

# Кристаллизация редкоземельно-магниевого пентабората

Митина Д.Д.<sup>1</sup>, Мальцев В.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический факультет, Москва, Россия

## Аннотация

Оптимизированы условия раствор-расплавной кристаллизации редкоземельных боратов  $RMgB_5O_{10}$  ( $R = Y, La, Gd$ ) и построены кривые растворимостей. Изучена теплопроводность кристаллов  $LaMgB_5O_{10}$ . Проведенные исследования дают основание рассматривать эти материалы перспективными для использования в качестве активных лазерных элементов.

## Введение

Семейство боратов –  $LnB_5O_{10}$ , где  $Ln$  – La-Er, впервые были синтезированы в 1980 году [1]. Физические свойства и широкий спектр применения в разных областях кристаллов со структурой хантита, стали причиной для поиска новых материалов из класса боратов, и, в частности, изучения соединений  $RMgB_5O_{10}$  (RMB), где R- лантаноиды La, Y, Gd. Кристаллы  $Nd:LaMgB_5O_{10}$  представляют собой новый перспективный лазерный материал [2].  $Yb:LaMgB_5O_{10}$  может применяться в области длин волн 1053 и 1057 нм, что свидетельствует о возможности его применения в оптических устройствах терагерцового диапазона [3].

Кристаллы, легированные ионами  $Yb^{3+}$  и  $Er^{3+}$ , предлагаются в качестве лазерных сред условно безопасного для органов зрения спектрального диапазона  $\sim 1,6 \mu m$ . При этом кристаллы составляют основу лазеров с дисковой конфигурацией и мощных твердотельных лазеров с диодной накачкой [4, 5].

## Эксперимент

$RMg$ -бораты, хотя и плавятся конгруэнтно (в частности,  $LaMgB_5O_{10}$  (LMB) по данным [6] при 1413K), то у авторов [7] возникли проблемы, 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 -  $K_2Mo_3O_{10}$  [8]. В ходе предварительных экспериментов отношение  $TMK/RMB$  менялось от 40/60 до 90/10 мас.% и оптимальное ее значение определялось по таким показателям, как температура кристаллизации, выход и качество спонтанных кристаллов.

Все реагенты тщательно перемешивались в Pt-тигле, нагревались до  $1000^\circ C$ , и выдерживались в течение суток для гомогенизации расплава. Затем температура понижалась со скоростью  $1^\circ C/час$  до  $800^\circ C/час$ , и далее -  $10^\circ C/час$  до  $300^\circ C$ . Идентификация полученных кристаллов осуществлялась на монокристалльном дифрактометре Xcalibur SCCD и порошковом STOE Studi MP. Для количественного химического анализа (EMPA) полированных образцов использовался волновой анализатор Jeol JSM-6480LV со спектрометрами INCA Energy-350 и INCA Wave-500.



Рис. 1. Кристаллы р.з. - магниевого боратов, выращенных с применением растворителя  $K_2Mo_3O_{10}$   
а –  $LaMgB_5O_{10}$   
б –  $GdMgB_5O_{10}$   
в –  $YbMgB_5O_{10}$   
(масштабная сетка - 1 мм)

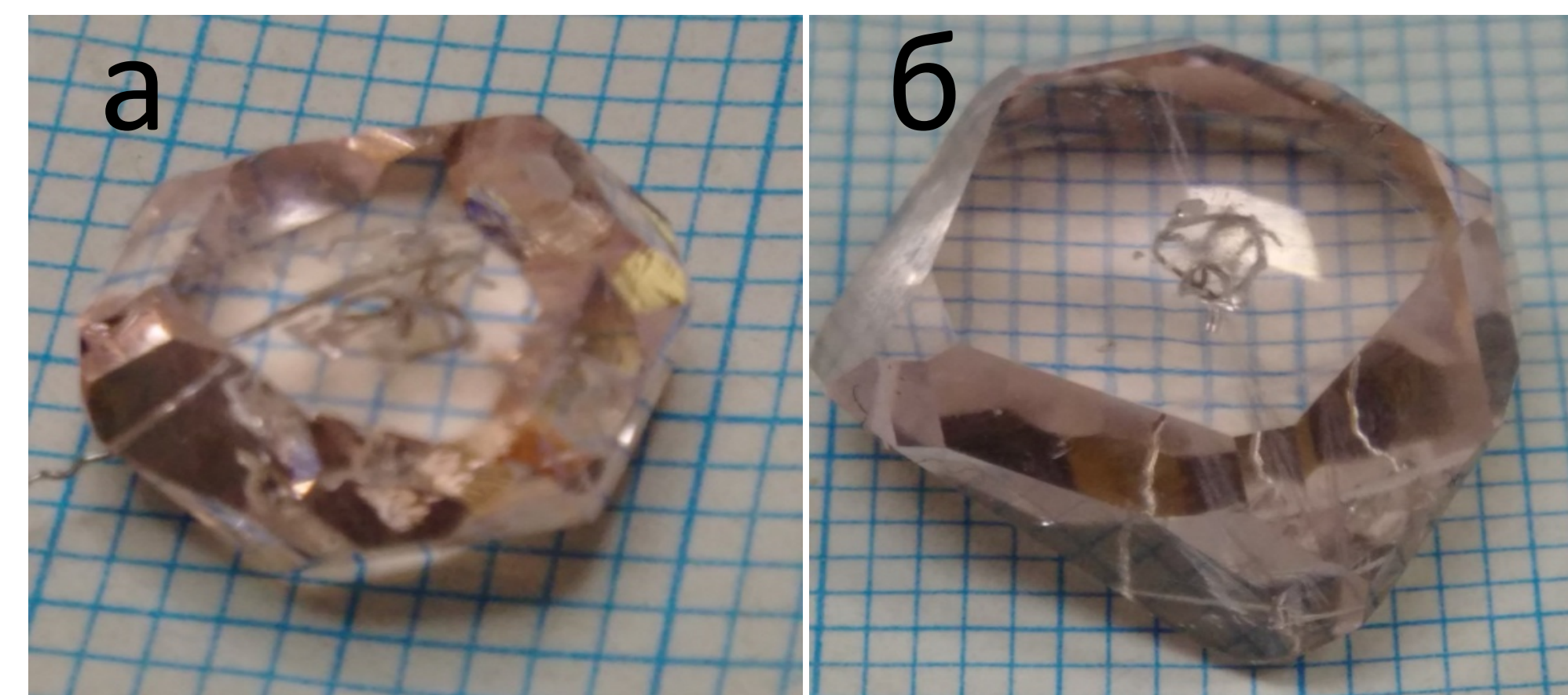


Рис. 2. Монокристаллы  $(Er,Yb):YbMgB_5O_{10}$ , выращенные методом SGDS (растворитель  $K_2Mo_3O_{10}$ : а – соотношение  $YbMg/TMK = 25/75$  и б –  $20/80$ ) (масштабная сетка - 1 мм)

## Результаты и обсуждение

В температурном интервале  $800-1000^\circ C$  обнадеживающие результаты по кристаллизации RMB получены с использованием растворителя на основе  $TMK$  (рис. 1). Монокристаллы  $(Er,Yb):YbMgB_5O_{10}$  оптического качества и размерами до  $20 \times 15 \times 10$  мм выращивались методом SGDS в течение 30-40 суток (рис. 2)

На примере  $YbMgB_5O_{10}$  эксперименты с разными соотношениями  $TMK:YbMg$  при прочих равных условиях показали, что оптимальное соотношение растворитель/борат находится в пределах от 78/22 до 83/17 мас.% (рис. 3а.) При его концентрации в шихте выше 22 мас.% (вплоть до 60 мас.%) размер и качество кристаллов  $YbMgB_5O_{10}$  монотонно ухудшались. При его содержании менее 17 мас.% резко уменьшается и выход кристаллов. Кривая растворимости для  $GdMgB_5O_{10}$  (рис. 3б.) показала схожие результаты, однако оптимальное процентное соотношение  $TMK:GdMgB_5O_{10}$  несколько выше – от 76/24 до 71/29.

Исследование теплопроводности кристаллов  $LaMgB_5O_{10}$  показало хороший результат, сопоставимый с семейством боратов со структурой хантита, что позволяет рассматривать данный материал перспективным для использования в качестве активных элементов, в том числе и для мощных дисковых лазеров.

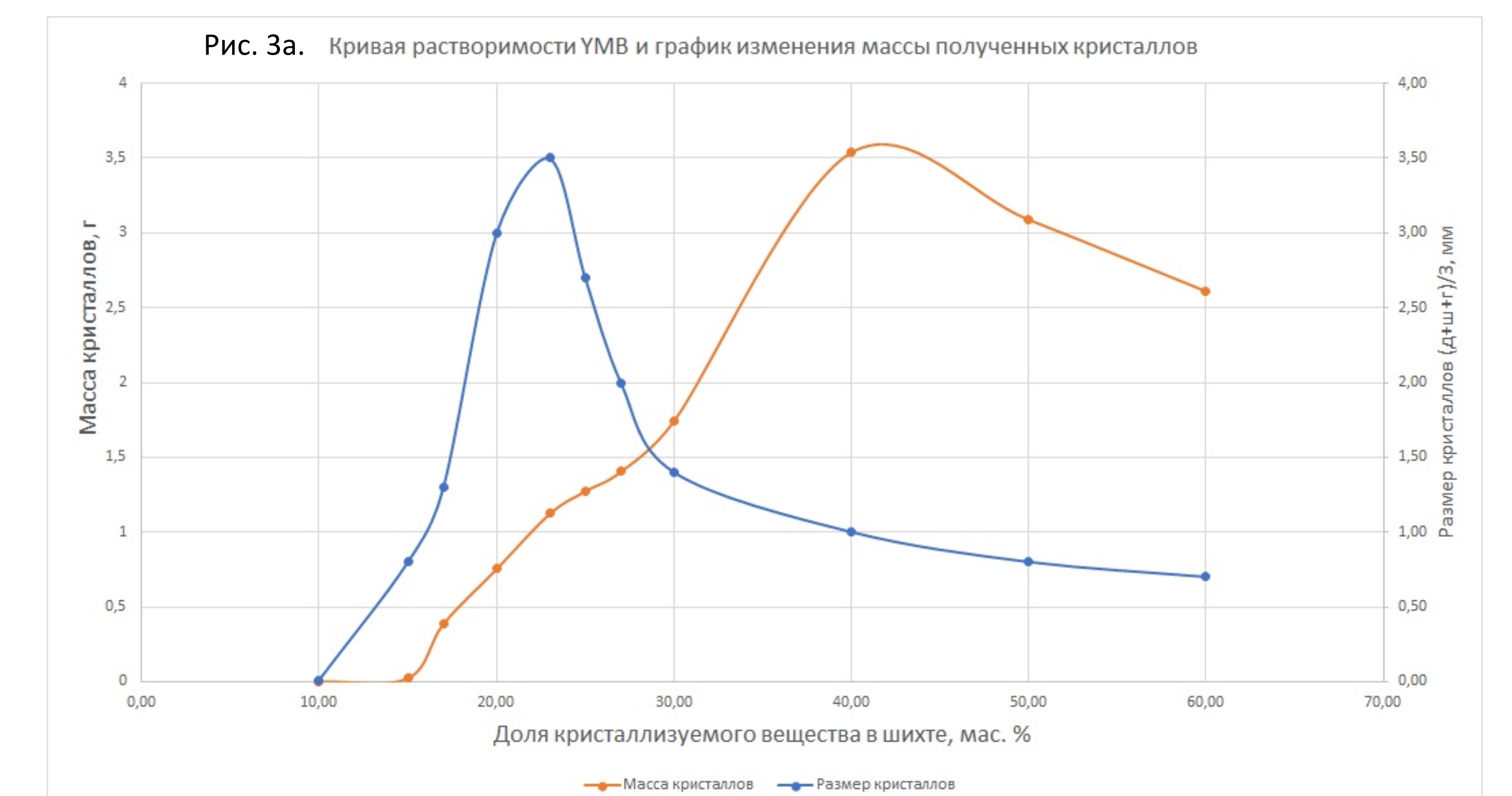


Рис. 3а. Кривая растворимости  $YbMgB_5O_{10}$  и график изменения массы полученных кристаллов

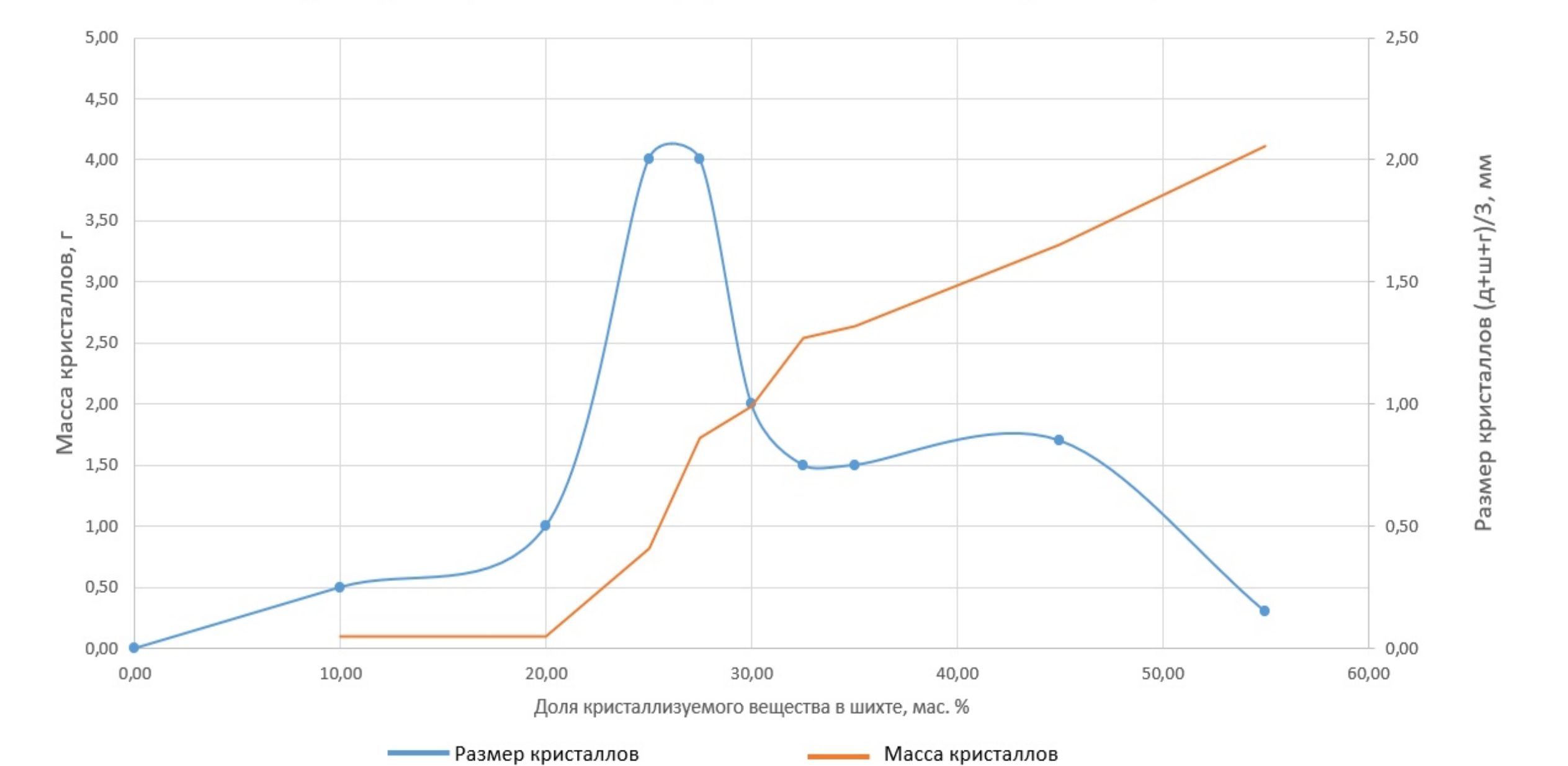


Рис. 3б. Кривая растворимости  $GdMgB_5O_{10}$  и график изменения массы полученных кристаллов

## Литература:

1. Saubat B., Vlasse M., Fouassier C. Synthesis And Structural Study Of The New Rare Earth Magnesium Borates  $LnMgB_5O_{10}$  ( $Ln = La, \dots, Er$ ) // Journal of Solid State Chemistry. 1980. V. 34(3). P. 271-277.
2. Chen H., Huang Y., Li B., Liao W., Zhang G., Lin Z. // Optics Letters. 2015. V. 40. № 20.
3. Huang Y., Zhou W., Sun S., Yuan F., Zhang L., Zhao W., Wang G., Lin Z. // CrystEngComm. 2015. № 17. P. 7392-7397.
4. Мальцев В.В., Напрасников Д.А., Лясников А.Д. и др. // Неорганические материалы. 2018. том 54. № 8. с. 1-6
5. Maltsev V.V., Leonyuk N.I., Naprasnikov D.A. et al. // CrystEngComm. 2016. V. 18. P. 2725-2734.
6. 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 and Comp. 2015. V. 646. P. 1083-1088
7. 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 and Comp. 2017. V. 695. P. 215-220
8. 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  $\mu m$  Lasers // Materials. 2018. V. 11. № 25. P. 2-9