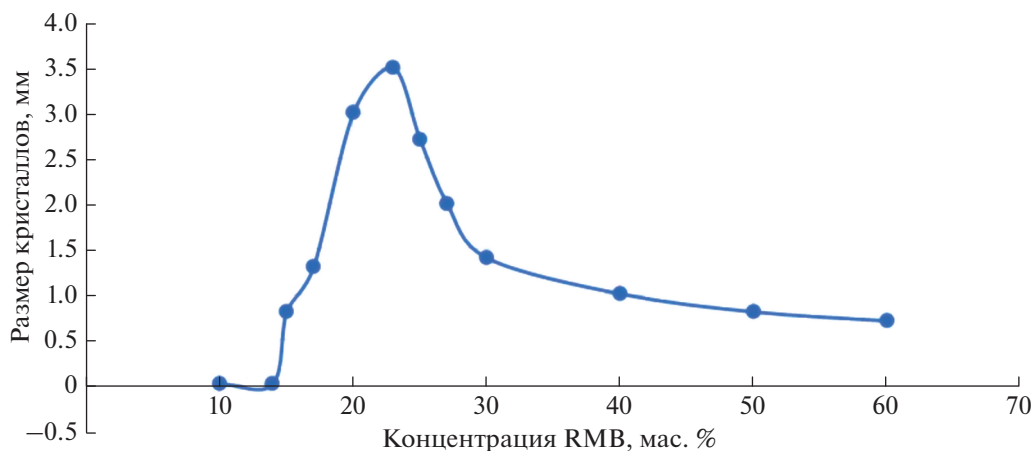


Рис. 3. Зависимость размера спонтанных кристаллов от концентрации YMB в расплаве ТМК.

трам $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$ и могут быть проиндексированы на основе той же моноклинной элементарной ячейки с пр. гр. $P2_1/c$. Данные рентгенофазового анализа для $(\text{Er, Yb})\text{:YMgB}_5\text{O}_{10}$ представлены на рис. 5. Отмечается некоторое смещение пиков по сравнению с образцовым спектром LMB, однако в целом картина неизменна для всего семейства $\text{RMgB}_5\text{O}_{10}$, где $R = \text{Y}$ и лантаноиды.

Кроме порошкового метода, проводилось сравнение ячеек структур RMB с различными изоморфными замещениями в позиции P3Э (табл. 1). Данные о параметрах ячейки для $\text{YMgB}_5\text{O}_{10}$ приводятся впервые.

Кристаллохимический анализ структур $\text{RMgB}_5\text{O}_{10}$ и $\text{RAI}_3(\text{BO}_3)_4$. Структура $\text{RMgB}_5\text{O}_{10}$ может быть представлена в виде бесконечных двумерных бор-кислородных слоев, параллельных плоскости (102), соединенных между собой атомами лантана и магния [5]. Каждый из этих слоев содержит группы из трех тетраэдров $[\text{BO}_4]$ и двух треугольников $[\text{BO}_3]$, которые образуют бор-кислородный анионный комплекс $[\text{B}_5\text{O}_{10}]^{5-}$. Атомы бора в позициях B1, B2 и B3, находятся в тетраэдрической координации, а B4 и B5 имеют треугольное окружение. Для P3Э характерно к. ч. 10, из которых 8 атомов кислорода имеют одинаковые меж-атомные расстояния, а 2 других — несколько длиннее или короче. Подобная ситуация наблюдается и с атомами магния: шестерная координация с четырьмя одинаковыми и двумя более длинными расстояниями. Магний разделяет атомы кислорода с тремя тетраэдрами $[\text{BO}_4]$ и двумя треугольниками $[\text{BO}_3]$. Два соседних атома магния образуют своего рода димер ($\text{Mg}-\text{Mg} = 3.220 \text{ \AA}$), содержащий два общих атома кислорода. Средние значения расстояний бор-кислород составляют 1.462–1.512 \AA для $[\text{BO}_4]$ -тетраэдров и 1.351–1.403 \AA для

треугольных группировок $[\text{BO}_3]$, что хорошо согласуется с данными [11].

Координационные полиэдры иттрия образуют бесконечные зигзагообразные цепи вдоль оси b (рис. 6а).

Размеры ячеек, полученные и уточненные для порошковых образцов, приведены в табл. 2.

Соединения RAB относятся к пр. гр. $R32$. Атомы P3Э располагаются на поворотных осях в искаженных призмах из атомов O. Призмы в свою очередь отделяются друг от друга атомами Al в октаэдрах и чередующимися с призмами вдоль поворот-

Таблица 1. Параметры элементарных ячеек $\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$, $\text{GdMgB}_5\text{O}_{10}$ и $\text{YMgB}_5\text{O}_{10}$

Состав	Данные из базы ICSD	Экспериментальные данные
$\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$	$P2_1/n$ $a = 7.611 \text{ \AA}$ $b = 8.807 \text{ \AA}$ $c = 9.539 \text{ \AA}$ $\beta = 92.210^\circ$ $V = 638.931 \text{ \AA}^3$	$P2_1/n$ $a = 7.6084 \text{ \AA}$ $b = 8.8054 \text{ \AA}$ $c = 9.4874 \text{ \AA}$ $\beta = 92.397^\circ$ $V = 635(1) \text{ \AA}^3$
$\text{GdMgB}_5\text{O}_{10}$	$P2_1/n$ $a = 7.586 \text{ \AA}$ $b = 8.623 \text{ \AA}$ $c = 9.377 \text{ \AA}$ $\beta = 93.19^\circ$ $V = 612.483 \text{ \AA}^3$	$P2_1/n$ $a = 7.5554 \text{ \AA}$ $b = 8.6261 \text{ \AA}$ $c = 9.3365 \text{ \AA}$ $\beta = 93.096^\circ$ $V = 607(9) \text{ \AA}^3$
$\text{YMgB}_5\text{O}_{10}$	Нет данных	$P2_1/n$ $a = 8.5826 \text{ \AA}$ $b = 7.5382 \text{ \AA}$ $c = 9.3927 \text{ \AA}$ $\beta = 93.737^\circ$ $V = 606(2) \text{ \AA}^3$

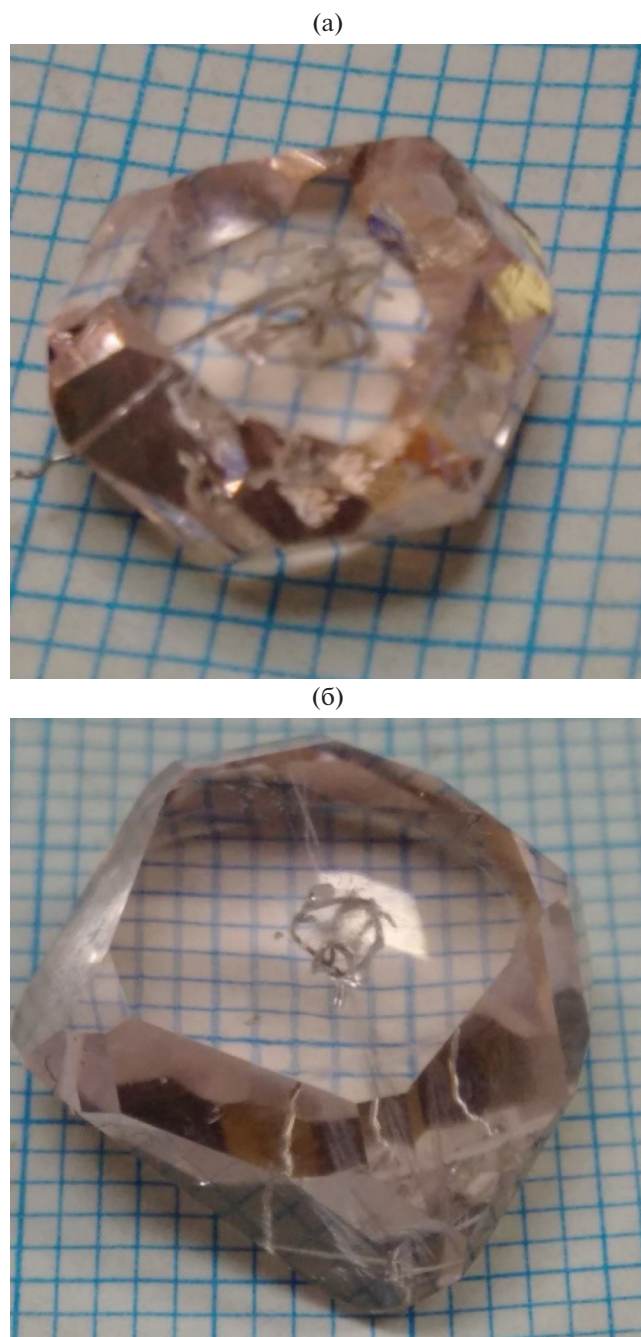


Рис. 4. Монокристаллы (Er, Yb):YMgB₅O₁₀, выращенные методом SGDS (растворитель K₂Mo₃O₁₀): соотношение YMB/TMK = 25/75 (а), 20/80 (б) (масштабная сетка – 1 мм).

ных осей атомами В1 в изолированных правильных треугольниках. Октаэдры Al сочленены по ребрам и образуют закрученные колонки (ось 3₁), вытянутые вдоль оси с. Атомы В2 находятся в кислородных треугольниках и образуют “винтовую лестницу”, которая располагается между колонками вокруг винтовой оси 3₂ [12]. В структуре рассматриваемых боратов LaMgB₅O₁₀ кратчайшее расстояние

La–La составляет 3.994 Å (для других РЗЭ это расстояние относительно неизменно и варьирует в зависимости от размера/типа катиона). Для RAl₃(BO₃)₄ наблюдаются несколько бóльшие значения. Например, для NdAl₃(BO₃)₄ кратчайшее расстояние Nd–Nd составляет 5.918 Å. Таким образом, в структуре RMB атомы R расположены плотнее, чем в структуре хантитовых боратов, что предполагает более выраженное концентрационное тушение люминесценции.

Как видно по результатам химического анализа (табл. 3), коэффициенты распределения примесных ионов Er и Yb находятся в интервале 0.9–1.1, что сильно отличается от данных, приведенных авторами [7] для (Er, Yb):LMB. Возможно, это различие объясняется особенностями конкретного РЗЭ, способного более полно уступить свои позиции в структуре примесным ионам.

Теплопроводность кристалла YMgB₅O₁₀, измеренная прямым методом вдоль кристаллографической оси с, как описано выше, равна $6.2 \pm \pm 0.3$ Вт/(м К). Такой результат сопоставим с аналогичными параметрами для кристаллов (Er, Yb):RAB [9], а величина двулучепреломления у кристалла (Er, Yb):YMB составила $\Delta = 0.026$ при $n_p = 1.712$, $n_g = 1.738$.

Спектрально-люминесцентные свойства кристаллов (Er, Yb):RMB. В приведенных на рис. 7 спектрах поглощения, зарегистрированных в спектральных областях 850–1050 нм (переход $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ ионов иттербия и переход $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ ионов эрбия) и 1400–1600 нм (переход $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ ионов эрбия) с поляризацией параллельно оси Y, направление главной оси эллипсоида показателей преломления Y моноклинного кристалла RMB совпадает с кристаллографической осью b [8].

В спектре поглощения в области 1 мкм наблюдаются две интенсивные узкие полосы с пиками на длинах волн 937 и 975 нм с шириной на полувысоте 7 и 3 нм соответственно (рис. 7а). Сравнительно узкие полосы поглощения в дальнейшем при использовании кристаллов Er, Yb:YMB в качестве активных элементов лазера определяют необходимость термостабилизации спектрального положения полосы испускания лазерного диода накачки. В спектре поглощения в области 1.5 мкм наблюдается набор узких полос поглощения с пиком на длине волны 1515 нм (рис. 7б).

При использовании полученных спектров поглощения с учетом содержания ионов-активаторов в шихте и эффективных коэффициентов распределения РЗЭ (табл. 3) по соотношению (2) были рассчитаны спектры поперечных сечений поглощения в спектральных областях 850–1050 и 1400–1600 нм для поляризации излучения E//Y:

$$\sigma_{\text{полг}}(\lambda) = \frac{\alpha(\lambda)}{N}, \quad (2)$$

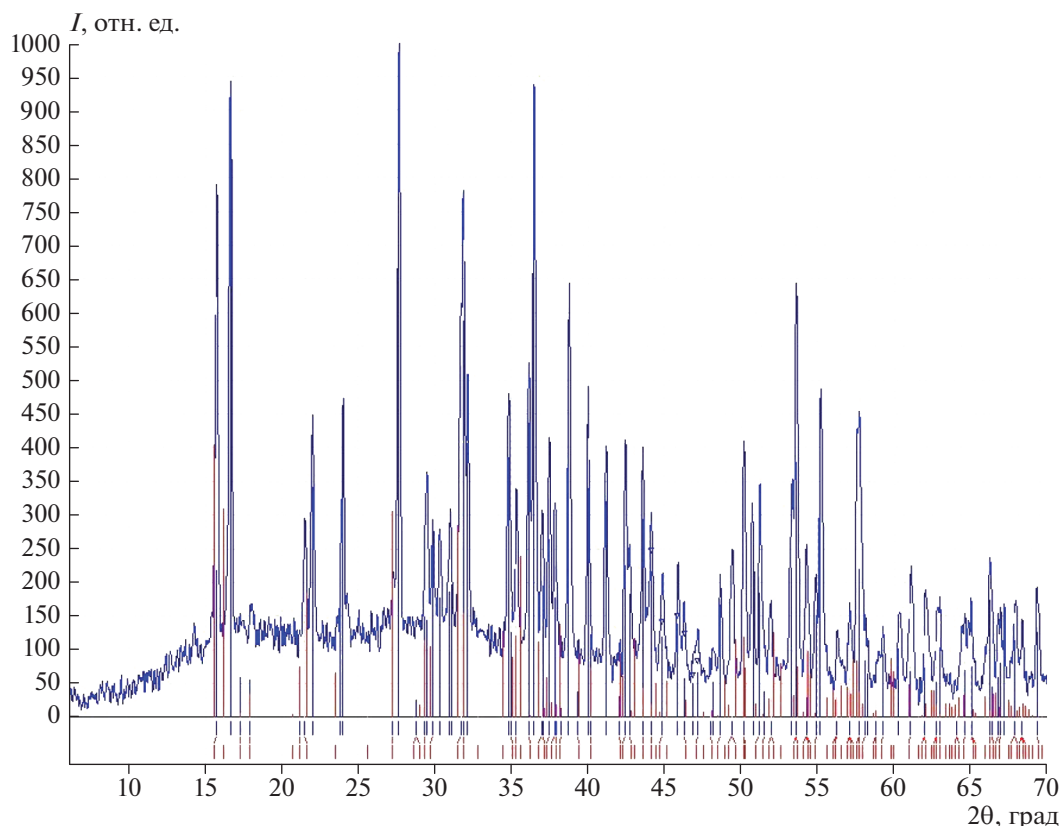


Рис. 5. Рентгеновский спектр $(\text{Er}, \text{Yb})\text{:YMgB}_5\text{O}_{10}$.

где $\sigma_{\text{полг}}$ – поперечное сечение поглощения на длине волны λ ; $\alpha(\lambda)$ – коэффициент поглощения, измеренный с учетом френелевского отражения от полированных поверхностей образцов; N – содержание ионов-активаторов в монокристалле.

Поперечные сечения поглощения на длинах волн 937 и 975 нм имеют близкие значения и соответствуют $0.9 \times 10^{-20} \text{ см}^2$ (рис. 8а). В спектральной

области 1400–1600 нм максимальное значение поперечного сечения поглощения на длине волны 1515 нм составляет $1.1 \times 10^{-20} \text{ см}^2$ (рис. 8б). Следует отметить близость полученных спектров поперечных сечений поглощения со спектрами, приведенными в работе [4] для кристалла $(\text{Er}, \text{Yb})\text{:GMВ}$.

Исследование кинетики затухания люминесценции в области 1.6 мкм и определение време-

Таблица 2. Параметры элементарных ячеек фаз $\text{LnMgB}_5\text{O}_{10}$ [5]

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

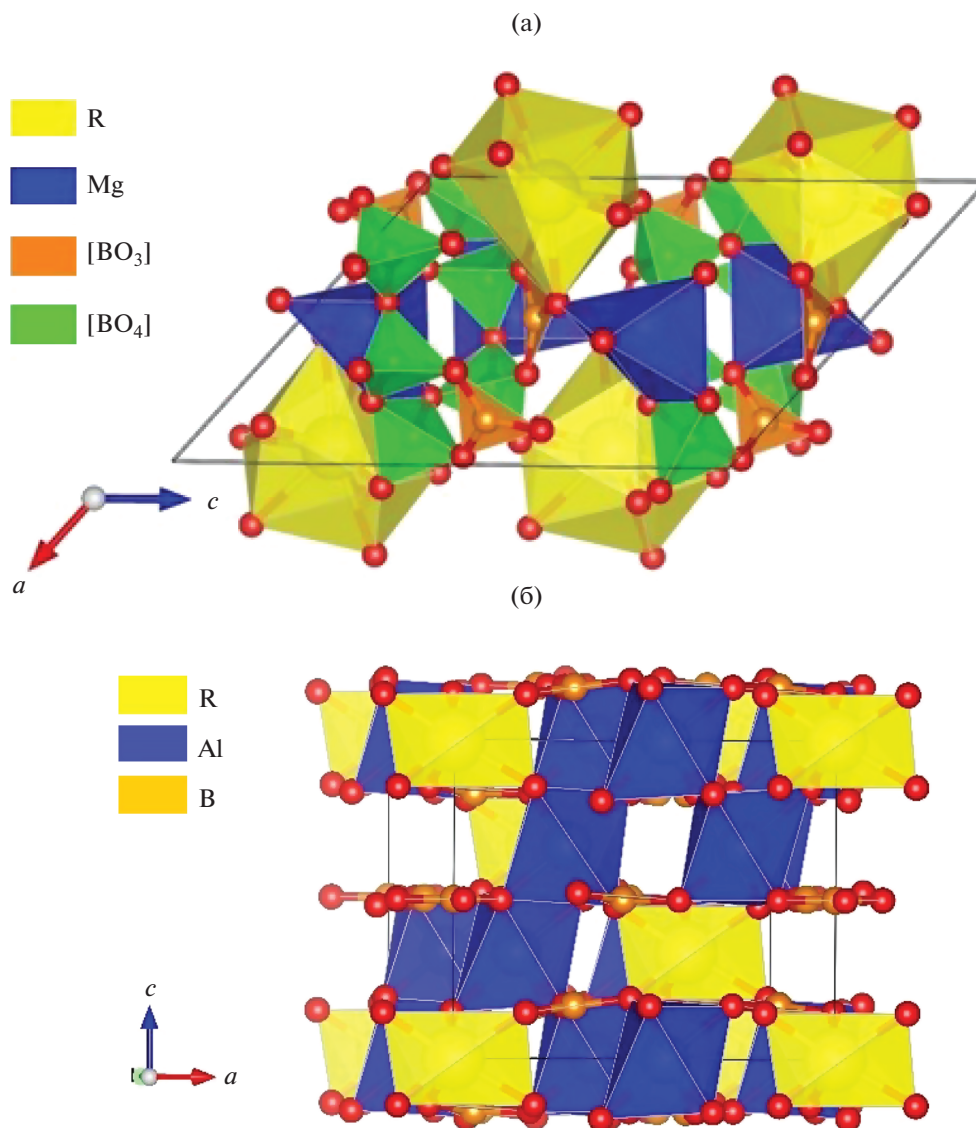


Рис. 6. Проекция структур: а – $\text{RMgB}_5\text{O}_{10}$ (построена по данным [5]); б – $\text{RAl}(\text{BO}_3)_4$ (построена по данным [12]).

Таблица 3. Результаты химического анализа кристалла $(\text{Er}, \text{Yb}):\text{YMgB}_5\text{O}_{10}$

Точка	Валовый состав бората в шихте	Состав кристалла	Коэффициент распределения K_s		
			Er	Yb	Y
1	$\text{Er}_{0.02}\text{Yb}_{0.11}\text{Y}_{0.87}\text{MgB}_5\text{O}_{10}$	$\text{Er}_{0.017}\text{Yb}_{0.124}\text{Y}_{0.799}\text{MgB}_5\text{O}_{10}$	0.85	1.13	0.92
2	$\text{Er}_{0.02}\text{Yb}_{0.11}\text{Y}_{0.87}\text{MgB}_5\text{O}_{10}$	$\text{Er}_{0.017}\text{Yb}_{0.126}\text{Y}_{0.806}\text{MgB}_5\text{O}_{10}$	0.85	1.15	0.93
3	$\text{Er}_{0.02}\text{Yb}_{0.11}\text{Y}_{0.87}\text{MgB}_5\text{O}_{10}$	$\text{Er}_{0.017}\text{Yb}_{0.124}\text{Y}_{0.804}\text{MgB}_5\text{O}_{10}$	0.85	1.13	0.93
4	$\text{Er}_{0.02}\text{Yb}_{0.11}\text{Y}_{0.87}\text{MgB}_5\text{O}_{10}$	$\text{Er}_{0.017}\text{Yb}_{0.122}\text{Y}_{0.796}\text{MgB}_5\text{O}_{10}$	0.85	1.11	0.91
5	$\text{Er}_{0.02}\text{Yb}_{0.11}\text{Y}_{0.87}\text{MgB}_5\text{O}_{10}$	$\text{Er}_{0.017}\text{Yb}_{0.125}\text{Y}_{0.808}\text{MgB}_5\text{O}_{10}$	0.85	1.14	0.93
6	$\text{Er}_{0.02}\text{Yb}_{0.11}\text{Y}_{0.87}\text{MgB}_5\text{O}_{10}$	$\text{Er}_{0.021}\text{Yb}_{0.123}\text{Y}_{0.808}\text{MgB}_5\text{O}_{10}$	1.05	1.12	0.93
7	$\text{Er}_{0.02}\text{Yb}_{0.11}\text{Y}_{0.87}\text{MgB}_5\text{O}_{10}$	$\text{Er}_{0.018}\text{Yb}_{0.122}\text{Y}_{0.808}\text{MgB}_5\text{O}_{10}$	0.9	1.11	0.93
Среднее значение			0.89	1.13	0.93

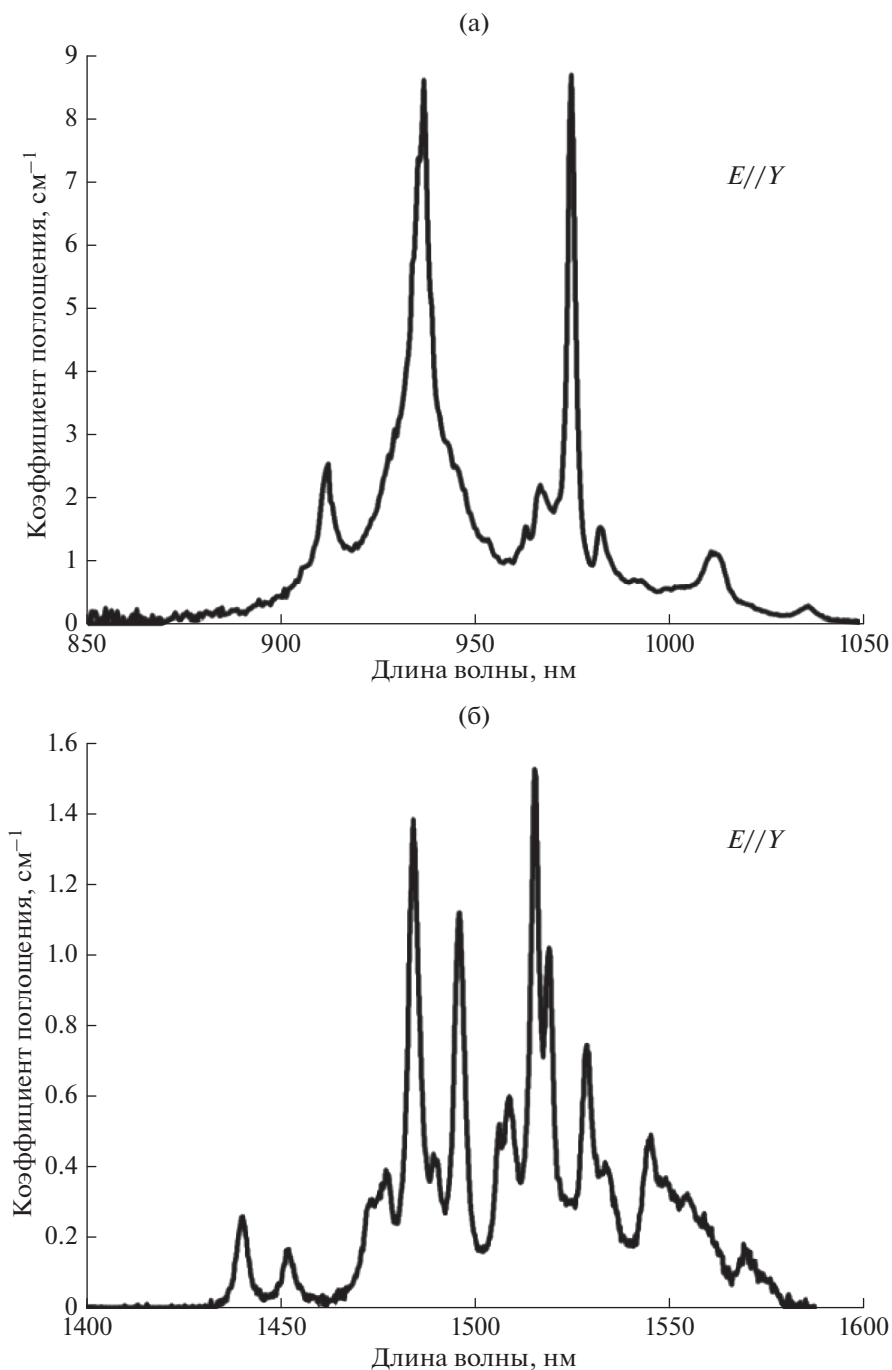


Рис. 7. Спектры поглощения кристалла (Er,Yb):YMB: а – в спектральной области 850–1050 нм, б – 1400–1600 нм.

ни жизни уровня ${}^4I_{13/2}$ ионов Er^{3+} показало, что для всей серии измерений затухание люминесценции хорошо описывалось моноэкспоненциальной функцией. Времена жизни уровня ${}^4I_{13/2}$ ионов эрбия составили 390 ± 20 , 430 ± 20 и 540 ± 30 мкс для кристаллов (Er,Yb):YMB, (Er,Yb):GMB и (Er,Yb):LMB соответственно (рис. 9). Полученные величины близки к соответствующим

временам, определенным ранее для кристаллов (Er,Yb):RAB [10, 13–15].

Спектры люминесценции, зарегистрированные в неполяризованном свете при комнатной температуре в спектральной области 1450–1650 нм (переход ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ионов Er^{3+}), показали, что для образцов (Er,Yb):YMB, (Er,Yb):GMB и (Er,Yb):LMB

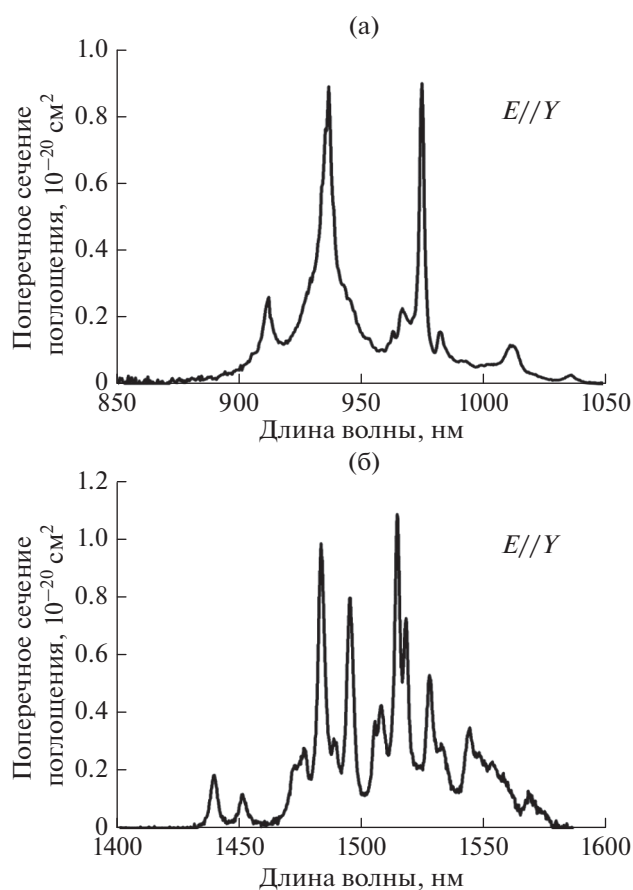


Рис. 8. Спектры поперечных сечений поглощения кристалла (Er,Yb):YMB: а – в спектральной области 850–1050 нм, б – 1400–1600 нм.

наблюдаются интенсивные структурированные полосы с пиком на длине волны 1515 нм (рис. 10).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведены сравнительные результаты исследования спонтанной кристаллизации в RMB:(Li₂O–B₂O₃–LiF) и RMB:K₂Mo₃O₁₀, оптимизированы ее условия и оценены перспективы выращивания этих кристаллов на затравках в температурном интервале 1000–800°C при концентрациях кристаллообразующего компонента в исходной шихте на уровне 20 мас. %. На затравках получены со-активированные эрбием и иттербием монокристаллы YMB₅O₁₀ оптического качества, определены их теплопроводность и оптические характеристики.

При сравнении структур этого семейства боратов с “хантитовыми” представителями, т.е. RAB, выявлено, что межатомные расстояния между атомами РЗЭ в первом случае более короткие, что предполагает более сильное взаимодействие R–R и как результат – ошутимое концентрационное тушение люминесценции у кристаллов RMB.

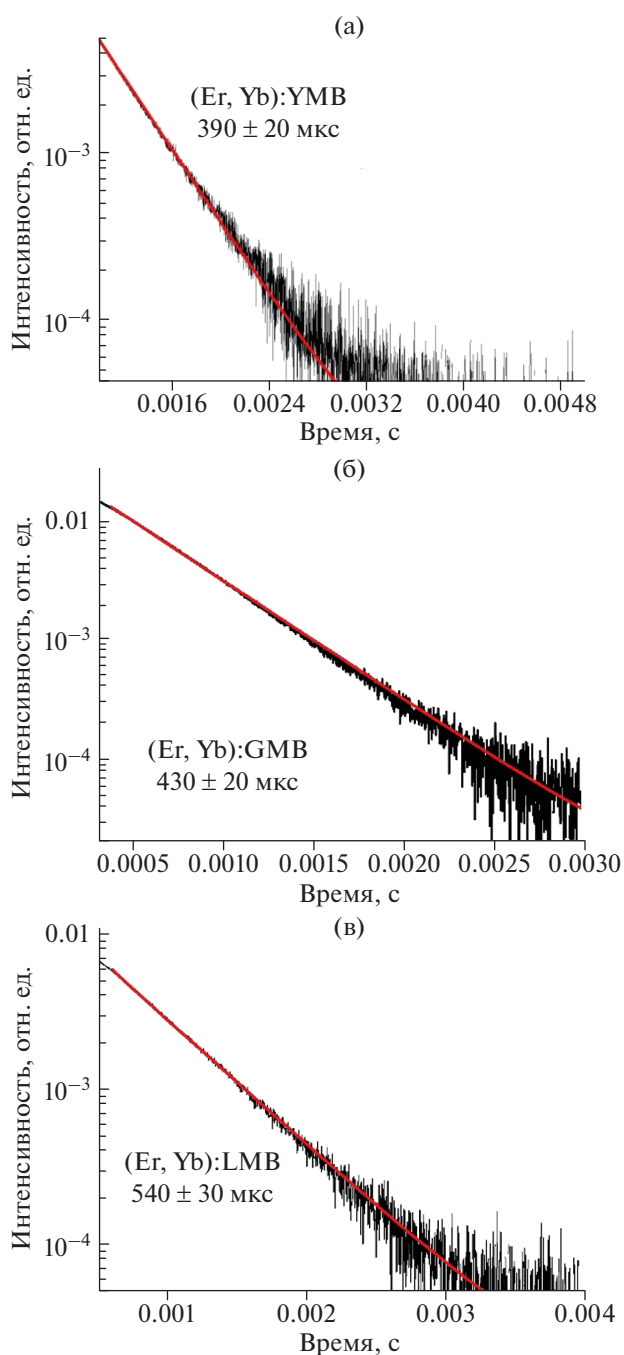


Рис. 9. Кинетики затухания люминесценции с уровня $^4I_{13/2}$ ионов Er^{3+} : а – кристалл (Er,Yb):YMB, б – (Er,Yb):GMB, в – (Er,Yb):LMB.

Для боратов (Er,Yb):YMB, (Er,Yb):GMB и (Er,Yb):LMB зафиксирована кинетика затухания люминесценции в области 1.6 мкм и определены времена жизни уровня $^4I_{13/2}$ ионов эрбия, зарегистрированы спектры люминесценции в неполяризованном свете в спектральной области 1400–1650 нм. Для монокристалла (Er,Yb):YMB определены спектры поперечных сечений поглощения

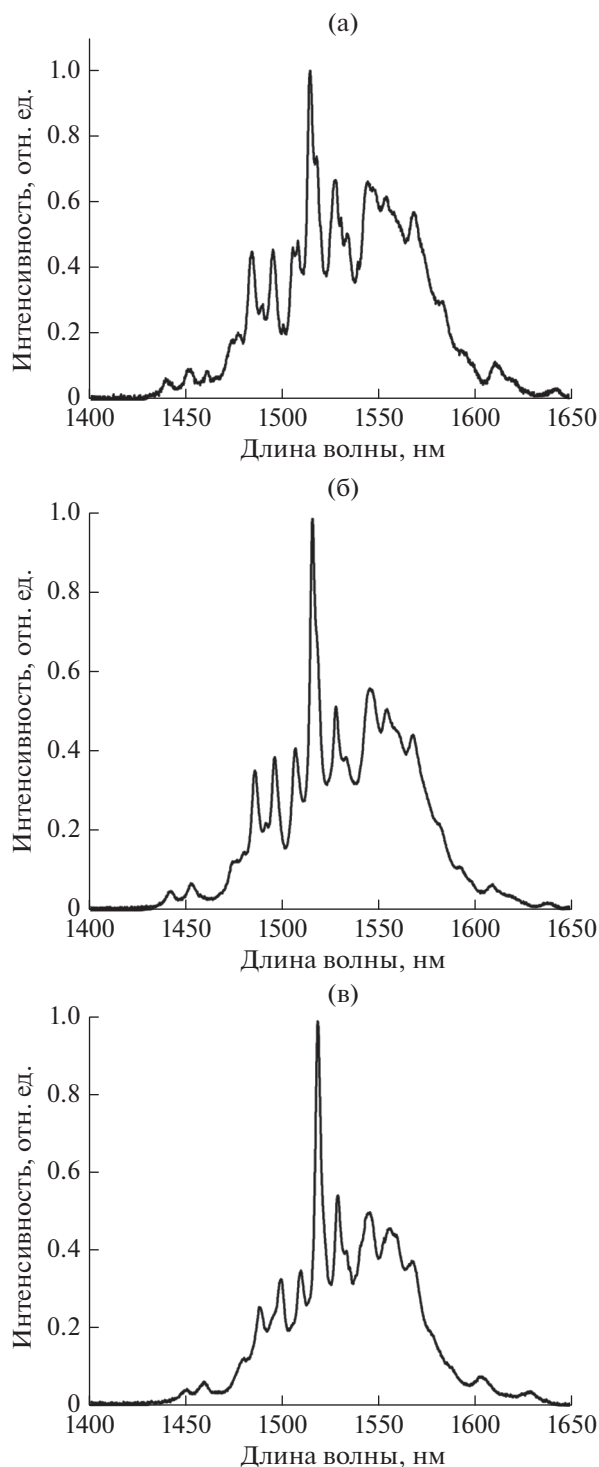


Рис. 10. Спектры люминесценции в спектральной области 1400–1650 нм: а – кристалл Er,Yb:YMB, б – Er,Yb:GMB, в – Er,Yb:LMB.

для поляризации излучения $E//Y$ в спектральных областях 800–1100 и 1400–1650 нм. Показано, что монокристаллы $(\text{Er},\text{Yb}):\text{YMgB}_5\text{O}_{10}$ в целом имеют характеристики, сходные с ранее изученными об-

разцами лазерных кристаллов $(\text{Er},\text{Yb}):\text{RAB}$ [10, 13–15], и представляют собой в этом плане альтернативный материал в силу более простой технологии их выращивания.

Близкие к единице коэффициенты распределения легирующих примесей предполагают высокую воспроизводимость химического состава получаемых кристаллов в отличие от $(\text{Er},\text{Yb}):\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$ и $(\text{Er},\text{Yb}):\text{GdMgB}_5\text{O}_{10}$.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о перспективности исследования генерационных характеристик монокристаллов $(\text{Er},\text{Yb}):\text{YMgB}_5\text{O}_{10}$ как активных сред лазеров с диодной накачкой, работающих в условно безопасном для органов зрения спектральном диапазоне 1.5–1.6 мкм.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-29-12091мк.

Авторы благодарят А.Б. Козлова за помощь в измерении теплопроводности кристаллов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ballman. A. A New Series of Synthetic Borates Isostructural with the Carbonate Mineral Huntite // Am. Mineral. 1962. V. 47. № 11–12. P. 1380–1383.*
2. *Leonyuk N.I., Leonyuk L.I. Growth and Characterization of $\text{RM}_3(\text{BO}_3)_4$ Crystals // Prog. Cryst. Growth Charact. 1995. V. 31. № 3–4. P. 179–278. [https://doi.org/10.1016/0960-8974\(96\)83730-2](https://doi.org/10.1016/0960-8974(96)83730-2)*
3. *Chen H., Huang Y., Li B. et al. Efficient Orthogonally Polarized Dual-Wavelength Nd:LaMgB₅O₁₀ Laser // Opt. Lett. 2015. V. 40. № 20. P. 4669–4662. <https://doi.org/10.1364/OL.40.004659>*
4. *Huang Y., Zhou W., Sun S. et al. Growth, Structure, Spectral and Laser Properties of Yb³⁺:LaMgB₅O₁₀ – a New Laser Material // CrystEngComm. 2015. № 17. P. 7392–7397. <https://doi.org/10.1039/c5ce01443c>*
5. *Saubat B., Vlasse M., Fouassier C. Synthesis and Structural Study of the New Rare Earth Magnesium Borates LnMgB₅O₁₀ (Ln = La, ..., Er) // J. Solid State Chem. 1980. V. 34(3). P. 271–277. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(80\)90425-9](https://doi.org/10.1016/0022-4596(80)90425-9)*
6. *Huang Y., Chen H., Sun S. et al. Growth, Thermal, Spectral and Laser Properties of Nd³⁺:LaMgB₅O₁₀ Crystal – A New Promising Laser Material // J. Alloys Comp. 2015. V. 646. P. 1083–1088. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.10.115>*
7. *Huang Y., Sun S., Yuan F. et al. Spectroscopic Properties and Continuous-Wave Laser Operation of Er³⁺:Yb³⁺:LaMgB₅O₁₀ Crystal // J. Alloys Comp. 2017. V. 695. P. 215–220. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.10.115>*
8. *Huang Y., Yuan F., Sun S. et al. Thermal, Spectral and Laser Properties of Er³⁺:Yb³⁺:GdMgB₅O₁₀: A New Crystal for 1.5 m Lasers // Materials. 2018. V. 11(25).*

- Р. 2–9.
<https://doi.org/10.3390/ma11010025>
9. Пилипенко О.В., Мальцев В.В., Леонюк Н.И. и др. Раствор-расплавная кристаллизация и теплопроводность кристаллов редкоземельно-алюминиевых ортоборатов // Тез. докл. конф. стран СНГ по росту кристаллов (1–5 октября). Харьков, 2012. С. 155.
10. Maltsev V.V., Kaporulina E.V., Leonyuk N.I. et al. Crystal Growth of CW Diode-pumped (Er³⁺, Yb³⁺):GdAl₃(BO₃)₄ Laser Material // Cryst. Growth. 2014. V. 401. P. 807–812.
<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2013.11.100>
11. Леонюк Н.И., Леонюк Л.И. Кристаллохимия безводных боратов. М.: Изд-во МГУ, 1983. С. 216.
12. Белоконева Е.Л., Азизов А.В., Леонюк Н.И. Кристаллическая структура YAl₃[BO₃]₄ // Журн. структур. химии. 1981. Т. 22. № 3. С. 196–199.
13. Мальцев В.В., Напрасников Д.А., Лясников А.Д. и др. Раствор-расплавная кристаллизация, термические и спектрально-люминисцентные свойства твердых растворов (Er, Yb, Lu)Al₃(BO₃)₄ // Неорган. материалы. 2018. Т. 54. № 8. С. 1–6.
14. Maltsev V.V., Leonyuk N.I., Naprasnikov D.A. et al. Flux Growth and Laser Related Spectroscopic Properties of (Er, Yb):LuAl₃(BO₃)₄ Crystals // CrystEngComm. 2016. V. 18. P. 2725–2734.
<https://doi.org/10.1039/C6CE00281A>
15. Tolstik N.A., Kisel V.E., Kuleshov N.V. et al. Er, Yb:YAl₃(BO₃)₄-efficient 1.5 μm Laser Crystal // Appl. Phys. 2009. V. 97. P. 357–362.
<https://doi.org/10.1007/s00340-009-3694-6>