

УДК 548.5

ВЫРАЩИВАНИЕ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ $RAI_3(BO_3)_4$ ($R = Y, Nd, Gd, Lu$) И $RMgB_5O_{10}$ ($R = Y, La, Gd$)

© 2020 г. В. В. Мальцев^{1, *}, Е. А. Волкова¹, Д. Д. Митина¹,
Н. И. Леонюк¹, А. Б. Козлов², А. В. Шестаков²

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

²АО “НИИ “Полюс” имени М.Ф. Стельмаха”, ул. Введенского, 3, Москва, 117342 Россия

*e-mail: maltsev@geol.msu.ru

Поступила в редакцию 27.09.2019 г.

После доработки 30.10.2019 г.

Принята к публикации 07.11.2019 г.

Оптимизированы условия раствор-расплавной кристаллизации редкоземельных боратов $RAI_3(BO_3)_4$ ($R = Y, Nd, Gd, Lu$) и $RMgB_5O_{10}$ ($R = Y, La, Gd$) и изучена теплопроводность кристаллов $YAl_3(BO_3)_4$, $NdAl_3(BO_3)_4$, $GdAl_3(BO_3)_4$, $LuAl_3(BO_3)_4$ и $LaMgB_5O_{10}$. Проведенные исследования дают основание рассматривать эти материалы перспективными для использования в качестве активных лазерных элементов.

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

DOI: 10.31857/S0002337X20060081

ВВЕДЕНИЕ

Среди редкоземельных (РЗ) боратов особое внимание привлекают кристаллические материалы с нелинейно-оптическими, лазерными и активно-нелинейными свойствами. В частности, к ним относятся кристаллы тугоплавких боратов с общей формулой $RAI_3(BO_3)_4$ (RAB, $R = Y$ или РЗ-элемент), изоструктурные карбонатному минералу хантиту $CaMg_3(CO_3)_4$. Впервые синтезированные в 1962 г., они до сих пор перспективны благодаря их высокой механической, термической и химической устойчивости [1–3]. Кристаллы RAB нерастворимы в кипящих кислотах и щелочах и по этим параметрам удовлетворяют все возрастающим требованиям современной техники к монокристаллическим материалам, а возможность замещения одних РЗ-элементов другими в конкретной структуре предполагает получение определенного сочетания в одном кристалле важных для новейшей техники свойств. Так, например, ацентричные представители RAB могут применяться в качестве активных элементов как для генерации, так и для преобразования лазерного излучения в ближнем ИК-диапазоне [4–6]. Среди них кристаллы $YAl_3(BO_3)_4$ (YAB) [7–10], $GdAl_3(BO_3)_4$ (GdAB) [11] и $LuAl_3(BO_3)_4$ (LuAB) [12], легированные ионами Yb^{3+} и Er^{3+} , предлага-

ются в качестве лазерных сред условно безопасного для органов зрения спектрального диапазона ~1.6 мкм. При этом кристаллы $NdAl_3(BO_3)_4$ (NAB) и (Er, Yb):RAB ($R = Y, Gd, Lu$) составляют основу лазеров с дисковой конфигурацией и мощных твердотельных лазеров с диодной накачкой [13, 14].

Еще одно семейство РЗ-боратов с подобными свойствами – LnB_5O_{10} ($Ln = La-Er$), впервые синтезированные в 1980 г. [14], активированные кристаллы которых, в частности $Nd:LaMgB_5O_{10}$ и $Yb:LaMgB_5O_{10}$, могут претендовать на применение в т. ч. и в оптических устройствах терагерцового диапазона [15, 16]. Немаловажными для этих двух групп лазерных материалов являются их теплофизические характеристики.

В предлагаемой работе обсуждаются результаты исследований по оптимизации условий выращивания полифункциональных кристаллов этих двух групп – $RAI_3(BO_3)_4$ ($R = Y, Nd, Gd, Lu$) и $RMgB_5O_{10}$ ($R = Y, La, Gd$) – и изучения теплопроводности отдельных их представителей.

RAI-бораты плавятся incongruently при температурах от 1220°C у NAB до 1290°C у YAB и LuAB. В связи с этим раствор-расплавная кристаллизация является наиболее реальным способом получения кристаллов RAB. Согласно [3], распла-

вы-растворители на основе тримолибдата калия (ТМК) $K_2Mo_3O_{10}$ оказались самыми эффективными для выращивания этих кристаллов методом SGDS (solution growth on dipped seeds). Однако в результате инконгруэнтного растворения, при взаимодействии между ТМК и RAB, образуются фазы Al_3BO_9 , RBO_3 , $RAl_2(B_4O_{10})O_{0.5}$, $RK(MoO_4)_2$, первичные области кристаллизации которых зависят от типа RAB и его концентрации в растворе-расплаве. Соединение Al_3BO_9 обычно появляется при 1160–1100°C, RBO_3 формируется в пределах 1100–1050°C. В случае относительно легкоплавкого из этой серии NdAl-бората ($t_{разл} \sim 1220^\circ C$) $NdK(MoO_4)_2$ образуется ниже 900°C, а первичная область образования метабората $NdAl_2[B_4O_{10}]O_{0.5}$ всегда связана с обогащенными B_2O_3 растворами-расплавами.

Игловидные 1-2-миллиметровые кристаллы алюмобората Al_3BO_9 (структурная формула $Al_2[Al_3O_6BO_3]$) [17] формируются при повышенных температурах и действуют как побочные центры кристаллизации для RAB. В процессе охлаждения системы они консервируются в виде включений, сильно ухудшая однородность выращиваемого кристалла RAB. Таким образом, при инконгруэнтном растворении RAB расплав в каждом случае обогащается оксидами бора и РЗ-металлов, что в свою очередь способствуют формированию RBO_3 и $RK(MoO_4)_2$ при температурах ниже 1100 и 900°C соответственно. Для подавления их образования при выращивании кристаллов на затравках представлялось целесообразным уточнить температурно-концентрационные области кристаллизации RAB в псевдочетверных системах RAB– $K_2Mo_3O_{10}$ – B_2O_3 – R_2O_3 , в которых границы областей кристаллизации RAB зависят от свойств составляющих их компонентов. При этом отдавалось предпочтение составам с температурами плавления, как правило, не выше 1150°C из-за значительного увеличения скорости испарения растворителя и/или разложения бората. Нижний предел температур (в основном около 900°C) определяется существенным снижением скорости роста кристаллов и началом кристаллизации “паразитной” фаз.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходными кристаллообразующими компонентами служили оксиды R_2O_3 (99.996%), Al_2O_3 и B_2O_3 (квалификации не ниже “х. ч.”). Борный ангидрид во всех случаях наплавлялся непосредственно в тигель за несколько приемов в процессе подготовки опыта. Основу растворителя состав-

лял ТМК в виде эквимольной смеси компонентов MoO_3 и K_2MoO_4 (в ряде случаев использовался K_2CO_3). Реактивы отжигались в течение суток при температурах на 100–200°C ниже точек их плавления. Все реагенты тщательно перемешивались и помещались в Pt-тигель. При спонтанной кристаллизации тигель устанавливался в печь сопротивления, нагревался до 1130–1150°C и выдерживался в течение суток для гомогенизации расплава. Затем температура понижалась со скоростью 1–2°C/ч до 900°C и далее по 10°C/ч до 300°C, после чего тигель извлекался из печи. Полученные кристаллические фазы освобождались от вмещающей их общей массы растворением в соляной кислоте.

При выращивании на затравках методом SGDS использовались Pt-тигли объемом 130–150 мл и преимущественно мелкие “точечные” затравки RAB размером от $0.2 \times 0.2 \times 0.4$ до $0.5 \times 0.5 \times 1.5$ мм, фиксировавшиеся Pt-проволокой диаметром 0.10–0.15 мм. Непосредственно перед процессом выращивания температуры насыщения расплавов уточнялись с помощью пробных RAB-кристаллов. Затем “точечная” затравка погружалась в раствор-расплав, перегретый на 2–3°C относительно температуры насыщения. В ходе роста заданное пересыщение раствора-расплава обеспечивалось его охлаждением от 0.8 до 1.2°C/сут с учетом экспериментальных данных по растворимости и кинетики кристаллизации. Температура на дне тигля поддерживалась на 2–3°C выше по сравнению с зеркалом расплава для предотвращения спонтанного зарождения в нижней его части. В конце процесса кристалл приподнимался над расплавом и охлаждался до комнатной температуры в течение нескольких суток.

RMg-бораты плавятся конгруэнтно (в частности, $LaMgB_5O_{10}$ (LMB) при 1413 K [18]), но у авторов [19] возникли сложности, связанные с высокой летучестью MgO и B_2O_3 , которые испаряются с разными скоростями, и, как следствие, оказалось проблематичным получение кристаллов стехиометрического состава и оптического качества. Поэтому было предложено использовать раствор-расплавную кристаллизацию на основе растворителя Li_2O – B_2O_3 – LiF , а затем $K_2Mo_3O_{10}$ [20]. В данном исследовании представлялось логичным использовать тот же растворитель и те же приемы, что для кристаллов боратов со структурой хантита. В ходе предварительных экспериментов отношение ТМК : RMB менялось от 40 : 60 до 90 : 10 мас. % и оптимальное его значение определялось по таким показателям, как температура кристаллизации, выход и качество спонтанных кристаллов.

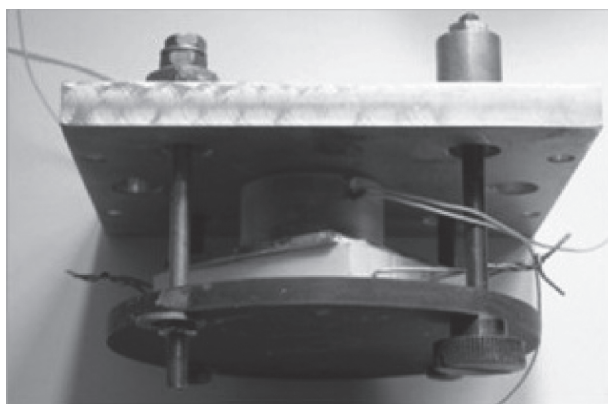
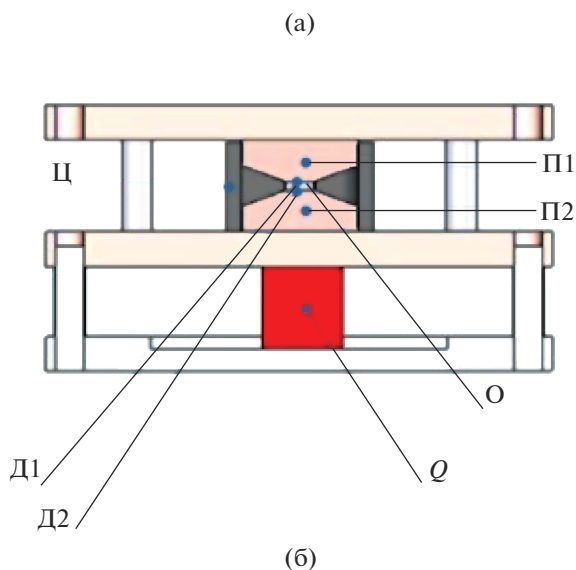


Рис. 1. Схема (а) и внешний вид (б) установки для измерения теплопроводности.

Все реагенты тщательно перемешивались в Рт-тигле, нагревались до 1000°C и выдерживались в течение суток для гомогенизации расплава. Затем температура понижалась со скоростью 1°C/ч до 800°C и далее 10°C/ч до 300°C. Как и в случае RAB, кристаллические фазы освобождались от вмещающей их общей массы растворением в соляной кислоте. По схеме RAB осуществлялось и выращивание кристаллов RMB на затравках.

Идентификацию полученных кристаллов проводили на монокристалльном дифрактометре Xcalibur SCCD и порошковом STOE Studi MP. Для количественного химического анализа (ЕМРА) полированных образцов использовался волновой анализатор Jeol JSM-6480LV со спектрометрами INCA Energy-350 и INCA Wave-500.

При исследовании теплопроводности кристаллы помещались в разработанную экспериментальную установку для измерения тепловых сопротив-

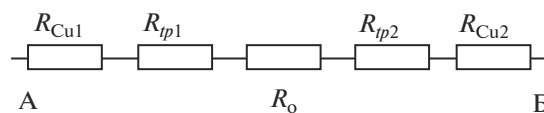


Рис. 2. Упрощенная эквивалентная тепловая схема эксперимента по измерению теплопроводности.

лений и последующего расчета ее значений. При этом использовался метод “контролируемой” пластины. В качестве материалов с известными величинами теплопроводности были выбраны: КУ-1 (кварцевое стекло), кристаллы иттрий-алюминиевого граната (ИАГ) и медь (Cu, М06), т.е. таким образом, чтобы измеряемые величины теплопроводности пластин были как одного порядка с теплопроводностью исследуемых кристаллов (калибровочный образец ИАГ), так и отличались на единицы и в десятки раз: КУ-1 и медь соответственно. Поверхности образцов обрабатывались для достижения шероховатости на уровне R_z не хуже 0.1. Дополнительно в качестве промежуточного слоя использовалась термопаста КПТ-8, а для повышения точности величины теплопроводности материалов калибровочных пластин измерялись на установке Lambda-Meter EP500e.

Как видно из принципиальной схемы установки (рис. 1), медные теплопроводы П1 и П2 изготовлены таким образом, что диаметр рабочих граней заведомо меньше поперечных размеров контактной площадки на исследуемом образце, диаметр которой варьирует в зависимости от размера образца; Д1 и Д2 представляют собой калиброванные платиновые датчики температуры, зафиксированные предельно близко к зонам контакта теплопровода с образцом; Ц – цилиндр, защищающий образец от воздействия внешних неконтролируемых воздушных потоков; О – исследуемый образец, а Q – источник тепла со стабилизацией температуры.

Упрощенная эквивалентная схема установки показана рис. 2, где R_{Cu1} , R_{Cu2} – термосопротивления участков меди пластин П1, П2 от поверхности контакта до датчиков, R_{cp1} , R_{cp2} – термосопротивления контактных слоев образцов с П1, П2 соответственно, а R_0 – термосопротивление образца.

Перед измерениями всегда проводилась первичная калибровка установки, которая заключалась в следующем: после помещения калибровочного образца между теплопроводами П1, П2 включался источник тепла Q и после достижения экспериментально установленного стационарного режима (для исследуемых образцов это время составляло не более 40–60 мин) измерялась разность температур Δt в точках А и Б при помощи Д1

и Д2. На основании Δt , известной теплопроводности материала пластины по формуле (1) вычислялась величина среднего теплового потока Q :

$$Q = \Delta t / \Sigma R, \quad (1)$$

где Δt – перепад температур между датчиками Д1, Д2; $\Sigma R = R_{Cu1} + R_{Cu2} + R_{p1} + R_{p2} + R_{calib}$ – результирующее тепловое сопротивление (см. рис. 1, где исследуемый образец заменен на пластину из известного материала).

Тепловое сопротивление пластины вычислялось по формуле

$$R_{Cu} = l / S\lambda, \quad (2)$$

в которой l – высота цилиндрической области П1, П2 (до датчика); λ – теплопроводность; S – площадь основания теплопроводов П1, П2, соприкасающихся с исследуемым образцом.

После калибровки устройства измерялась теплопроводность образцов, которые помещались между теплопроводами П1, П2. Так же как и при калибровке, после установления стационарного режима измерялась разница температур в точках А, Б (рис. 1).

Несмотря на то что изучаемые образцы были различной конфигурации, для расчета теплопроводности допустимо использовать формулу (2), что связано с несущественным влиянием на результаты измерений теплообмена образцов с воздушной средой, а также низкими радиационными потерями. Тем не менее, для минимизации связанной с этим погрешности стационарная температура П1, П2 поддерживалась на более высоком уровне (до 15–20°C), чем температура окружающего воздуха. Эксперименты проводились в закрытом помещении, с естественной вентиляцией, где средняя температура окружающей среды в течение экспериментов составляла $22 \pm 2^\circ\text{C}$.

Несмотря на простоту экспериментальной установки, она обеспечила приемлемую точность (порядка $\pm 5\%$). Основная погрешность измерений связана с необходимостью использования теплопроводящих паст, наносимых на поверхности образцов для надежного теплового контакта. Их влияние минимизировалось большим количеством измерений.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Область однофазной кристаллизации YAB существенно расширяется с уменьшением его концентрации в исходной шихте с 20 до 17 мас. %. Температура насыщения YAB понижается пропорционально увеличению содержания V_2O_3 в растворе–расплаве, однако изменение концентрации ТМК на нее влияет заметно меньше. Кри-

сталлизационная способность таких расплавов также сильно меняется: например, если количество ТМК превышает 15 мас. % от содержания V_2O_3 , спонтанное зародышеобразование не наблюдается, хотя сохраняется возможность выращивания монокристаллов YAB на затравках. Увеличение количества оксида иттрия в растворителе увеличивает вероятность спонтанного образования кристаллов YAB, а их размеры значительно увеличиваются. После добавления фторидов калия или свинца к сложному молибдатному растворителю псевдочетверная система трансформируется в псевдопятикомпонентную: YAB–($\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ –KF(PbF₂)– Y_2O_3 – V_2O_3). KF и PbF₂ обеспечивали оптимальные окислительно-восстановительные условия, т.е. препятствовали восстановлению Mo^{6+} , с одной стороны, и окислению Pb^{2+} – с другой, т.к. молибден в форме Mo^{5+} , а также атомы свинца в окисленном состоянии способны замещать часть алюминия и/или P3-элементов в структуре и, соответственно, резко ухудшать качество выращиваемых кристаллов [21].

Температурные зависимости растворимости в исследованных диапазонах в координатах C–t близки к линейным и имеют изгибы вблизи границ сокристаллизации (рис. 3а). В результате в многокомпонентных растворах–расплавах образуются новые вторичные сокристаллизующиеся фазы, а именно: $\text{KY}(\text{MoO}_4)_2$ и Al_3VO_9 , VBO_3 при низких и высоких концентрациях YAB соответственно. Добавка эрбия и иттербия (до 1 и 10 мас. % относительно иттрия соответственно) существенно не влияла на условия эксперимента, т.е. кристаллы YAB как номинального состава, так и легированные Er и Yb успешно выращены по аналогичной схеме (рис. 3б, 3в).

Огранка полученных кристаллов YAB представлена небольшим числом простых форм, а именно: тригональных призм $\{11\bar{2}0\}$, $\{21\bar{1}0\}$ и ромбоэдра $\{10\bar{1}1\}$ (рис. 4а). Другие грани, такие как $\{0001\}$, $\{20\bar{2}1\}$, $\{02\bar{2}1\}$ и $\{40\bar{4}1\}$, проявляются реже, в зависимости от условий роста кристалла (рис. 4б). Удлинение обычно связано с частичным разложением растворителя $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ в ходе продолжительного эксперимента, что в свою очередь могло привести к включению до 0.5 мас. % ионов Mo^{5+} [22] в растущий кристалл YAB (рис. 4в).

Основываясь на данных по спонтанной кристаллизации NAB (рис. 5а) из растворов–расплавов различного состава, оптимизировали растворитель – 69.4 мас. % $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ –18.1 мас. %

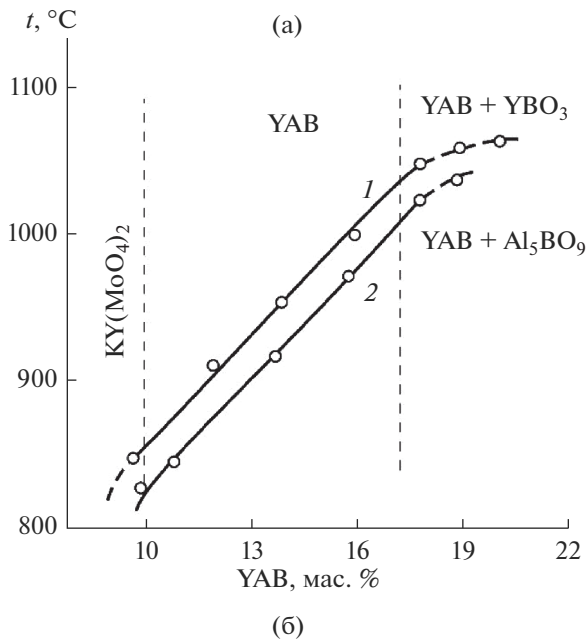


Рис. 3. Кристаллизация YAB: растворимость YAB в многокомпонентном расплаве (мас. %): 89.5K₂Mo₃O₁₀-10.5B₂O₃ (1) и 85.0K₂Mo₃O₁₀-10.0B₂O₃-5.0KF (2) (а); выращенные кристаллы YAB (88.1K₂Mo₃O₁₀-3.3Y₂O₃-8.6B₂O₃, начальная концентрация YAB в расплаве 17 мас. %, температурный интервал 1025–959°C, скорость охлаждения от 0.8 до 1.2°C/сут) (б); выращенный кристалл YAB (89.5K₂Mo₃O₁₀-10.5B₂O₃, температурный интервал 1027–875°C, скорость охлаждения от 0.8 до 1.2°C/сут) (в); шкала 1 мм.

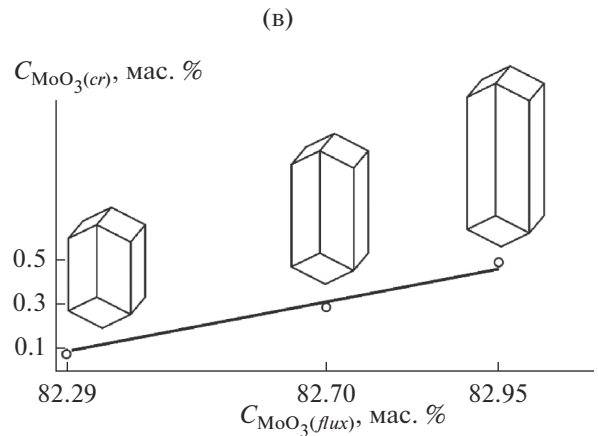
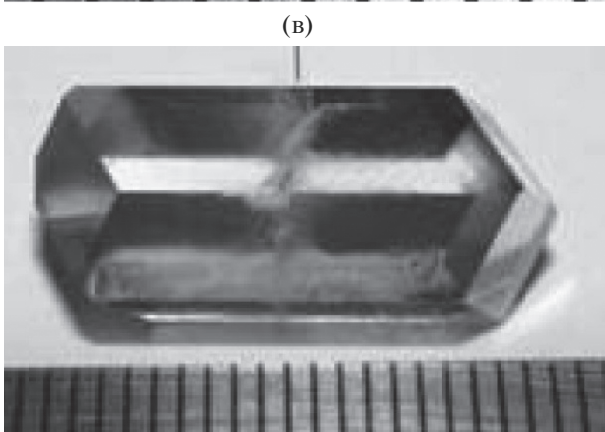
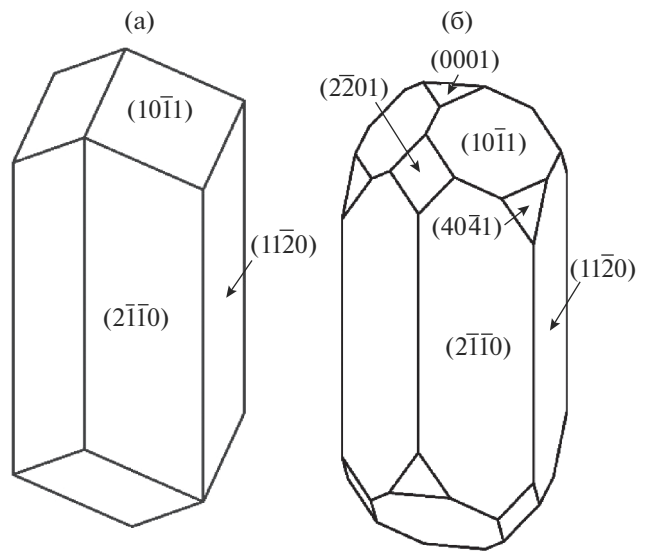
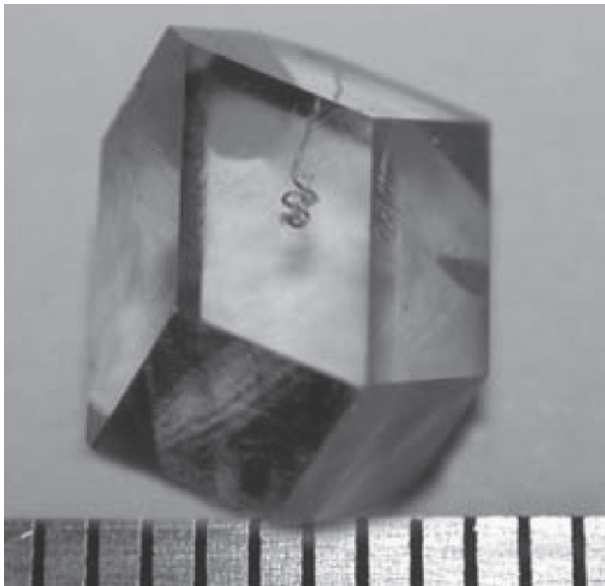


Рис. 4. Морфология кристаллов YAB: типичные кристаллографические формы (а), кристалл с полной огранкой (б), влияние состава растворителя на габитус кристалла YAB и зависимость содержания примеси молибдена от концентрации MoO₃ в растворителе (в).

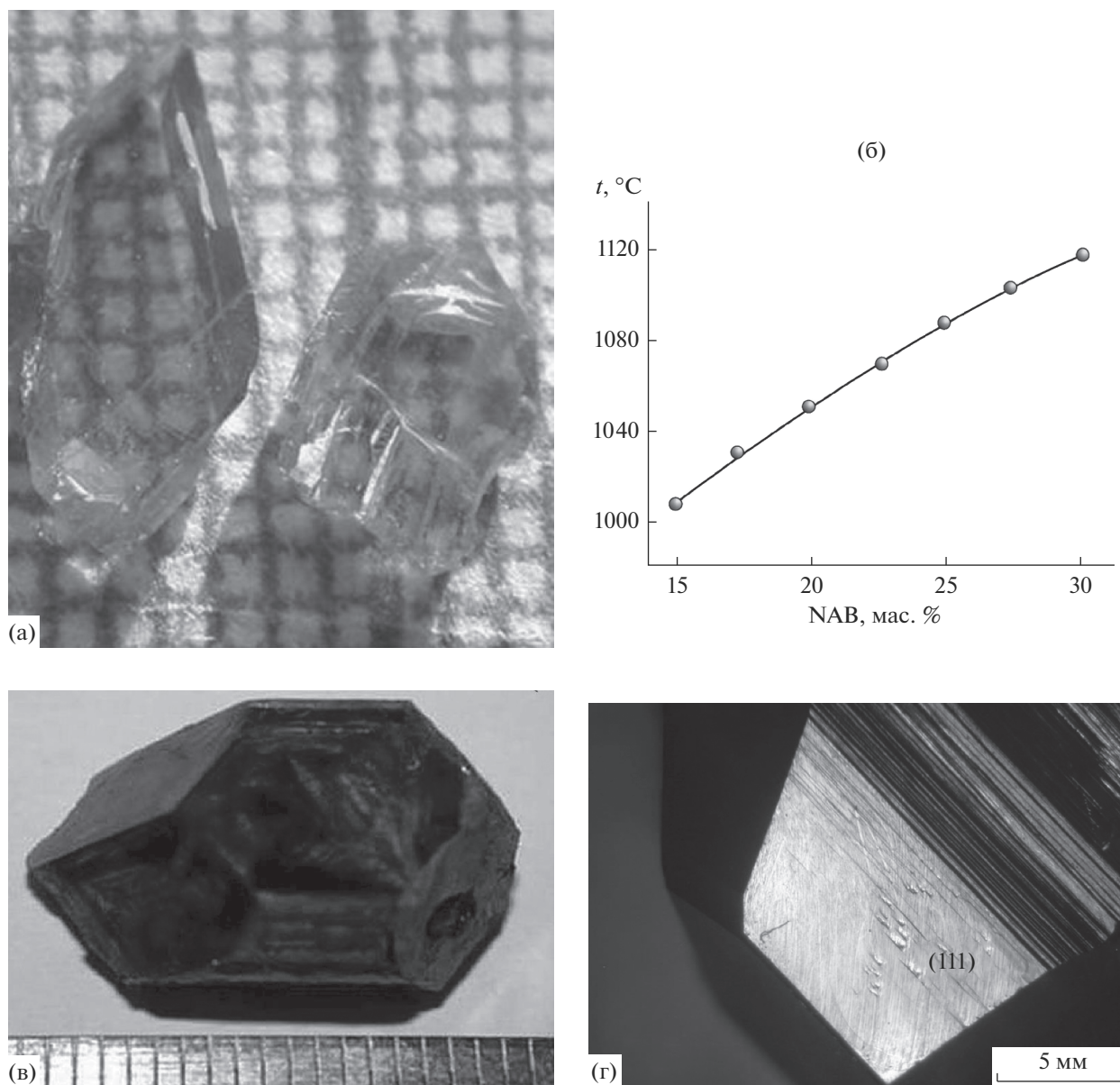


Рис. 5. Спонтанные кристаллы NAB (температурный интервал 1120–1010°C, скорость охлаждения 0.5–1.5°C/ч, растворитель (мас. %) 69.4K₂Mo₃O₁₀–18.1Nd₂O₃–12.5B₂O₃, концентрация NAB – 30 мас. %) (шкала – 1 мм) (а); кривая растворимости NAB в комплексном растворителе 69.4K₂Mo₃O₁₀–18.1Nd₂O₃–12.5 мас. % B₂O₃ (б); монокристалл NAB, выращенный методом SGDC из высокотемпературного раствора-расплава (мас. %) 21NAB–79(69.4K₂Mo₃O₁₀–18.1Nd₂O₃–12.5B₂O₃) (температурный интервал 1055–1005°C, скорость охлаждения 0.8–2.0°C/сут) (шкала – 1 мм) (в); штриховка на грани {111} монокристалла NAB (г).

Nd₂O₃–12.5 мас. % B₂O₃ – для выращивания объемных кристаллов.

Растворимость NAB увеличивается при повышении температуры, и температурная зависимость в основном носит линейный характер для всех исследованных составов в пределах области мономинеральной кристаллизации NAB (рис. 5б). На основе полученной зависимости для выращивания

монокристаллов NAB методом SGDS использовалась система, которая предусматривала 21 мас. % бората (рис. 5в). Характерной морфологической особенностью полученных кристаллов является штриховка на гранях {111} и {010} (рис. 5г), предположительно, в результате структурной неоднородности кристалла. В свою очередь это могло быть связано с колебаниями скоростей роста

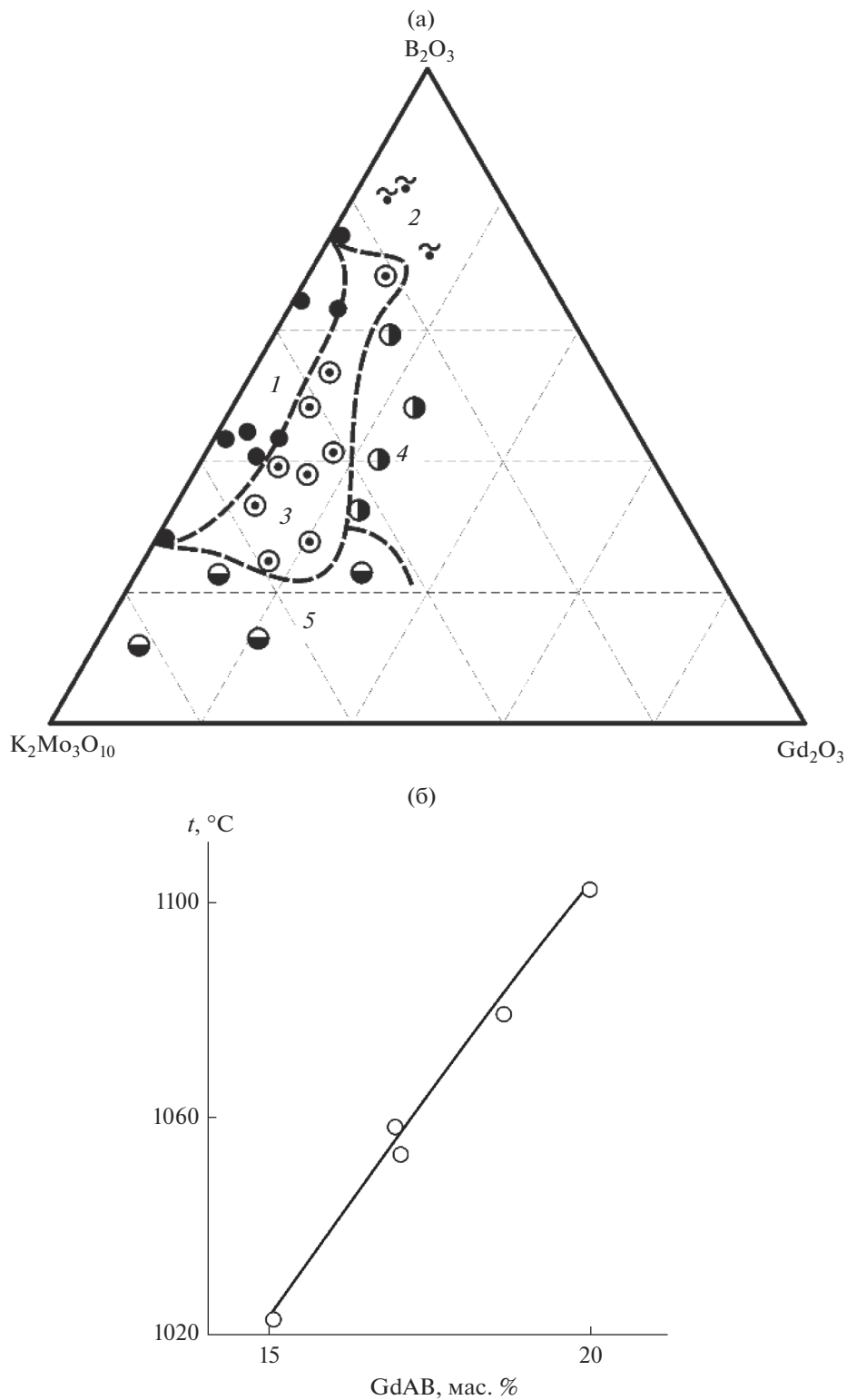


Рис. 6. Проекция областей кристаллизации в интервале 1150–900°C на треугольное сечение тетраэдра составов диаграммы состояния псевдочетверной системы $GdAl_3(BO_3)_4-(K_2Mo_3O_{10}-Gd_2O_3-B_2O_3)$ на уровне 20 мас. % GdAB: 1 – гомогенный расплав; 2 – две жидкие фазы; 3 – однофазная кристаллизация GdAB; 4 – сокристаллизация GdAB и $Gd-VO_3$; 5 – сокристаллизация GdAB и Al_5BO_9 (по данным [25]) (а) и растворимость GdAB в расплаве (мас. %) $83.1K_2Mo_3O_{10}-9.5Gd_2O_3-7.4B_2O_3$, т.е. (мол. %) $54.6K_2Mo_3O_{10}-9.0Gd_2O_3-36.4B_2O_3$ (по данным [26]) (б).

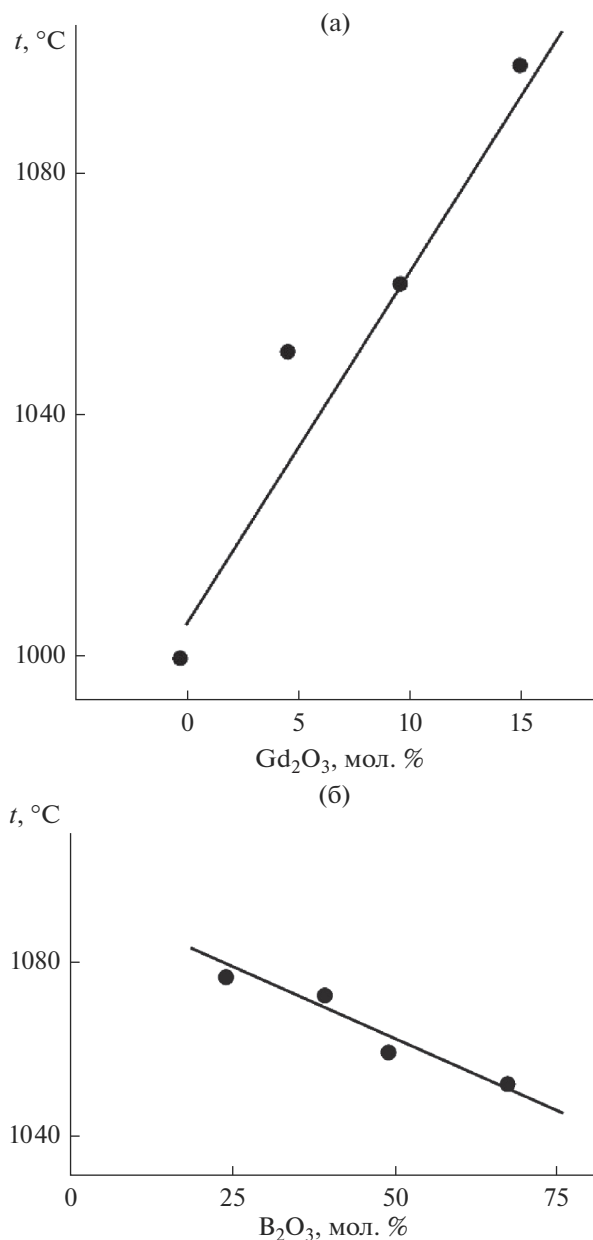


Рис. 7. Зависимости температуры насыщения GdAB в комплексном растворителе на основе $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ при изменении в нем содержания Gd_2O_3 (а) и V_2O_3 (б).

при температурных флуктуациях, а также с чередованием ромбоэдрической ($R32$) и моноклинных ($C2/c$ и $C2$) модификаций NdAl-бората.

Область однофазной кристаллизации GdAB в системе $\text{GdAl}_3(\text{BO}_3)_4-(\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}-\text{Gd}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_3)$ ограничивается концентрациями V_2O_3 и Gd_2O_3 в растворителе от 25 до 85 мол. % и от 12 до 25 мол. % соответственно (рис. 6а).

При более низком содержании V_2O_3 совместно с GdAB кристаллизуется Al_5BO_9 и наблюдается

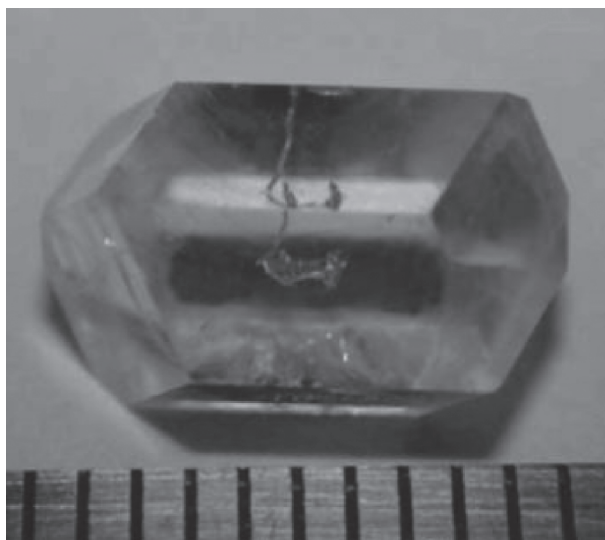


Рис. 8. Монокристалл GdAB, выращенный с использованием комплексного растворителя (мас. %) $83.1\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}-9.5\text{Gd}_2\text{O}_3-7.4\text{V}_2\text{O}_3$ (начальная концентрация GdAB в расплаве 17 мас. %, температурный интервал $1057-998^\circ\text{C}$, скорость охлаждения от 0.8 до $1.8^\circ\text{C}/\text{сут}$); шкала 1 мм.

расслоение расплава. Максимальная растворимость GdAB в этой области достигается при содержании V_2O_3 в растворе-расплаве на уровне 25–30 мол. %. Повышение концентрации Gd_2O_3 свыше 25 мол. % приводит к сокристаллизации GdAB и GdBO_3 . Растворимость GdAB близка к таковой у NAB и сильно зависит от состава растворителя. Кривая растворимости практически линейна (рис. 6б).

При концентрации GdAB 20 мас. % в пределах области его однофазной кристаллизации температура насыщения раствора-расплава возрастает с увеличением содержания Gd_2O_3 , в то время как концентрация V_2O_3 оказывает незначительный эффект (рис. 7). В результате получены монокристаллы GdAB по схеме, аналогичной YAl- и NdAl-боратам (рис. 8).

На первом этапе фазообразование в системе $\text{LuAl}_3(\text{BO}_3)_4-(\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}-\text{Lu}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_3)$ изучалось с учетом особенностей формирования фаз в рассмотренных выше многокомпонентных растворах-расплавах, а именно: $\text{RAl}_3(\text{BO}_3)_4-(\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}-\text{V}_2\text{O}_3-\text{R}_2\text{O}_3)$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Yb}$) [3]. Поскольку кристаллохимические особенности лутеция по сравнению с другими РЗ-металлами приводят к существенным различиям в фазообразовании [12], LuAB не кристаллизуется в указанном интервале температур при концентрации бората в исходной шихте менее 20 мас. %, в то время как монокристаллы других РЗ-алюминиевых боратов

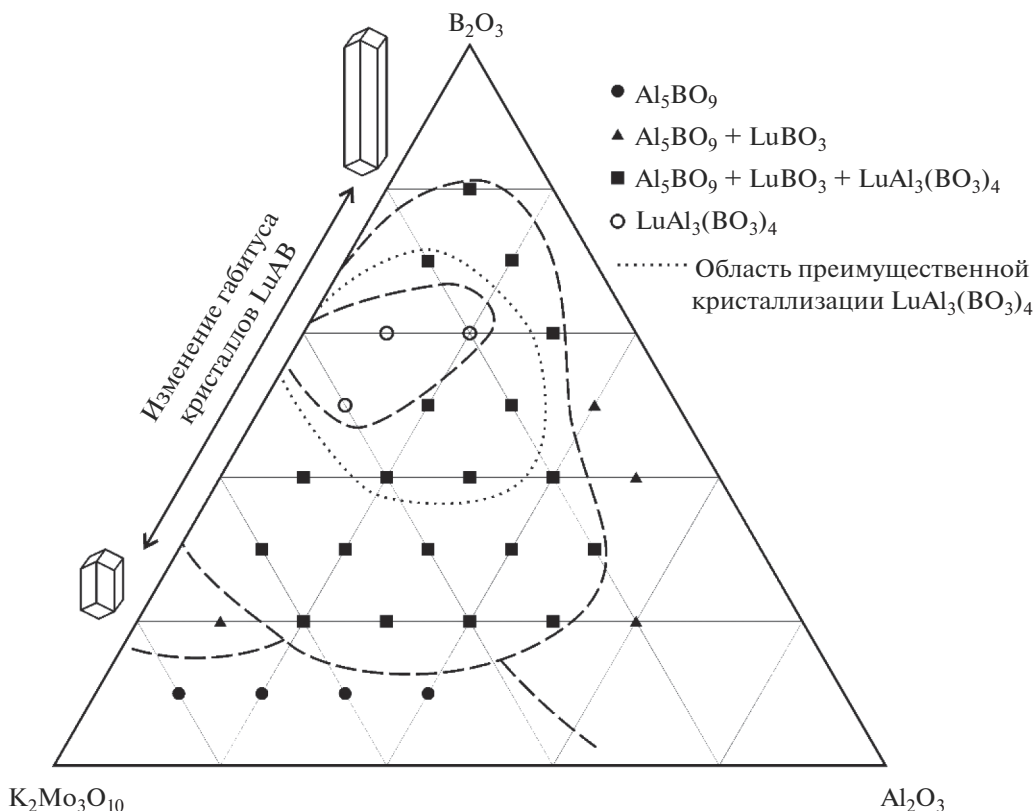


Рис. 9. Фазообразование в псевдочетверной системе 75 мол. % $\text{LuAl}_3(\text{BO}_3)_4$ –($\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ – Al_2O_3 – B_2O_3) в температурном интервале 1130–900°С.

в основном выращиваются в относительно узкой области 15–20 мас. %.

В системе $\text{LuAl}_3(\text{BO}_3)_4$ – $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ исследовано фазообразование при концентрации LuAB в исходной шихте 15, 20, 25, 30, 35 и 40 мас. %. При этом в первых двух случаях кристаллы LuAB не образуются, а кристаллизуется исключительно алюмоборат Al_5BO_9 – на стенках тигля или в виде отдельных агрегатов, состоящих из прозрачных бесцветных игольчатых кристаллов до 2 мм.

Обнадёживающие результаты по выращиванию кристаллов LuAB получены при изучении псевдочетверной системы $\text{LuAl}_3(\text{BO}_3)_4$ –($\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ – Al_2O_3 – B_2O_3) (рис. 9).

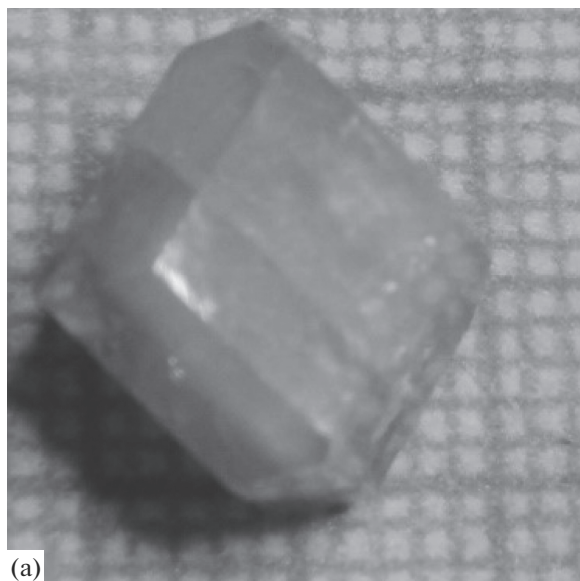
В этом случае последовательность образования твердых фаз при охлаждении системы в диапазоне 1130–900°С зависит от состава растворителя. Поле однофазной кристаллизации LuAB становится относительно узким в этом диапазоне температур, но область, ограниченная тонкой пунктирной линией, указывает на кристаллизацию главным образом LuAB (включая небольшое количество сокристаллизующихся Al_5BO_9 и LuBO_3 с фатеритовой структурой [23]). Понижение концентрации B_2O_3

в растворителе $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ – Al_2O_3 – B_2O_3 приводит к постепенному уменьшению выхода кристаллов LuAB и увеличению числа “паразитных” фаз – Al_5BO_9 и LuBO_3 , а также к изменению габитуса кристаллов LuAB (рис. 9).

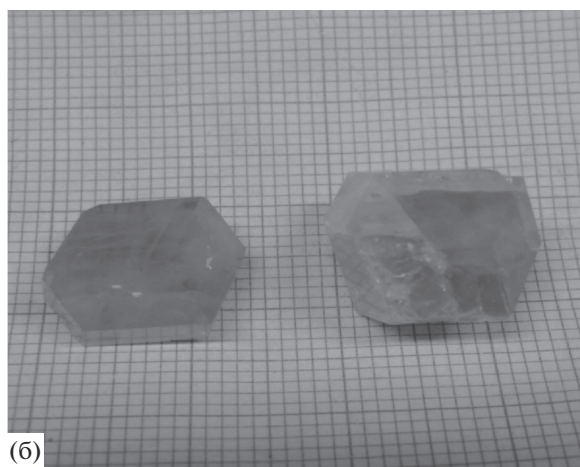
Дальнейшее уменьшение количества B_2O_3 в комплексном растворителе (менее 10 мол. %) проявляется в кристаллизации исключительно Al_5BO_9 . Увеличение же концентрации Al_2O_3 способствует преобладанию фаз Al_5BO_9 и LuBO_3 в конечном продукте по мере того, как температура плавления исходной шихты превышала 1130°С. В этом случае монокристаллы (Er, Yb):LuAB размером более 20 мм выращивались в течение месяца методом SGDS при охлаждении расплава в диапазоне ~40°С (рис. 10). Наиболее предпочтительная область кристаллизации отмечена пунктирной линией на рис. 9.

Габитус кристаллов LuAB весьма чувствителен к концентрации B_2O_3 в растворе–расплаве (рис. 11).

В ходе исследования процесса выращивания кристаллов LuAB обнаружены новые кратковременно возникающие грани (рис. 12). Продолжительность их существования даже при весьма не-



(a)



(б)

Рис. 10. Полученные методом SGDS монокристаллы LuAB: растворители (мол. %): $60\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}-30\text{B}_2\text{O}_3-10\text{Al}_2\text{O}_3$ (а); $50\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}-40\text{B}_2\text{O}_3-10\text{Al}_2\text{O}_3$ (б); масштабная сетка 1 мм.

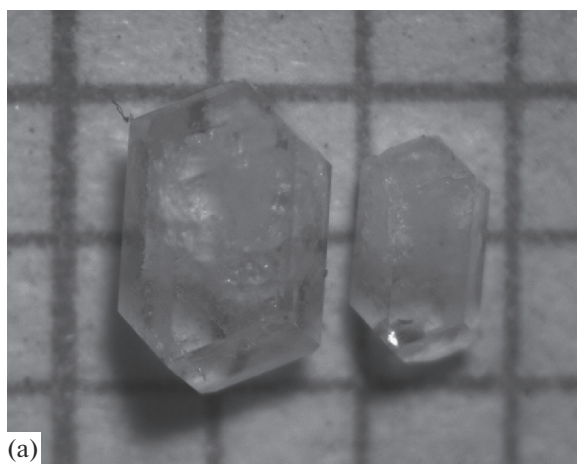
большом отклонении от температуры насыщения (5°C) составляла около 30 мин, после чего они поглощались быстро растущими гранями большого ромбоэдра. Таким образом, обнаружены короткоживущие грани еще одного ромбоэдра $\{\bar{1}2\bar{1}1\}$, представляющие собой 4-й ромбоэдр в полной огранке хантитовых боратов. Очевидно, полная огранка должна выглядеть так, как показано на рис. 12б. Вероятно, указанные грани могут проявляться и в других боратах этого семейства (позднее при аналогичных условиях грани $\{\bar{1}2\bar{1}1\}$ зафиксированы для GdAB).

В температурном интервале $800-1000^\circ\text{C}$ обнадеживающие результаты по кристаллизации RMB получены с использованием растворителя на основе ТМК (рис. 13).

На примере YMB эксперименты с разными соотношениями ТМК : YMB при прочих равных условиях показали, что оптимальное массовое соотношение растворитель : борат находится в пределах от 80 : 20 до 83 : 17. При концентрации бората в шихте выше 20 мас. % (вплоть до 60 мас. %) размер и качество кристаллов YMB монотонно ухудшались. При его содержании менее 17 мас. % резко уменьшается и выход кристаллов. Эти данные близки к описанным выше результатам для $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{GdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ [10]. На рис. 14 показана зависимость температуры насыщения раствора-расплава от соотношения YMB : ТМК.

Монокристаллы (Er, Yb):YMB оптического качества с размерами до $20 \times 15 \times 10$ мм выращивались в этом случае методом SGDS в течение 30–40 суток (рис. 15).

На основе приведенных в табл. 1 результатов можно судить о достаточно высоких значениях



(a)



(б)

Рис. 11. Изменение габитуса спонтанных кристаллов LuAB в зависимости от содержания B_2O_3 в растворителе $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$: 35 (а), 50 мол. % B_2O_3 (б); масштабная сетка 1 мм.

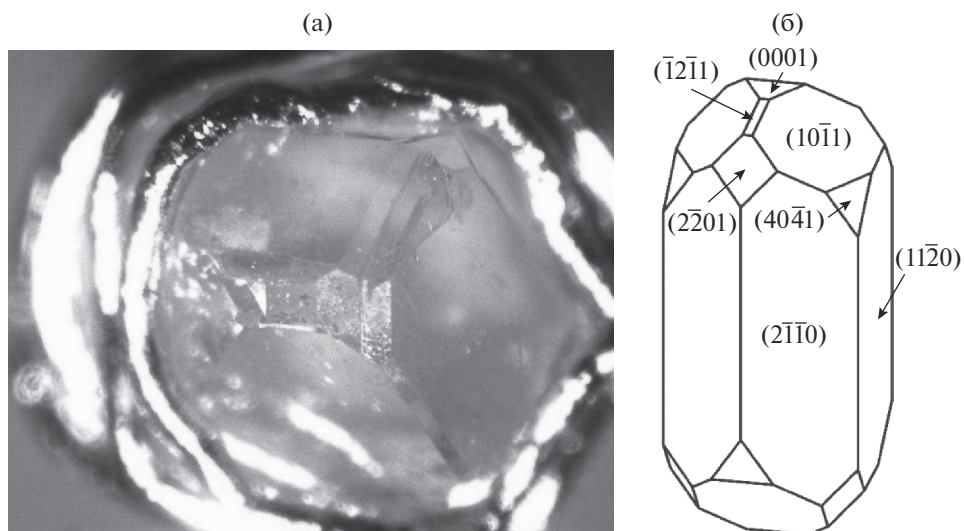


Рис. 12. Формирование короткоживущих граней четвертого ромбоэдра $\{12\bar{1}1\}$: а – на реальном кристалле LuAB, б – морфология кристаллов LuAB с полной огранкой.

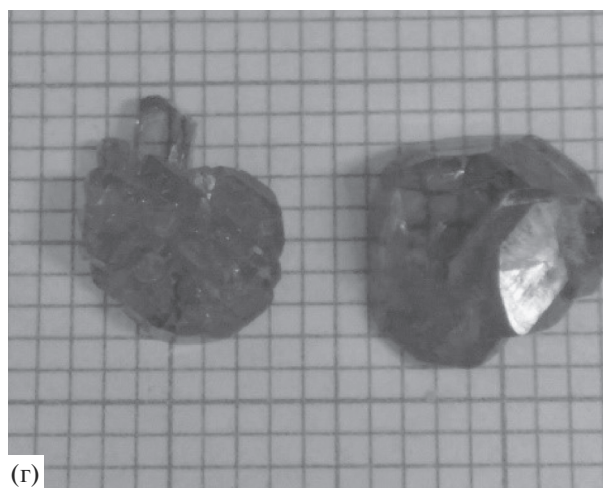
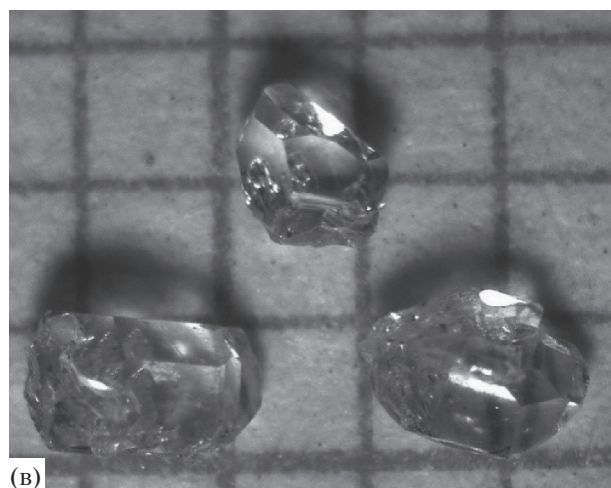
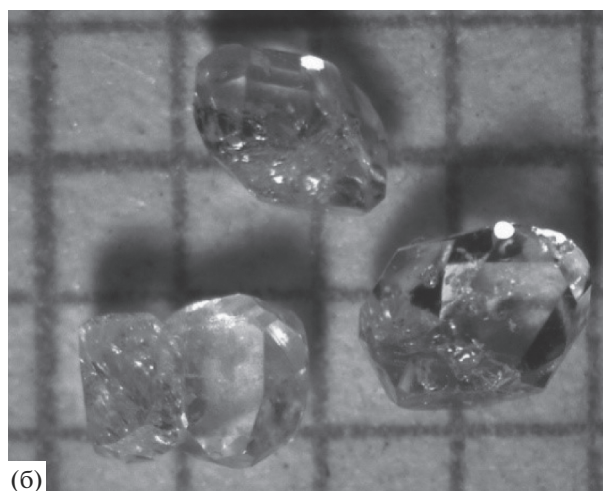
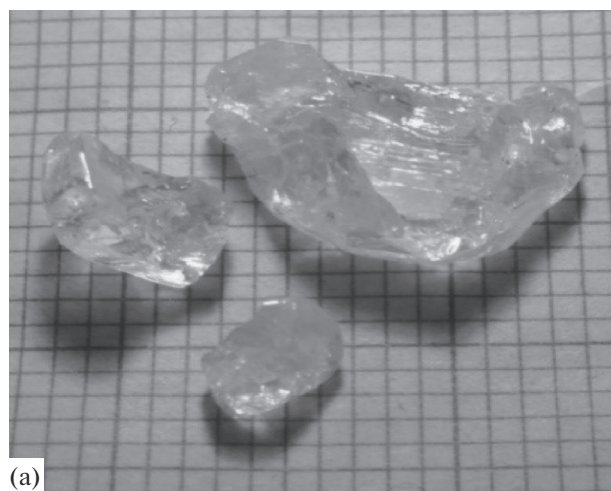


Рис. 13. Кристаллы РЗ-магневых боратов, выращенные с применением растворителя ТМК: а – LaMB, б – GdMB, в – YMB, г – NdMB (масштабная сетка 1 мм).

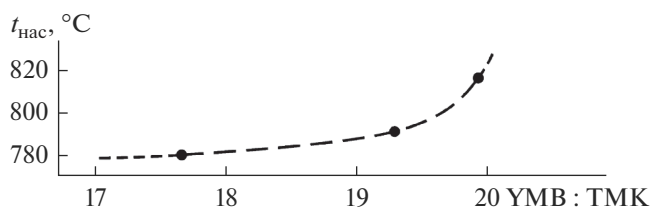


Рис. 14. Зависимость температуры насыщения раствора-расплава от соотношения YMB : TMK.

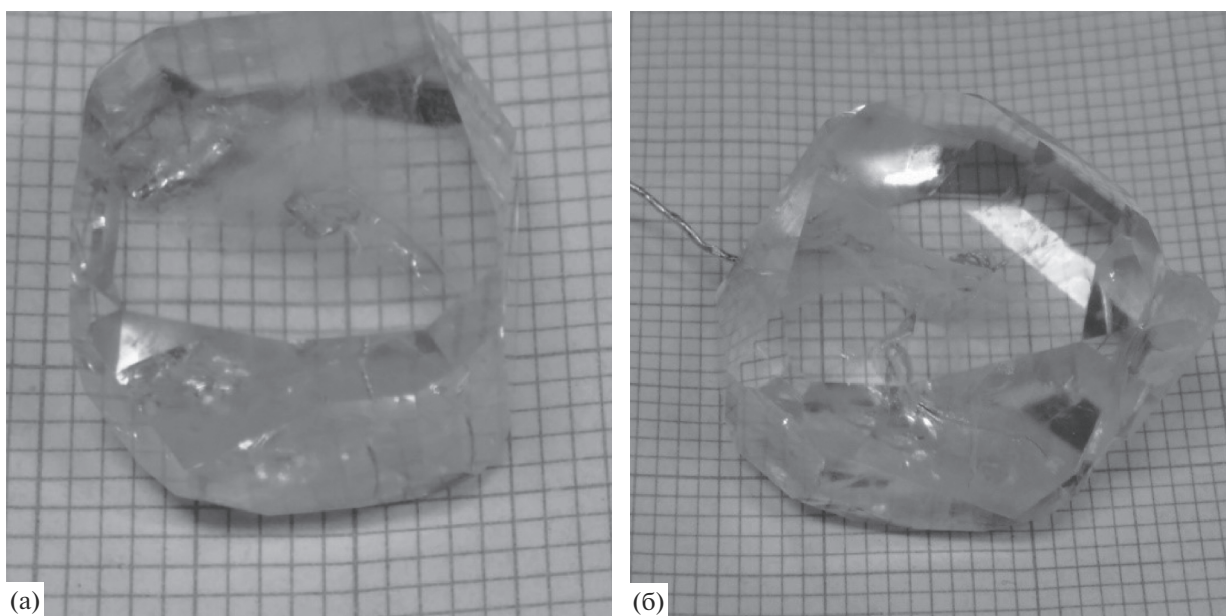


Рис. 15. Монокристаллы (Er, Yb):YMB: а – монокристалл $\text{Y}_{0.87}\text{Yb}_{0.11}\text{Er}_{0.02}\text{MgB}_5\text{O}_{10}$, выращенный при использовании растворителя TMK (соотношение YMB : TMK = 20 : 80, температурный интервал 806–860°C, длительность эксперимента 600 ч), шкала 1 мм; б – монокристалл $\text{Y}_{0.92}\text{Yb}_{0.08}\text{MgB}_5\text{O}_{10}$, выращенный при использовании растворителя TMK (соотношение YMB : TMK = 20 : 80, температурный интервал 828–881°C, длительность эксперимента 660 ч) шкала 1 мм.

теплопроводности кристаллов RAB и LMB, что позволяет считать эти материалы перспективными для использования в качестве активных элементов, в т. ч. и для мощных дисковых лазеров, в

которых NAB, в частности, позволит существенно упростить существующие многопроходовые схемы накачки.

Таблица 1. Теплопроводность кристаллов RAB и LMB

Кристалл	λ , Вт/(м К)
$\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$	8 ± 0.4
$\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$	7 ± 0.2
$\text{GdAl}_3(\text{BO}_3)_4$	5.7 ± 0.5
$\text{LuAl}_3(\text{BO}_3)_4$	6.2 ± 0.3
$\text{LaMgB}_5\text{O}_{10}$	8 ± 0.5

Известны некоторые результаты подобных измерений [4, 24–26]. Например, авторами [25] изучалась теплопроводность кристаллов $\text{Yb}:\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ ($x = 0.2-0.4$) [4] вдоль a - и c -направлений, которая составила 5.26 и 5.15 Вт/(м К) соответственно. В работе [4] проводились аналогичные исследования на кристалле $\text{Er}_{0.019}\text{Yb}_{0.097}\text{Y}_{0.884}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ с результатом 4.70 Вт/(м К). Однако и в том, и другом случае не указана методика измерений. Поэтому на основе полученных в данной работе результатов можно утверждать, что, как и в работе [26], методика является более “прямой”. Этим можно объяснить и различия значений теплопроводности по сравнению с данными [4, 25].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Оптимизированы условия выращивания кристаллов $RAI_3(BO_3)_4$ ($R = Y, Nd, Gd, Lu$), $RMgB_5O_{10}$ ($R = Y, La, Gd$) и изучена теплопроводность ряда их представителей: $YAl_3(BO_3)_4$, $NdAl_3(BO_3)_4$, $GdAl_3(BO_3)_4$, $LuAl_3(BO_3)_4$ и $LaMgB_5O_{10}$. Проведенные исследования дают основание считать эти материалы перспективными для использования в качестве активных лазерных элементов.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Эксперименты по оптимизации условий выращивания и изучение теплопроводности кристаллов YAl - и $NdAl$ -боратов проводились при частичной поддержке гранта РФФИ № 18-05-01085а, кристаллов $GdAl_3(BO_3)_4$ и $LuAl_3(BO_3)_4$ – гранта РФФИ № 18-29-12091мк.

Исследование условий выращивания и теплопроводности кристаллов $LaMgB_5O_{10}$ осуществлялось при частичной поддержке гранта РФФИ № 19-12-00235.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mills A.D. Crystallographic Data for New Rare Earth Borate Compounds, $RX_3(BO_3)_4$ // Inorg. Chem. 1962. V. 1. P. 960–961.
2. Ballman A.A. A New Series Of Synthetic Borates Isostructural with the Carbonate Mineral Huntite // Am. Mineral. 1962. V. 47. P. 1380–1383.
3. Leonyuk N.I., Leonyuk L.I. Growth and Characterization of $RM_3(BO_3)_4$ 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)
4. Dekker P., Dawes J.M., Piper J.A., Liu Y., Wang J.A. 1.1 W CW Self-Frequency-Doubled Diode-Pumped $Yb:YAl_3(BO_3)_4$ Laser // Opt. Commun. 2001. V. 195. № 5–6. P. 431–436. [https://doi.org/10.1016/S0030-4018\(01\)01347-5](https://doi.org/10.1016/S0030-4018(01)01347-5)
5. Jiang H., Li J., Wang J., Hu X.B., Liu H., Teng B., Zhang Ch.Q., 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. № 1–2. P. 248–252. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(01\)01562-7](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(01)01562-7)
6. Li J., Xu G., Han S., Fan J., Wang J. Growth and Optical Properties of Self-Frequency-Doubling Laser Crystal $Yb:LuAl_3(BO_3)_4$ // J. Cryst. Growth. 2009. V. 311. № 17. P. 4251–4254. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2009.05.036>
7. Leonyuk N.I., Maltsev V.V., Volkova E.A., Pilipenko O.V., Koporulina E.V., Kisel V.E., Tolstik N.A., Kurilchik S.V., Kuleshov N.V. Crystal Growth and Laser Properties of New $RAI_3(BO_3)_4$ ($R = Yb, Er$) Crystals // Opt. Mater. 2007. V. 30. P. 161–163. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2006.11.017>
8. 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 1W Continuous-Wave Diode-Pumped $Er,Yb:YAl_3(BO_3)_4$ Laser // Opt. Lett. 2007.

- V. 32. № 22. P. 3233–3235. <https://doi.org/10.1364/OL.32.003233>
9. 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 μm // Opt. Lett. 2008. V. 33. № 1. P. 83–85. <https://doi.org/10.1364/OL.33.000083>
10. Kisel V.E., Gorbachenya K.N., Yasukevich A.S., Ivasenko A.M., Kuleshov N.V., Maltsev V.V., Leonyuk N.I. Passively Q-Switched Microchip $Er,Yb:YAl_3(BO_3)_4$ Diode-Pumped Laser // Opt. Lett. 2012. V. 37. № 13. P. 2745–2747. <https://doi.org/10.1364/OL.37.002745>
11. Gorbachenya K.N., Kisel V.E., Yasukevich A.S., Maltsev V.V., Leonyuk N.I., Kuleshov N.V. Highly Efficient Continuous-Wave Diode-Pumped $Er,Yb:GdAl_3(BO_3)_4$ Laser // Opt. Lett. 2013. V. 38. № 14. P. 2446–2448. <https://doi.org/10.1364/OL.38.002446>
12. Maltsev V.V., Leonyuk N.I., Naprasnikov D.A., Gorbachenya K.N., Kisel V.E., Yasukevich A.S., Kuleshov N.V. Flux Related and Laser-Related Spectroscopic Properties of $(Er,Yb):LuAl_3(BO_3)_4$ Crystals // Cryst. Eng. Comm. 2016. V. 18. P. 2725–2734. <https://doi.org/10.1039/C6CE00281A>
13. Дорожкин Л.М., Куратов И.И., Леонюк Н.И., Тимченко Т.И., Шестаков А.В. Генерация второй оптической гармоники в кристалле $(Nd,Y)Al_3(BO_3)_4$ – новой активно-нелинейной среде // Письма в ЖЭТФ. 1981. Т. 7. № 21. С. 1297–1299.
14. Saubat B., Vlasse M., Fouassier C. Synthesis and Structural Study of The New Rare Earth Magnesium Borates $LnMgB_5O_{10}$ ($Ln = La, \dots, Er$) // 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)
15. Chen H., Huang Y., Li B., Liao W., Zhang G., Lin Z. Efficient Orthogonally Polarized Dual-Wavelength $Nd:LaMgB_5O_{10}$ Laser // Opt. Lett. 2015. V. 40. № 20. P. 4659–4662. <https://doi.org/10.1364/OL.40.004659>
16. Huang Y., Zhou W., Sun S., Yuan F., Zhang L., Zhao W., Wang G., Lin Z. Growth, Structure, Spectral and Laser Properties of $Yb^{3+}:LaMgB_5O_{10}$ – a New Laser Material // CrystEngComm. 2015. V. 17. P. 7392–7397. <https://doi.org/10.1039/C5CE01443C>
17. Соколова Е.В., Азизов А.В., Леонюк Н.И., Симонов М.А., Белов Н.В. Кристаллическая структура синтетического Al -орто-3-бората // Докл. АН СССР. Т. 243. № 3. 1978. С. 655–658.
18. Huang Y., Chen H., Sun S., Yuan F., Zhang L., Lin Z., Zhang G., Wang G. Growth, Thermal, Spectral and Laser Properties of $Nd^{3+}:LaMgB_5O_{10}$ Crystal – a New Promising Laser Material // J. Alloys Compd. 2015. V. 646. P. 1083–1088. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.06.196>
19. Huang Y., Sun S., Yuan F., Zhang L., Lin Z. Spectroscopic Properties and Continuous-Wave Laser Operation of $Er^{3+}:Yb^{3+}:LaMgB_5O_{10}$ Crystal // J. Alloys Compd. 2017. V. 695. P. 215–220. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.10.115>
20. Huang Y., Yuan F., Sun S., Lin Z., Zhang L. Thermal, Spectral and Laser Properties of $Er^{3+}:Yb^{3+}:GdMgB_5O_{10}$:

- a New Crystal For 1.5 m Lasers // *Materials*. 2018. V. 11. № 25. P. 2–9.
<https://doi.org/10.3390/ma11010025>
21. Новожилев В.И., Леонюк Н.И., Терехова В.М., Самойлович М.И. ЭПР трехвалентного свинца в синтетических кристаллах $YAl_3(BO_3)_4$ // Журн. структур. химии. 1979. Т. 20. № 5. С. 929–931.
22. Kaporulina E.V., Leonyuk N.I., Barilo S.N., Kurnevich L.A., Vyckov G.L., Mokhov A.V., Bocelli G., Righi L. Flux Growth, Composition, Structural and Thermal Characteristics of $(R_xY_{1-x})Al_3(BO_3)_4$ ($R = Nd, Gd$; $x = 1, 0.6, 0.65, 0.7, \text{ and } 0.75$) Crystals // *J. Cryst. Growth*. 1999. V. 198–199. Part 1. P. 460–465.
[https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(98\)01228-7](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(98)01228-7)
23. Levin E.M., Roth E.S., Martin J.B. Polymorphism of ABO_3 Type Rare Earth Borates // *Am. Mineral*. 1961. V. 46. P. 1030–1055.
24. Fang S., Liu H., Ye N. Growth and Thermophysical Properties of Nonlinear Optical Crystal $LuAl_3(BO_3)_4$ // *Cryst. Growth Design*. 2011. V. 11. № 11. P. 5048–5052.
<https://doi.org/10.1021/cg2009418>
25. Li J., Li Q., Wang J., Zhao H., Liang X. Growth, Thermal and Optical Properties of $Yb:GdYAl_3(BO_3)_4$ // *Opt. Mater*. 2007. V. 29. № 12. P. 1741–1745.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2006.09.019>
26. Пилипенко О.В., Леонюк Н.И., Козлов А.Б., Мальцев В.В., Шестаков А.В. Раствор-расплавная кристаллизация и теплопроводность кристаллов редкоземельно-алюминиевых ортоборатов // Тез. докл. конф. стран СНГ по росту кристаллов (1–5 октября) 2012. С. 155.