



МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В. Ломоносова

ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Кафедра кристаллографии и кристаллохимии

Васильева София Андреевна

Курсовая работа

**РАСТВОР-РАСПЛАВНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ НЕОДИМ-
АЛЮМИНИЕВЫХ БОРАТОВ.**

Заведующий кафедрой:

академик РАН, профессор
В.С. Урусов

Научный руководитель:

кандидат геол.-мин. наук,
с.н.с. В.В.Мальцев

Рецензент

доцент Е.В. Копорулина

Москва
2013

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ

ГЛАВА 1. РЕДКОЗЕМЕЛЬНО-АЛЮМИНИЕВЫЕ БОРАТЫ (*краткий обзор публикаций*)

ГЛАВА 2. ТЕХНИКА И МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

ГЛАВА 3. ВЫРАЩИВАНИЕ ОБЪЕМНЫХ КРИСТАЛЛОВ. ЖИДКОФАЗНАЯ ЭПИТАКСИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНО - АЛЮМИНИЕВЫХ БОРАТОВ

ВЫВОДЫ

ЛИТЕРАТУРА

ВВЕДЕНИЕ

Кристаллизация из многокомпонентных расплавов масштабно проявляется при формировании минералов на первых стадиях магматического процесса. С другой стороны, особенно - в последнее время, она активно используется при поиске новых материалов с лазерными, нелинейно-оптическими, пьезоэлектрическими, магнитными и другими функциональными характеристиками. Весьма перспективны в этом плане сложные стеклообразующие силикатные, боратные и фосфатные системы, в которых в области существования расплавов могут формироваться многочисленные фазы. Катионный состав и разнообразная анионная конфигурация в этих средах предполагают выращивание кристаллов с широким спектром физических свойств. В этой связи особенно актуально получение новых сведений по вязким расплавам боратов, изучение которых более доступно в методическом плане из-за относительно низких температур их плавления.

Работа выполнена на кафедре кристаллографии и кристаллохимии геологического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова под руководством к.г.м.н. В.В. Мальцева и д.х.н., профессора Н.И. Леонюка которым автор выражает искреннюю благодарность за руководство, помощь при написании работы и педагогическое терпение. Автор глубоко признателен к.г.-м.н. Н.В. Зубковой и н.с. Д.А. Ксенофонтову за помощь в проведении рентгенографической съемки, а также д.х.н. Е.Л. Белоконевой и д.г.м.н Н.Н. Еремину за неоднократные консультации на различных этапах выполнения работы.

ГЛАВА 1. РЕДКОЗЕМЕЛЬНО-АЛЮМИНИЕВЫЕ БОРАТЫ (краткий обзор публикаций)

Актуальность

В настоящее время в связи с широким практическим использованием полупроводниковой оптической накачки в значительной степени изменяются и требования к элементной базе твердотельных лазеров. Физические причины, обуславливающие новые требования и проведение поисковых работ, связаны с особенностями полупроводниковых источников накачки. Спектры излучения полупроводниковых лазеров локализованы в области эффективного поглощения активного материала и, кроме того, полупроводниковые диодные лазеры отличаются высокой направленностью и энергетической яркостью. Эти обстоятельства позволяют существенно уменьшить объем активного элемента, с одной стороны, и требуют новых решений по конструкции активных элементов для уменьшения влияния термооптических искажений и обеспечения эффективного теплоотвода при использовании активных элементов малого объема - с другой. Сейчас открываются уникальные возможности использования таких технологий и кристаллов, которые до сих пор практически не были востребованы. В частности, выращивание объемных кристаллов из растворов в расплавах (flux technology) и эпитаксиальное наращивание активных лазерных слоев на монокристаллические подложки ранее в твердотельных лазерах практически не осуществлялось в связи с техническими трудностями получения крупногабаритных объемных кристаллов. В то же время, именно эти технологии открывают возможности создания новых кристаллических материалов сложного химического состава, обладающих новыми свойствами.

Недавно были разработаны (и уже заняли определенную нишу) дисковые твердотельные лазеры с мульткиловаттными выходными мощностями на основе кристаллов YAG:Yb. Недостатком этого активного материала является то, что коэффициенты усиления в таких 3х-уровневых лазерных средах с ионами Yb⁺³ в качестве активатора малы и, следовательно, требуются высокие плотности мощности накачки для достижения порогов генерации и эффективной работы этих лазерах. В предыдущих работах сотрудников кафедры кристаллографии и кристаллохимии МГУ была показана возможность использования в лазерах с диодной накачкой сложных редкоземельных боратов с аномально слабым концентрационным тушением люминесценции и высоким (до 100%) содержанием неодима. Коэффициенты поглощения в этих кристаллах на длинах

волн накачки в области 808 нм достигают 120 см^{-1} , а коэффициенты усиления в 5-10 раз выше, чем в YAG:Yb, что позволяет использовать их для создания дисковых лазерных элементов высокомошных лазеров (Дорожкин Л.М. и др, 1981). Оценки показывают (Гарнов С.В. и др, 2007), что использование 4х-уровневой активной среды в дисковом лазере позволяет заметно упростить конструкции прибора и улучшить его лазерные параметры.

Существует еще одна уникальная особенность кристаллов редкоземельных боратов, а именно, протяженный фононный спектр. Характерные фононные частоты связи В-О превышают 1000 см^{-1} , что обеспечивает эффективный перенос энергии возбуждения в паре активаторов Er^{+3} и Yb^{+3} и дает возможность создания уникальных высокоэффективных микролазеров безопасного для глаз диапазона на основе этих материалов (Lagatsky J.L. и др, 2008). До настоящего времени для создания подобных лазеров безопасного для глаз спектрального диапазона используется исключительно фосфатные стекла, которые не обладают, к сожалению, удовлетворительными теплофизическими характеристиками и поэтому могут использоваться лишь в лазерах с малой средней мощностью, а кристаллы редкоземельных боратов могут успешно закрыть эти имеющиеся потребности в активных элементах для лазеров безопасного диапазона.

Таким образом, актуальность выполнения работ по разработке новых материалов и технологии выращивания кристаллов редкоземельных боратов не вызывает сомнения. Уникальное сочетание превосходных общефизических характеристик, в т.ч. высокой теплопроводности, твердости, лазерной прочности, нелинейно-оптическим свойствам редкоземельных боратов открывает возможности широкого использования этих сред в квантовой электронике. Благодаря возможностям легирования для всего ряда редкоземельных ионов при изоморфном замещении, из этих кристаллических материалов можно конструировать новые активные среды для лазеров и других электронно-оптические, приборы нового поколения.

Структурные особенности синтетических боратов

Среди синтетических боратов, пожалуй, наиболее обширной является семейство двойных ортоборатов трехвалентных элементов $RM_3(BO_3)_4$, изоструктурных довольно редкому карбонатному минералу хантиту $CaMg_3(CO_3)_4$. В то же время, у соединений с общей химической формулой $RM_3(BO_3)_4$ помимо ромбоэдрической модификации с пр.гр. $R\bar{3}2$ (рис.1), существуют две высокотемпературные моноклинные - пр.гр. $C2/c$ и $C2$. Первая, с симметрией $C2/c$, известна для ряда р.з.-алюминиевых боратов с крупными R -катионами – Nd^{+3} и Pr^{+3} . Вторая, с пр.гр. $C2$, обнаружена лишь у $GdAl_3(BO_3)_4$ и $EuAl_3(BO_3)_4$. В каждой из них можно выделить два типа слоев. Первые из них содержат пары соединенных ребрами Al -октаэдров объединенных в слой изолированными BO_3 -треугольниками. Постройки второго типа включают тригональные призмы р.з.э., связанные вершинами в колонку AlO_6 -октаэдры и BO_3 -треугольники. В ромбоэдрическом поли tipe слои второго типа размножаются вокруг слоев первого типа осями 2, а в моноклинном – центрами симметрии $\bar{1}$. (Белоконева Е.Л. и др, 1980)

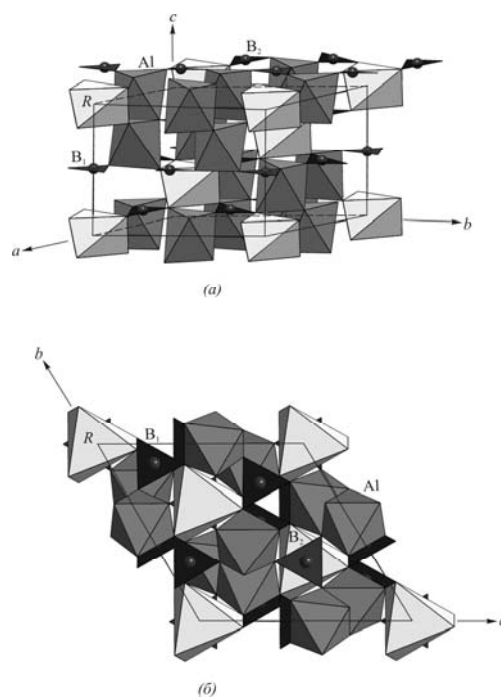


Рис.1. Различные проекции хантитовой структуры редкоземельно-алюминиевых боратов

Основу структур этих соединений составляют R - и M -полиэдры, а атомы B находятся в изолированных треугольниках. Сопоставление межатомных расстояний в структурах боратов $RM_3(BO_3)_4$ и хантита $CaMg_3(CO_3)_4$ свидетельствует об изменении

степени деформации катионных полиэдров при переходе от одного соединения к другому. К примеру, Nd-полиэдры у Fe-бората менее симметричны, чем у галлиевого. Пределы межатомных расстояний преобладающих в этих структурах *M*-полиэдров уменьшаются с заменой Al на Fe и Ga, симметрия многогранников повышается. Этот анализ позволяет предположить, что устойчивость структур понижается в ряду NdFe-борат→NdGa₃(BO₃)₄→NdAl₃(BO₃)₄, т.е. с увеличением соотношения ионных радиусов $r_{Nd^{3+}}/r_{M^{3+}}$.

Таким образом, можно предположить, что основным фактором, влияющим на устойчивость подобных структур, является соотношение размеров катионов в позициях *R* и *M*. При минимальной их разнице, например, у YAl₃(BO₃)₄, устойчива ромбоэдрическая «хантитовая» структура. По мере увеличения размеров *R* у представителей алюминиевого ряда проявляется тенденция к формированию моноклинных структур в зависимости от внешних условий (GdAl₃(BO₃)₄, к примеру, образует и ромбоэдрическую, и моноклинную модификации в разных температурных диапазонах). Отношение $r_{Nd^{3+}}/r_{M^{3+}}$, по-видимому, близко к предельному значению у NdAl₃(BO₃)₄ и PrAl₃(BO₃)₄, для которых модификация *R*32 весьма труднодостижима. Особенно наглядно такая тенденция прослеживается для еще более крупных катионов – лантана и церия, когда соотношение радиусов катионов R^{3+}/Al^{3+} не допускает образования фаз состава *RM*₃(BO₃)₄. В этом случае формируются диметабораты *RA*₂(B₄O₁₀)O_{0.5} с принципиально отличной структурой, содержащий наряду с треугольниками бор-кислородные тетраэдры. С другой стороны, при приближении отношения R^{3+}/M^{3+} к единице более устойчивыми становятся фазы с кальцитовой структурой – типа *RBO*₃.

Примером аналогии между природными и синтетическими диметаборатами служит относительно недавно открытый минерал пепроссиит (рис.2).

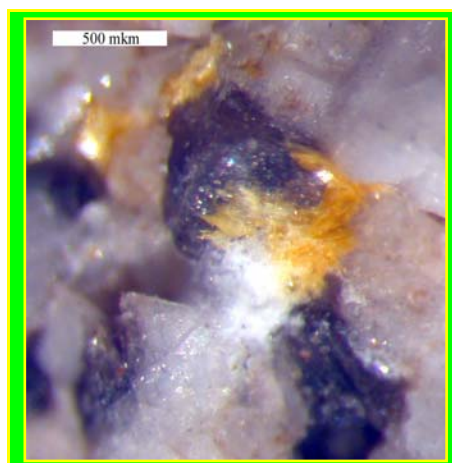
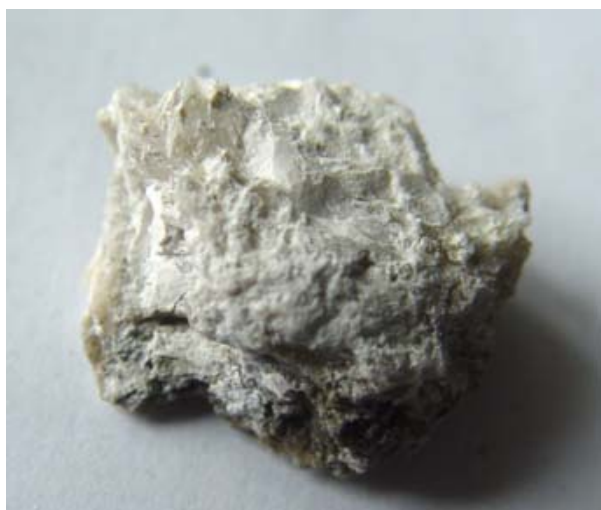


Рис. 2. Хантит $\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$ (R32) и пепросиит $[\text{R}_{1-x-y}(\text{Th,U})_x\text{Ca}_y](\text{Al}_3\text{O})_{2/3}[(\text{B}_{4-z}\text{Si}_z)]\text{O}_{10}$, $x-y+z=1/3$ ($Z=1$), $R - \text{La}$ и Ce (P62m).

Задолго до его нахождения, морфологически подобные ему фазы были получены при раствор-расплавной кристаллизации в системах $\text{R}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ ($R=\text{La-Nd}$) при температурах порядка 900°C . В результате анализа состава и типа бор-кислородных группировок им была присвоена общая формула $\text{RAl}_2(\text{B}_4\text{O}_{10})\text{O}_{0.5}$ (Joubert, 1968). Действительно, как пепросиит, так и синтетические р.з.-диметабораты, представлен гексагональными пластинками (пространственная группа $P\bar{6}2m$) (Рис.3). Параметры их элементарных ячеек очень близки (табл. 1).

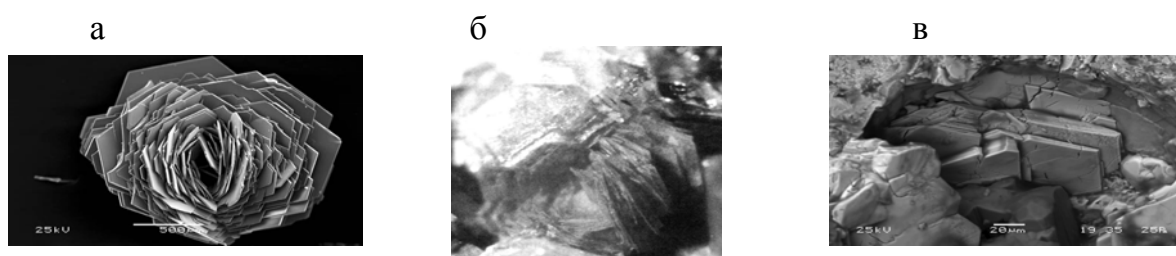
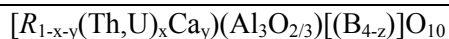


Рис. 3. Кристаллы Nd-диметабората (а), пепросиита (Ce) (б) и Th-пепросиита (Ce) (в).

Однако, при практически полном морфологическом и структурном их соответствии, кристаллогенезис искусственного и природного представителей, как об этом можно судить по минералогическим публикациям, существенно различается. Так, пепросиит, является вторичным минералом поздних стадий кристаллизации из гидротермальных флюидов и ассоциирующий с водосодержащими минералами, в том числе брайцитом $(\text{Ca},\text{Na}_2)_7(\text{Ce},\text{La})_2\text{B}_{22}\text{O}_{43} \times 7\text{H}_2\text{O}$.

Таблица 1. Сравнительные структурные характеристики NdAl-метабората и пепросиита.

Синтетический $\text{NdAl}_{2.07}[\text{B}_4\text{O}_{10}]\text{O}_{0.6}$	Пр.гр. $P\bar{6}2m$, $a=b=4.588$ (2), $c = 9.298$ (4) $V = 169.5\text{\AA}^3$ (Пушаровский Д.Ю и др, 1978)
Пепросиит $(\text{Ce},\text{La})\text{Al}_2\text{B}_3\text{O}_9$	Пр.гр. $P\bar{6}2m$, $a=b=4.611$ (1), $c = 9.372$ (7), $V = 172,60\text{\AA}^3$ (Della Ventura G., 1993)
Th-пепросиит-(Ce)	Пр.гр. $P\bar{6}2m$, $a=b=4.596$ (3), $c = 9.309$ (2), $V = 172.6\text{\AA}^3$ (Callegary A. 2000).

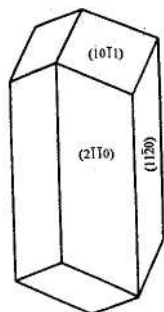


$$x-y+z = 1/3$$

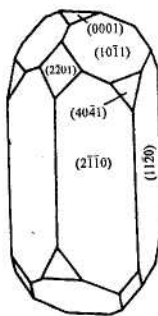
Таким образом, у редкоземельно–алюминиевых ортоборатов в ряду от Tb до Lu устойчива “хантитовая” модификация, и она является единственной, так же как и для $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$. Для редкоземельных боратов начала ряда (от Pr до Gd) существуют обе разновидности, причем для PrAl– и NdAl–боратов доминирует моноклинная форма. Для SmAl–, EuAl–, GdAl–боратов в этих пределах температур устойчива тригональная структура, и только выше 1060–1070°C образуется моноклинная.

Вместе с тем, у NAB известно, как минимум, 3 структурных разновидности: 2 centrosymmetric моноклинных (Белоконева Е.Л., Тимченко Т.И. 1983) и ромбоэдрическая – нецентросимметричная (см. H. Y.-P. Hong, K. Dwight., 1974), а данные о температурах фазовых переходов противоречивы.

Внешняя форма кристаллов определяется геометрией кристаллической структуры, химическим составом и условиями роста. Огранка кристаллов р.з.-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 $\{0001\}$ (рис. 4). 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.



А



Б

Рис. 4. а - наиболее характерная форма кристаллов $\text{RAl}_3(\text{BO}_3)_4$
б - полногранная формы [300].

Для мелких кристаллов характерны также второстепенные, усложняющие морфологию грани. Гониометрические измерения с учетом их принадлежности 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 $\{2\ \bar{1}\ \bar{1}\ 0\}$ подтверждает в ряде случаев и неодинаковая степень их развития.

При замене одних катионов другими появляются различия в степени развития отдельных граней кристаллов $RAI_3(BO_3)_4$, полученных в одинаковых условиях. Так, среди совершенных кристаллов этой группы двойных боратов наиболее удлинены вдоль оси c кристаллы $LaAl_3(BO_3)_4-NdAl_3(BO_3)_4$ ($c/a=3-5$), а самые изометричные $YbAl_3(BO_3)_4$ и $LuAl_3(BO_3)_4$ ($c/a =1-1.5$) (рис.5). Таким образом, наблюдается монотонное изменение габитуса кристаллов внутри отдельных рядов при замене одного р.з. катиона другим .

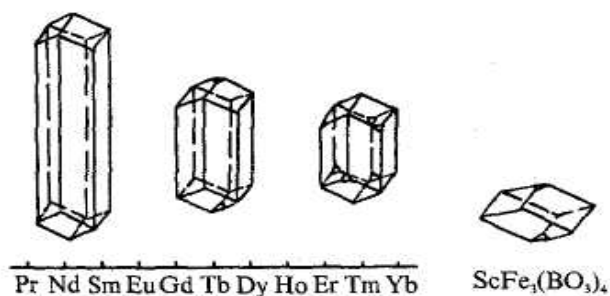


Рис. 5 . Изменение габитуса кристаллов $RAI_3(BO_3)_4$ с изменением R -катиона.

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 р.з. катионы в кристаллических структурах $RM_3(BO_3)_4$ 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 $\{10\ \bar{1}\ 1\}$ 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 возрасти значимость граней (0001) , а граней $(11\ \bar{2}0)$ и $(2\ \bar{1}\ \bar{1}0)$ – уменьшается.

Количество этих примесей прямо пропорционально зависит от концентрации MoO_3 в расплаве-растворителе и хорошо коррелирует с удлинением габитуса кристаллов (рисунок 6).

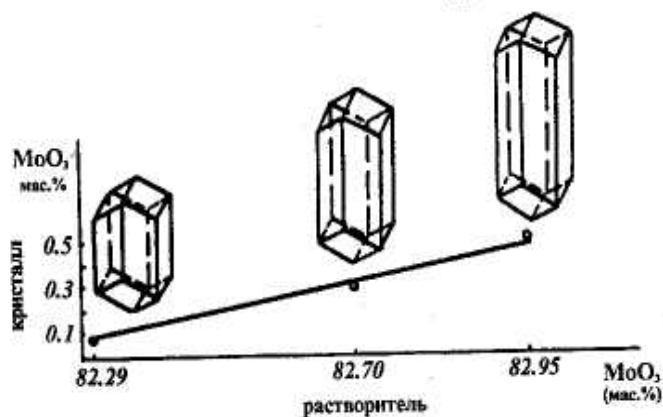


Рис. 6 . Зависимость содержания молибдена в кристаллах $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ и их габитуса от количества в растворителе

Эта корреляция объясняется прежде всего структурными изменениями в самом растворе-расплаве. При обогащении его молибденовым ангидридом проявляется тенденция, как и в случае кристаллических калиевых полимолибдатов, к предпочтительности октаэдрической координации атомов молибдена атомами кислорода перед тетраэдрической, т. е. каждый атом молибдена стремится образовать наиболее прочные связи с шестью атомами кислорода. В результате возрастает вероятность появления молибдена, в частности, вместо алюминия в атомной структуре твердой фазы $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$, благодаря геометрическому подобию Mo- и Al-кислородных координационных октаэдров. Такое замещение атомов алюминия, атомами молибдена в определенных кристаллографических позициях значительно повышает поверхностную энергию одних граней кристалла по отношению к другим, что в свою очередь ведет к изменению соотношения скоростей их роста и, как следствие - к удлиненной форме кристалла. Вследствие повышения поверхностной энергии граней ромбоэдра увеличиваются скорости их роста относительно высоких скоростях роста граней, формируются кристаллы удлиненного габитуса. (Герасимова И.Е., 1932)

Для кристаллов $\text{RM}_3(\text{BO}_3)_4$ с крупными р.з.-катионами, которые играют ведущую роль в формировании их атомных структур, качественная оценка зависимости габитуса кристалла от внутреннего строения и химического состава уже вполне удовлетворительна

при учете лишь крупных катионов. Анионы же, приспособиваясь к катионному мотиву, лишь в незначительной мере "корректируют" форму кристалла.

Добавка LiF к молибдатному растворителю приводит к более изометричному габитусу кристаллов $YAl_3(BO_3)_4$. При составах молибдатных растворов-расплавов, где имеет место совместная кристаллизация $YAl_3(BO_3)_4$ и YBO_3 , у кристаллов YAl-бората чаще встречаются грани пинакоида. Вероятно, на гранях (0001) кристаллов $YAl_3(BO_3)_4$, как на подложках формируются слои YBO_3 в метастабильных для него условиях. Поэтому скорость роста вдоль (0001) уменьшается, и грани получают большее развитие.

Габитус кристаллов, полученных из раствора в расплаве $PbF_2-B_2O_3$, практически не зависит от соотношения фтористого свинца и борного ангидрида в растворе, но зато меняется их огранка и окраска. С увеличением количества PbF_2 в растворителе $PbF_2-B_2O_3$ от 20 до 80 мол.%, повышается количество примеси свинца в кристаллах YAl-бората, понижается их совершенство и меняется цвет от желтого до коричневого. Но изменения огранки в данном случае связывают не с вхождением Pb в кристаллы, а особенностями структуры кристаллизационной среды. Бор в расплавленном борном ангидриде находится в треугольной координации. 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 бор-кислородные радикалы блокируют грани (0 0 0 1) и тем самым, замедляя скорости роста, способствуют их развитию.

Раствор-расплавная кристаллизация: особенности

Кристаллизация из растворов-расплавов, как самостоятельный метод стала развиваться с конца 40-х годов прошлого века в связи с открытием Вулом в 1944 году сегнетоэлектрических свойств у титаната бария, а затем начались исследования ферритов, которые потребовали монокристаллов (Тимофеева В.А. 1978).

В ряду известных методов выращивания кристаллов раствор-расплавная кристаллизация занимает как бы промежуточное положение между растворными (водным, гидротермальным) и расплавными методами. Специфика раствор-расплавной кристаллизации заключается в том, что по сути своей это раствор, хотя он и используется в виде расплава; поэтому методу присущи и растворные и расплавные функции.

Одно из достоинств этого метода состоит в том, что практически всегда, для любого вещества можно найти приемлемый растворитель, и ширина охвата различных составов включает большинство инконгруэнтно плавящихся соединений. В растворах-расплавах допустимо широкое варьирование концентраций, кристаллизация возможна как в слабых растворах, так и в концентрированных, приближающихся уже к области кристаллизации из расплава. Наиболее широко применяемый способ задания пересыщения в растворе-расплаве - его охлаждение. Это связано с возможностью упрощения технологии выращивания, что в условиях высоких температур играет важную роль.

Выращивание кристаллов из раствор-расплавов возможно как в условиях самопроизвольного зарождения, так и на затравках. Еще одним преимуществом раствор-расплавного метода является кратковременность эксперимента: как правило для поискового эксперимента с получением кристаллов, пригодных для исследования физических свойств, достаточно 2-3 дней.

Методы выращивания $RAI_3(BO_3)_4$

Группа боратов с общей формулой $RAI_3(BO_3)_4$ и ряд его редкоземельных аналогов были впервые получены из раствора в расплаве Боллманом (Ballman A.A., 1962), затем Миллсом (Mills A.D., 1962) и Хонгом (H. Y-P. Hong, K. Dwight). В качестве растворителей использовались смеси $K_2SO_4-3MoO_3$ и $PbF_2-3B_2O_3$ (в мольных долях).

Новая группа редкоземельных алюминиевых боратов была впервые синтезирована раствор-расплавным методом в 1962 году А.А. Боллманом. Общая формула группы $RX_3(BO_4)_2$. Были выращены одиночные кристаллы, где R – иттрий или редкоземельный элемент, а X – алюминий или хром. Все представители этой группы являются пьезоэлектриками. Иттрий-алюминиевый борат, содержащий редкоземельные ионы, и редкоземельно-алюминиевые бораты демонстрируют яркую флуоресценцию в ультрафиолетовых лучах.

Кристаллы тригональные, ромбоэдрические, содержат одну формульную единицу на элементарную ячейку. Форма кристаллов – гексагональный стержень, вытянутый вдоль кристаллографической оси C; кристаллы бесцветны за исключением случаев, когда редкоземельные элементы приносят свою характеристическую окраску.

Небольшие одиночные кристаллы редкоземельно-алюминиевых боратов были получены путем медленного охлаждения расплавленного растворителя, насыщенного компонентами-оксидами, тем же методом, который ранее использовался для выращивания кристаллов граната.

Расплавленные смеси сульфата калия и оксида молибдена (в мольном соотношении 1:3) или же фторида свинца и оксида бора были двумя растворителями, в которых получалось растворить компоненты-оксиды в данном эксперименте и получить единичные кристаллы размером от 0.1 до 10 мм при медленном охлаждении с 1150 до 960 градусов Цельсия.

Типичная загрузка 100 миллилитрового платинового тигля составляла: 0.1 моль сульфата калия; 0.3 моль оксида молибдена; 0.04 моль оксида иттрия; 0.12 моль оксида алюминия; 0.16 моль оксида бора.

Путем четырехчасового растворения при температуре 1150°C и дальнейшего охлаждения по два градуса в час до 900 °С были получены единичные кристаллы уже упомянутого размера.

Кристаллы извлекались из матрикса путем растворения одного в горячих КОН либо HCl. (по Ballman A.A. 1962)

В статье Х. Хонга и К. Двайта (1974) приведено уже более подробное описание структуры неодим-алюминиевого бората. По данным этих авторов,

«Структура $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$, определенная путем рентгеновской съемки монокристалла, является ромбоэдрической, с пространственной группой $R\bar{3}2$ и параметрами решетки $a=9.3416(6)\text{\AA}$, $c=7.3066(8)\text{\AA}$, $Z=3$. Атомы неодима, алюминия и бора занимают соответственно тригональные призмы, октаэдры и треугольники кислорода. Соединенные ребрами алюминиевые октаэдры формируют колонки вдоль оси c . Эти колонки соединяются между собой изолированными треугольниками с бором и изолированными тригональными призмами неодима.»

Уже в этом участке статьи авторы выражают несогласие со своими предшественниками: по данным Боллмена, в элементарной ячейке содержится одна формульная единица; по данным Хонга-Двайта, три. Разногласия наблюдаются и далее:

«Серии редкоземельно-алюминиевых боратов были синтезированы из расплавленной смеси с использованием сульфата калия и оксида молибдена в качестве флюса. Однако этот метод оказался неприменим для изготовления $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$. Поэтому был использован модифицированный метод.

Сульфат калия и оксид молибдена в молярном соотношении 1:3 были смешаны и нагреты до температуры 600°C на несколько часов, затем охлаждены для использования в качестве флюса. Оксид неодима и оксид алюминия (в соотношении 1:3) были смешаны с избытком борной кислоты в платиновом тигле и обожжены при температуре 500 градусов Цельсия до разложения борной кислоты (пока не прекратится потеря массы). Полученные две смеси были соединены в закрытом платиновом тигле и обожжены при температуре 900 , затем печь была выключена. Были получены кристаллы $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ гексагональной вытянутой формы, около 0.5 мм длиной.»

Итак, авторами вышепротитированных двух работ предлагаются различные температуры и длительности процесса, а также различные технологии смешивания (все компоненты одновременно или же двумя группами).

Большинство представителей группы боратов R-элементов принадлежат к пространственной группе R32 (Mills, 1962). Атомы Nd располагаются на поворотных осях 3 в слегка искаженных (закрученных) призмах из атомов O. Атомы Al находятся в октаэдрах (расстояние Al-O $1.858\text{-}2.048\text{\AA}$); эти октаэдры, соединяясь по ребрам, образуют вдоль оси 31 закрученные колонки, вытянутые вдоль с. Атомы B1 в правильных кислородных треугольниках нанизаны на поворотные тройные оси с и чередуются вдоль этих осей с неодимовыми призмами. Атомы B2 располагаются на двойных осях в треугольниках, которые почти перпендикулярны с, и образуют вдоль оси 31 винтовую лестницу между колонок из алюминиевых октаэдров вокруг другого сорта осей $3-1=32$.

Однако NdAl борат, полученный при повышенных температурах и $T=1040\text{-}1050^\circ\text{C}$ соответственно (Leonjuk N.I. et al., 1998) имеют моноклинную C2 ячейку (Белоконева Е.Л. и др., 1980; Белоконева Е.Л. и др., 1981). Атомы Al в моноклинной модификации $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$, как и в тригональной, находятся в октаэдрах, объединенных по горизонтальным ребрам в колонки, вытянутые вдоль диагонали грани ac. Оба сорта атомов B расположены в изолированных треугольниках и скрепляются в колонки из Al-октаэдров с изолированными Nd-призмами.

В качестве же матрицы для лазеров с дисковой конфигурацией применима тригональная модификация.. Таким образом, выявление областей устойчивости неодимового метабората, центросимметричной моноклинной и нецентросимметричной ромбической модификаций NAB и отработка технологических элементов управляемой их кристаллизации представляет не только научный интерес, но и целесообразно для расширения элементарной базы оптоэлектроники.

ГЛАВА 2. ТЕХНИКА И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Кристаллизационное оборудование

Для проведения первичного эксперимента использовались трубчатые печи мощностью от 0.5 до 3 квт. В качестве нагревательного элемента взята проволока марки Х27Ю5Т диаметром 1.6 мм, которая впоследствии наматывалась на алундовые трубы. За счет уменьшения шага намотки к концам трубы можно скомпенсировать отвод тепла от торцевой части печи и обеспечить в рабочей зоне минимальный температурный градиент. Материалом для теплоизоляции служил огнеупорный кирпич и порошок Al_2O_3 . Регулирование и контроль температуры в печах осуществлялись с помощью микропроцессорных прецизионного температурного регулятора ПРОТЕРМ – 100 в комплекте с PtRh-Pt термопарами.

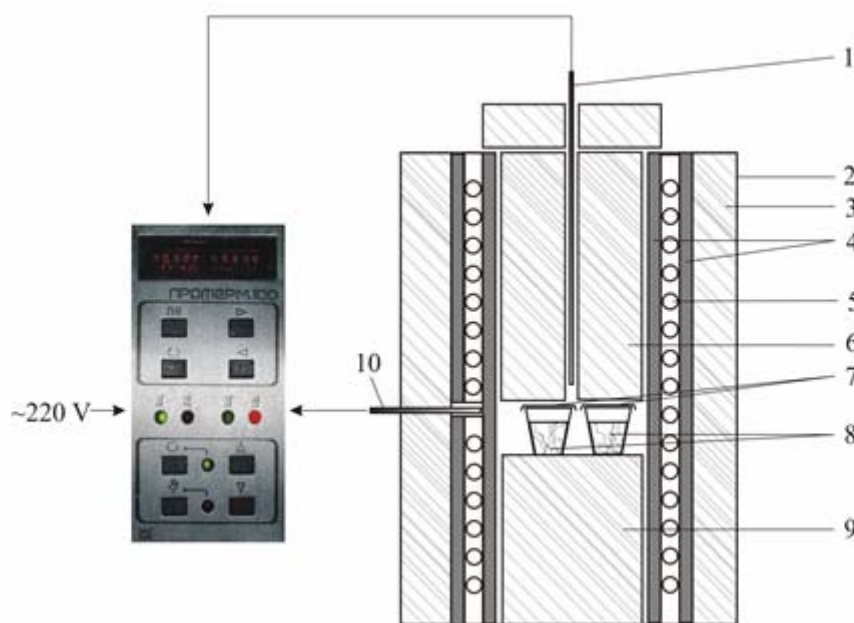


Рис.7. Схема установки для спонтанной кристаллизации: 1.-контрольная термопара; 2.- корпус печи; 3.-теплоизоляция; 4.-алундовая труба; 5.-нагреватель; 6.-крышка из огнеупорного шамота; 7.-Pt-крышки; 8.- Pt-тигли с расплавом; 9.-подставка из огнеупорного шамота; 10.- регулирующая термопара

Точность поддержания и измерения температуры составляли 0.3 и 0.1 °С соответственно. Для того чтобы выяснить распределение температуры в рабочей зоне, печь перед началом работы градуировалась. Камеры печей во время градуировки нацело

заполнялись шамотом. Завершающим этапом данной процедуры являлось построение схемы изменения температуры по высоте печи, что позволило выбрать оптимальные условия роста.

Исходные вещества и приготовление шихты

При раствор-расплавной кристаллизации боратов использовались химические реактивы, список и степень очистки которых приведены в таблице 2.

Таблица 2. Квалификация химических реактивов

Реактив	Марка
Nd₂O₃	99.994
B₂O₃	«хч»
H₂MoO₃	«чда»
K₂MoO₄*10H₂O	«хч»
Al₂O₃	«осч»
K₂SO₄	«хч»

Все исходные реактивы перед приготовлением навесок высушивались в течении суток при температуре около 400° С, а затем тщательно взвешивались с точностью до 0,001 г с последующей гомогенизацией в фарфоровой ступке. Основой растворителя для эксперимента служил тримолибдат калия в виде составляющих его компонентов MoO₃ и K₂MoO₄.

Тримолибдат калия был синтезирован в результате реакции:



K_2MoO_4 при этом получали путем предварительного прокаливания $K_2MoO_4 \cdot 10H_2O$ в платиновой чашке при температуре $500^\circ C$ в течение 24 часов, а MoO_3 - при той же температуре из H_2MoO_4 . Если масса навески оставалась неизменной в течение нескольких часов прокаливания, то реактив считался полностью обезвоженным.

Так как борный ангидрид имеет способность активно поглощать воду, в результате чего очень трудно точно определить состав расплава, то во всех случаях борный ангидрид наплавлялся непосредственно в тигель в процессе подготовки опыта. Данная процедура протекала в несколько приемов при температуре $500^\circ C$ для удаления воды, затем производилось охлаждение до комнатной температуры и добавление очередной порции оксида бора.

В дальнейших экспериментах для повторения условий, максимально приближенных к литературным данным (Баллман), нами применялась заводская высокотемпературная муфельная печь ПВК-1.6-5 со стержневым хромит-лантановым нагревателем и рабочей камерой объемом 5 л. Эта печь позволила проводить кратковременные высокотемпературные эксперименты с большими скоростями нагрева и охлаждения. Методики приготовления растворителя была подобна описанной выше, за исключением замены K_2MoO_4 на K_2SO_4 с соответствующим увеличением доли MoO_3 в реакции. Применена методика предварительного синтеза шихты из соответствующих оксидов, взятых в необходимых пропорциях. После тщательного измельчения и перемешивания шихта отжигалась в течение двух суток при температуре $600^\circ C$, что обеспечивало прохождение твердофазной реакции и образование керамического $NdAl_3(BO_3)_4$.

Методы исследования кристаллических фаз

Рентгенофазовый анализ полученных индивидуальных проводился на дифрактометре ДРОН УМ – 1 (излучение $Co=1.79021\text{\AA}$, Fe фильтр), в интервале углов $2.14^\circ - 90^\circ$ в непрерывном режиме.

Анализ по монокристаллу проводился на монокристалльном дифрактометре Xcalibur с CCD детектором.

Последующая идентификация дифрактограмм осуществлялась с использованием базы данных ICSD (International Centre for Diffraction Data).

ГЛАВА 3. ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ.

В первичном эксперименте кристаллы $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ синтезировались из высокотемпературного расплава без предварительного синтеза шихты. Компоненты засыпались в платиновый тигель и помещались в печь, где нагревались до $1130\text{ }^\circ\text{C}$. Затем температуру понижали по $1\text{ }^\circ\text{C}$ в час до $900\text{ }^\circ\text{C}$, затем печь охлаждалась со скоростью $10\text{ }^\circ\text{C}$ в час до температуры $300\text{ }^\circ\text{C}$, после чего тигли извлекались. После остывания тигель извлекался, кристаллы промывались от растворителя в HCl . Получены кристаллы (рис. 8), на которых была визуально отчетливо заметна штриховка на гранях - признак моноклинной модификации (рис. 9). Был произведен рентгеноструктурный анализ, подтвердивший вывод о принадлежности получившихся кристаллов к моноклинной сингонии. (см. Таблицу 1 Приложений)



Рис.8. Кристаллы $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (моноклинная сингония)



Рис.9. Одиночный кристалл $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$. На гранях отчетливо заметна штриховка – признак моноклинной сингонии.

Для получения ромбоэдрической модификации была проведена серия опытов по изучению растворимости ниодим-боратной шихты в $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$. Концентрации были взяты через 10% (90; 80; 70; 60; 50; 40; 30; 20; 10 процентов шихты). В дальнейшем были произведены уточняющие опыты: 25, 15, 5 % шихты.

Гомогенизированная смесь растворителя и шихты засыпалась в тигель; затем тигель помещался в печь, где нагревался до 900 в течении двух часов, затем температура понижалась до 895 и выдерживался еще два часа, после чего печь отключалась. После остывания тигель извлекался, содержимое промывалось от растворителя в горячей HCl.

Концентрационные условия экспериментов и результаты представлены в табл.3

Таблица 3. Растворимость $\text{NdAl}_3(\text{VO}_3)_4$ в $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ при 900°C

№	Шихта	$\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$	Плавление	Номера наблюдаемых фаз
1	90%	10%	Плавление не происходит	-
2	80%	20%	Плавление не происходит	-
3	70%	30%	Плавление не происходит	-
4	60%	40%	Плавление не происходит	-
5	50%	50%	Плавление не происходит	-
6	40%	60%	Плавление не происходит	-
7	30%	70%	Наблюдается частичное плавление смеси	
8	25%	75%	Наблюдается почти полное плавление	1,3
9	20%	80%	Смесь расплавилась	1, 3
10	15%	85%	Смесь расплавилась	1,2,3
11	10%	90%	Смесь расплавилась	1 (мало), 3
12	5%	95%	Смесь расплавилась	3

В опытах с 8 по 12 получены следующие фазы:

- 1) Прозрачные вытянутые уплощенные кристаллы. В зависимости от концентрации шихты количество кристаллов варьируется. (Рис.10) По данным дифрактограммы, полученной на монокристалльном дифрактометре Xcalibur по параметрам элементарной ячейки фаза идентифицирована как $\text{KAl}(\text{MoO}_4)_2$, впоследствии результат был подтвержден рентгенофазовым анализом. (См. Таблицу 2 Приложений)

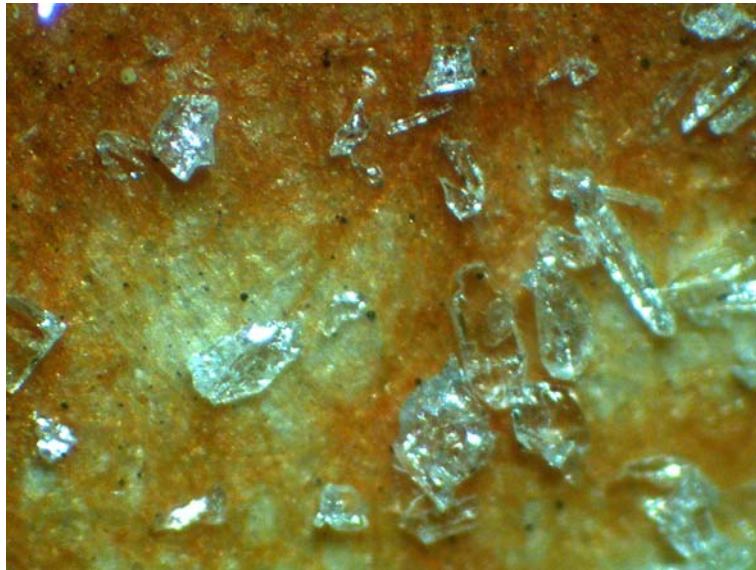


Рис 10. Кристаллы фазы 1 ($\text{KAl}(\text{MoO}_4)_2$)

- 2) Черный комковатый агрегат с жирным блеском, нерастворимый в горячей HCl (Рис.11) По данным рентгеноструктурного анализа фазу идентифицировать не удалось (рентгенограмма приведена на рис. 12); судя по рентгенограмме она представляет собой аморфное вещество

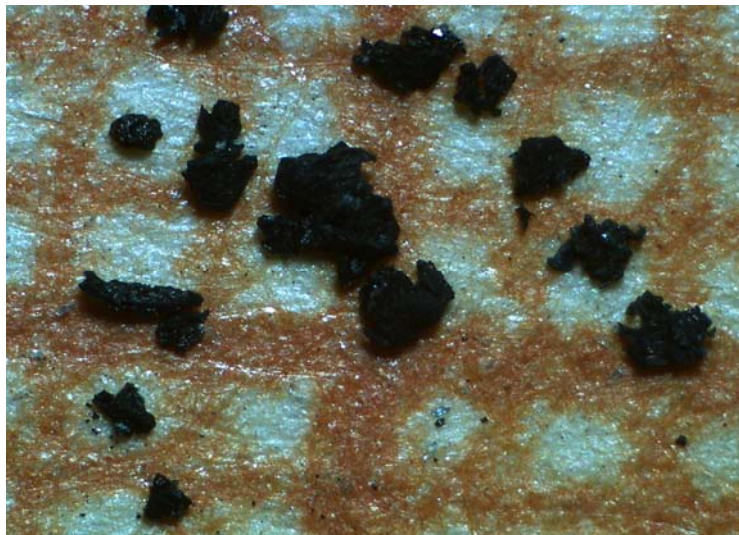


Рис 11. Внешний вид фазы 2

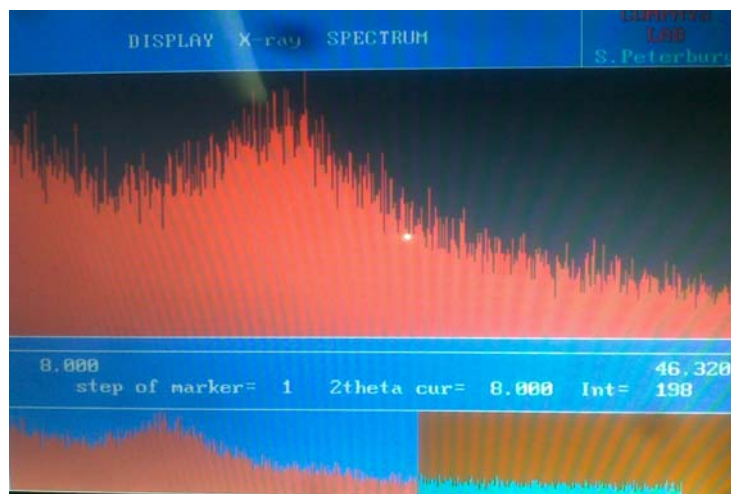


Рис. 12 Рентгенограмма фазы 2.

- 3) Белая пористая масса с весьма невысоким удельным весом (плавает на поверхности кислоты при отмывании). (Рис.13) Явно является кристаллической, т.к. дает четкую дифрактограмму (дифрактограмма на рис. 14), однако в базе данных программы Match! данная фаза отсутствует, как и в более старых. (Рез-ты первичного расчета дифрактограммы – см. таблицу 3 Приложений)



Рис 13. Пример фазы 3 (заметны включения фазы 4)

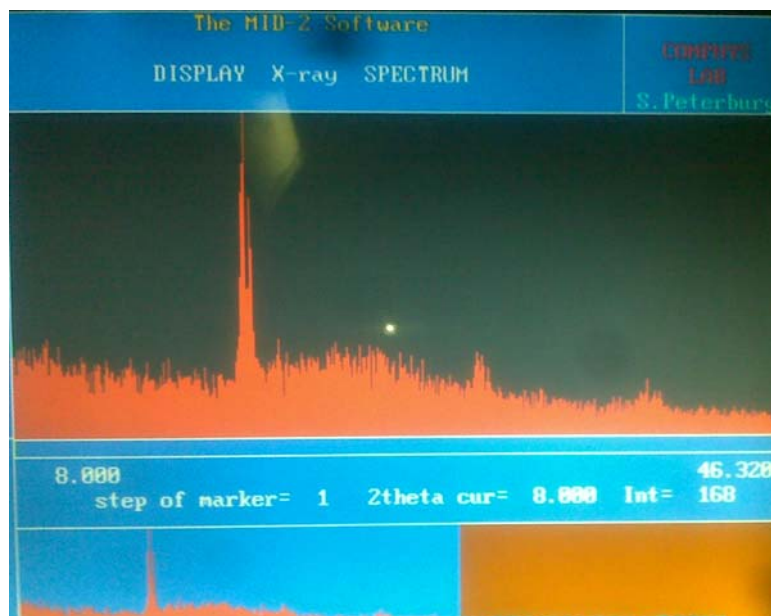


Рис. 14 Дифрактограмма фазы 3

Также во всех вышеперечисленных фазах периодически наблюдаются мелкие включения синего цвета (фаза 4) (рис. 16). Очень редко в результатах экспериментов наблюдались одиночные голубые кристаллы размером менее 0.1 мм, (Рис.15) но их появление несистематично. Предположительно, это и есть искомая фаза, однако из-за крайне малого ее кол-ва и незначительных размеров не удалось найти образец, пригодный для идентификации на монокристалльном дифрактометре, не говоря уже о возможности порошковой съемки.



Рис.15 Одиночный кристалл фазы 4.



Рис.16 Пример кристалла фазы 1 со включениями фазы 4

При попытке произвести анализ включений с помощью монокристалльного дифрактометра Xcalibur было выяснено, что либо они аморфны, либо представляют собой срастание мелких разориентированных зерен.

В остальном же наблюдаются следующие тенденции: чем ниже содержание шихты, тем больше фазы 1 по сравнению с фазой 2. Суммарное количество фазы 1 тем больше, чем больше содержание шихты в смеси (предположительно, потому что шихта является единственным «поставщиком» алюминия в системе). Количество синих включений в остальных фазах 1 можно назвать максимальным в эксперименте 10 (15% шихты).

Таким образом, в результате проведенных экспериментов получена моноклинная модификация $\text{NdAl}_3(\text{VO}_3)_4$. Проведение экспериментов по технологии, описанной в литературе, с целью получения ромбоэдрической модификации, на данный момент не привело к положительному результату. Основными проблемами, с которой мы столкнулись, являются прежде всего неполные данные, приведенные авторами, уже работавшими с этими соединениями, и недостатки их методики, исключающей выращивание монокристаллов в достаточном для исследований количестве и качестве. Проведенные эксперименты показали, что при выращивании $\text{NdAl}_3(\text{VO}_3)_4$ необходимо прежде всего принять меры к исключению формирования сокристаллизующихся паразитных фаз, что возможно по всей видимости путем корректировки состава раствор-расплава при неизменных максимальных температурах эксперимента (не более 900°C). Исследования в этом направлении будут продолжены.

ВЫВОДЫ.

1. Подтверждена возможность выращивания кристаллов $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ моноклинного из высокотемпературного расплава без предварительного синтеза шихты
2. Уточнена растворимость керамической ниодим-боратной шихты в $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$
3. Проведены эксперименты по выращиванию ромбической модификации $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ по литературным данным методом Хонга-Двайта, показавшие необходимость дальнейшего уточнения условий, необходимых для кристаллизации именно ромбической модификации.
4. Оптимальная концентрация кристаллообразующего компонента при выращивании $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ из низкотемпературных растворов – расплавов составляет 5-15 масс.%

ЛИТЕРАТУРА

1. Асхабов А.М. Процессы и механизмы кристаллогенезиса. Л., «Наука», 1984 168
2. Белоконева Е.Л., Симонов М.А., Пашкова А.В., Тимченко Т.И., Белов Н.В.
Кристаллическая структура высокотемпературной моноклинной модификации Nd,Al-бората $NdAl_3(BO_3)_4$. Доклады АН СССР, (1980) 854-858
3. Белоконева Е.Л., Тимченко Т. И. Политипные соотношения в структурах боратов с общей формулой $RaAl_3(BO_3)_4, R=Y, Nd, Gd$. Кристаллография, (1983) 28 1118
4. Гарнов С. В., Серов В.А, Михайлов Р.В., Смирнов В.А., Цветков В.Б., Щербаков И.А. Исследование возможности создания мультикиловаттного твердотельного лазера с многоканальной диодной накачкой на основе оптически плотных активных сред. Квантовая электроника, т. 37, № 10 2007, сс. 910-915
5. Дорожкин Л.М., Куратов И.И., Леонюк Н.И. и др. // Письма в ЖТФ. 1981. Т. 7. С. 1297.
6. Леонюк Н.И. Кристаллические бораты – оптические материалы нового поколения. Природа, (2007) 53-60
7. Леонюк Н.И. Выращивание новых оптических кристаллов из борсодержащих растворов – расплавов. Кристаллография, (2008) 53 546-554
8. Тимофеева В.А. Рост кристаллов из раствор-расплавов. М., «Наука», 1978
9. Ballman A.A. A new series of synthetic borates isostructural with the carbonate mineral huntite. Amer. Miner., (1962)
10. Hong H.Y.-P., Dwight K. Crystal structure and fluorescence lifetime of $NdAl_3(BO_3)_4$ a promising laser material. Mater. Res. Bull., 9 (1974) 1661-1665
11. Leonyuk N.I., Leonyuk L.I. Growth and characterization of $RM_3(BO_3)_4$ crystals. Prog. Cryst. Growth and Charact., (1995) 179-278
12. Mills A.D. Crystallographic data for new rare earth borate compounds, $RX_3(BO_3)_4$. Inorg. Chem., (1962) 960-961
13. Jarchow O., Lutz F. Klaska K.H. Polmorphie und Fehlordnung von $NdAl_3(BO_3)_4$. Kristallog., (1979) 162-164
14. Joubert J.-C., White W.B., Roy R. Synthesis and crystallographic data of some rare-earth iron borates. J. Appl. Cryst., (1968) 318-319

ПРИЛОЖЕНИЯ

Таблица 1. Результаты рентгенофазового анализа образца 2108 (из первичного эксперимента). $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$

№	Образец 2108		ICDD 52-1101		hkl
	d(Å)	Int	d(Å)	Int	
1	5.64124	43	5.6267	48	1 1 0
2	5.42332	44	5.4001	41	0 0 2
3	4.67866	21	4.6734	24	0 2 0
4	4.65907	3	4.6620	5	1 1 1
5	4.32297	17	4.3201	18	-1 1 2
6	4.28618	41	4.2933	44	0 2 1
7	3.53917	75	3.5368	95	0 2 2
8	3.33896	32	3.3270	42	1 1 -3
9	2.85675	46	2.8570	48	2 2 -1
10	2.81802	18	2.8152	24	2 2 0
11	2.71079	100	2.7122	100	2 2 -2
12	2.45515	15	2.4496	31	2 2 -3
13	2.34495	54	2.3403	71	0 2 4
14	2.16161	9	2.1597	19	2 2 -4
15	2.14446	16	2.1423	28	1 3 3
16	1.81765	6	1.8126	12	2 4 2

Таблица 2. Результаты рентгенофазового анализа образца 212010А (фазы 1).
 $KAl(MoO_4)_2$

№	Образец 212010А		ICDD 74-2008		hkl
	d(Å)	Int	d(Å)	Int	
	7.08309	14	7.07	17	001
	3.97610	100	3.9724	100	011
	3.53445	50	3.5350	51	002
	2.84772	20	2.8468	21	012
	2.77327	31	2.7725	32	110
	2.58015	1	2.5811	2	1 1 1
	2.40191	1	2.4010	2	2 0 0
	2.35591	41	2.3566	31	0 0 3
	2.27403	6	2.2735	6	0 2 1
	2.18112	4	2.1815	3	1 1 2
	2.11562	9	2.1156	7	1 0 3
	1.98594	10	1.9862	9	0 2 2
	1.75789	12	1.7580	16	2 1 1
	1.68162	5	1.6818	5	0 2 3
	1.65859	4	1.6587	2	0 1 4
	1.61495	4	1.6146	6	1 2 2
	1.60200	3	1.6007	5	3 0 0

Таблица 3 Результаты расчета рентгенограммы образца 212010V (фазы 3)

№	d(Å)	2theta	width	Int	Int/max
1	5.4347	18.960	.147	9.6	6
2	5.3398	19.300	.299	153.7	100
3	5.2909	19.480	.149	32.9	21
4	5.2535	19.620	.250	93.7	61
5	4.9257	20.940	.144	6.6	4
6	3.3750	30.760	.148	12.1	8
7	3.3453	31.040	.197	15.1	10
8	2.6802	39.020	.095	2.5	2
9	2.6633	39.277	.185	6.1	4
10	2.6171	40.000	.190	6.9	4