

*На правах рукописи*



**КУЗНЕЦОВ Артем Борисович**

**«Кристаллизация, структурные особенности и оптические свойства новых  
редкоземельных боратов»**

25.00.05 – минералогия, кристаллография

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата геолого-минералогических наук

**НОВОСИБИРСК 2020**

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук (ИГМ СО РАН)

**Научный руководитель: КОХ Константин Александрович**

Кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник Института геологии и минералогии имени В.С. Соболева СО РАН

**Официальные оппоненты: ЯКУБОВИЧ Ольга Всеволодовна**

доктор геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник Геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова

**КОРОЛЬКОВ Илья Викторович**

Кандидат химических наук, старший научный сотрудник Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

**Ведущая организация:** Институт экспериментальной минералогии РАН Российской академии наук (ИЭМ РАН)

Защита состоится 02.12.2020 в 10:00 часов на заседании диссертационного совета Д 003.067.02 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения РАН (в конференц-зале).

Адрес: 630090, г. Новосибирск, просп. ак. Коптюга, 3

Факс: 8 (383) 333-21-30, 333-27-92

e-mail: gaskova@igm.nsc.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИГМ СО РАН.

Автореферат разослан 25 октября 2020г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета

д.г.-м.н.



О.Л. Гаськова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

### Актуальность исследований

В настоящее время большое количество исследований направлено на разработку материалов, используемых в качестве экологически чистых источников света и люминофоров, а также нелинейно-оптических материалов и кристаллов с самоудвоением частоты нового поколения (Chen C. et al., 2012). Одним из перспективных классов таких материалов являются бораты, которые имеют высокую химическую стабильность, термическую и радиационную стойкость, широкую область прозрачности, высокий порог лазерного разрушения (Chen C.T. et.al. 1995). Кроме того, бораты обладают широким разнообразием химического состава и кристаллической структуры, что коррелирует со способностью атома бора образовывать различные анионные ( $[\text{BO}_3]^{3-}$ ,  $[\text{BO}_4]^{5-}$ ) и полианионные группы ( $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$ ,  $[\text{B}_2\text{O}_7]^{8-}$ ,  $[\text{B}_5\text{O}_{10}]^{5-}$  и др.) (Леонюк Н.И. 1983).

Согласно теории анионных групп, соединения с изолированными  $[\text{BO}_3]^{3-}$  треугольниками и  $[\text{BO}_4]^{5-}$ -тетраэдрами перспективны для использования в нелинейной оптике в широком спектральном диапазоне от глубокого УФ до ближнего ИК (Chen C.T., et. al. 1989). Широкое применение нашли кристаллы боратов бария  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$  (ВВО) (Chen C.T. et.al. 1985) и лития  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  (ЛВО) (Chen C.T. et.al. 1989).

Поиск боратов, пригодных для использования в качестве люминофоров, является не менее актуальной задачей. Существует большое количество соединений ( $\text{LiBaVO}_3$ ,  $\text{LiBa}_2\text{B}_5\text{O}_{10}$ ,  $\text{LiBaB}_9\text{O}_{15}$  и др.), которые в чистом виде люминесцентных свойств не проявляют, а их использование в качестве люминофоров сопряжено с допированием, например, введением в структуру атомов переходных (Cr, Mn, Cu и др.) и редкоземельных (La-Lu) элементов. Соединения редкоземельных боратов позволяют также получать функциональные материалы для люминесцентных ламп, диодов, различных видов дисплеев и т.д.

С другой стороны, в боратах редкоземельных элементов сочетается возможность лазерной генерации с широкой областью прозрачности в ультрафиолетовом диапазоне и высоким порогом лазерного разрушения. Это открывает путь к активным нелинейным кристаллам, которые одновременно выполняют функции источника когерентного излучения и нелинейно-оптического преобразователя частоты. К таким боратам можно отнести кристаллы  $\text{YCOB}$  ( $\text{Ca}_4\text{YO}(\text{BO}_3)_3$ ) (Hammons D.A. et.al., 1998),  $\text{YAB}$  ( $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ ) (Leonyuk N.I. et.al., 1974).

Будущий прогресс в науке и технике связан с внедрением новых материалов, поиск которых, а также улучшение свойств уже существующих, остается актуальной задачей на сегодняшний день.

**Цель работы:** Определение соотношений между составом, структурой и свойствами в рядах новых синтетических редкоземельных боратов.

Для достижения поставленных целей были последовательно решены следующие **основные задачи:**

1. Проанализировать литературные данные для определения направлений поиска новых боратных соединений.
2. Разработать методики твердофазного синтеза и роста кристаллов новых соединений.
3. Определить влияние условий роста на физико-химические свойства полученных кристаллов.
4. Изучить оптические свойства новых материалов и сравнить их эффективность с аналогами, применяющимися в устройствах фотоники.

### **Фактический материал**

В основу работы положены результаты исследований по росту, синтезу и характеристике кристаллов новых боратов:  $K_7CaR_2(B_5O_{10})_3$  ( $R=Ln, Y$ ),  $KCaLn(BO_3)_2$ ,  $Li_3Ba_4Sc_3V_8O_{22}$  и  $SmSc_3(BO_3)_4$ . Эксперименты выполнены лично автором в лаборатории роста кристаллов ИГМ СО РАН им. В.С. Соболева в 2015 – 2019 гг. Проведено более 200 экспериментов, из которых около 140 – методом твердофазного синтеза, 10 – методом визуально–политермического анализа и 40 – по выращиванию спонтанных кристаллов. Расшифровано около 150 порошковых рентгенограмм, которые включают соединения, выращенные на платиновую петлю, а также фазы и смеси фаз, полученные методом твердофазного синтеза.

### **Защищаемые положения**

1. Низкотемпературная модификация соединения  $Sm_xSc_{4-x}(BO_3)_4$  кристаллизуется в пространственной группой  $C2/c$  с параметрами элементарной ячейки  $a=7.6908(11)$  Å,  $b=9.8066(12)$  Å,  $c=12.0022(3)$  Å,  $\beta=105.343(16)^\circ$ .
2. В четверных системах  $Li_2O - BaO - Sc_2O_3 - V_2O_5$  и  $K_2O - CaO - R_2O_3 - V_2O_5$  обнаружены новые соединения  $Li_3Ba_4Sc_3V_8O_{22}$  и  $KCaR(BO_3)_2$ , которые принадлежат к структурному семейству боратов, изотипных минералу бючлииту  $K_2Ca(CO_3)_2$ .
3. Повышение температуры при выращивании кристаллов с использованием испаряющегося растворителя позволяет эффективно управлять пересыщением, и таким образом, скоростью кристаллизации.

### **Научная новизна и практическая значимость**

1. Впервые для соединения  $Sm_xSc_{4-x}(BO_3)_4$  открыто существование низкотемпературной модификации с пространственной группой  $C2/c$ , разработаны методики синтеза и выращивания кристаллов соединений группы  $Sm_xSc_{4-x}(BO_3)_4$ .
2. Впервые в четверной системе  $K_2O - CaO - R_2O_3 - V_2O_5$  обнаружены новые соединения  $K_7CaR_2(B_5O_{10})_3$  ( $R32$ ) и  $KCaR(BO_3)_2$  ( $Pbca$ ), определены их кристаллические структуры и изучены оптические свойства.
3. Разработан новый способ выращивания кристаллов с использованием испаряющегося растворителя, основанный на управлении пересыщением,

путем повышения температуры в процессе роста. На примере выращивания кристаллов соединения  $K_7CaR_2(B_5O_{10})_3$  продемонстрирована эффективность подхода.

4. Разработана новая методика синтеза люминофоров с матрицей на основе  $KCaLn(BO_3)_2$ , заключающаяся в прессовании порошков стехиометрического состава и последующем отжиге при  $800^\circ C$ .
5. Впервые в четверной системе  $Li_2O - BaO - Sc_2O_3 - B_2O_3$  обнаружено новое соединение  $Li_3Ba_4Sc_3B_8O_{22}$ , имеющее в структуре одновременно  $[BO_3]^{3-}$  и  $[B_2O_5]^{8-}$  группы. Исследована возможность его допирования с целью получения люминесцентного материала.
6. Впервые показано, что соединения  $Li_3Ba_4Sc_3B_8O_{22}$ ,  $K_7CaR_2(B_5O_{10})_3$  и  $KCaR(BO_3)_2$  имеют инконгруэнтный тип плавления.
7. Структурные данные новых боратов  $Li_3Ba_4Sc_3B_8O_{22}$  и  $KCaNd(BO_3)_2$  включены в международную базу ICSD.

Практическая значимость полученных результатов состоит в том, что исследованные материалы могут представлять прикладной интерес в качестве элементов устройств фотоники. Также, выявленные закономерности будут полезны в дальнейших исследованиях материалов, родственных изученным.

#### **Апробация результатов исследования**

Основные результаты исследований, изложенные в диссертации, были представлены автором и обсуждались на научных конференциях.

#### **Личное участие автора в получении результатов**

Основу диссертации составляют исследования, проведенные соискателем в период с 2015 по 2020 гг. Автором самостоятельно выполнены литературный анализ и обоснование выбора объектов исследования. На основании проведенных исследований по совокупности методов ДТА, ВПА, твердофазного синтеза и рентгенофазового анализа автором получены следующие результаты:

1. Установлены твердофазные реакции образования соединений  $Li_3Ba_4Sc_3B_8O_{22}$ ,  $K_7CaR_2(B_5O_{10})_3$ ,  $KCaR(BO_3)_2$  и  $Sm_xSc_{4-x}(BO_3)_4$  при достижении фазового равновесия.
2. Изучено фазообразование в системах  $Li_2O - BaO - Sc_2O_3 - B_2O_3$ ,  $K_2O - CaO - R_2O_3 - B_2O_3$ ,  $R_2O_3 - Sc_2O_3 - B_2O_3$ .
3. Экспериментально найдены новые растворители для выращивания кристаллов  $Li_3Ba_4Sc_3B_8O_{22}$ ,  $K_7CaR_2(B_5O_{10})_3$  и  $KCaR(BO_3)_2$ .
4. Для системы  $Li_3Ba_4Sc_3B_8O_{22} - LiBO_2$  построены кривые растворимости и определены температурно-концентрационные интервалы.

#### **Структура и объем диссертации**

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы из 99 наименований. Объем диссертации составляет 128 страниц, в том числе 72 рисунка и 16 таблиц.

### **Благодарности**

Автор выражает глубокую признательность и благодарность научному руководителю – старшему научному сотруднику лаборатории роста кристаллов №447 ИГМ СО РАН к.г.-м.н. К.А. Коху за руководство и помощь в работе над диссертацией, ведущему технологу Н.Г. Кононовой и к.х.н. В.С. Шевченко за оказанную помощь в проведении исследований и ростовых экспериментов, к.г.-м.н. С.В. Ращенко за плодотворное сотрудничество в области кристаллохимических исследований, коллективу специалистов СФТИ ТГУ к.ф.-м.н. В.А. Светличному, Д.М. Ежову и И.Н. Лапину за неоценимую помощь в оптических исследованиях, д.т.н. А.Е. Коху за дискуссии и советы, Д.А. Нагорскому, В.Е. Коху за создание необходимой аппаратурной базы для проведения экспериментов, а также всем сотрудникам лаборатории №447 за неоценимую помощь в работе. Искреннюю благодарность автор выражает академику В. С. Шацкому, д.г.-м.н. Ю.Н. Пальянову, д.х.н. Ю.В. Сереткину, д.ф.-м.н. С.В. Борисову и д.ф.-м.н. В. А. Надолинному за прочтение диссертации, и многочисленные полезные советы.

### **Публикации**

Материалы диссертации опубликованы в 8 статьях в рецензируемых журналах по перечню ВАК; 6 публикаций, включенных в материалы научных мероприятий; получено 3 патента.

### **Данная работа выполнена при поддержке грантов:**

РФФИ № 18-32-20001, 19-05-00198 и 19-33-90012,

РНФ 19-42-02003,

базового проекта ИГМ СО РАН,

ГФ МОН РК IRN AP05130794.

## СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **введении** обосновывается актуальность темы, формулируются цели, задачи и выносимые на защиту положения диссертационной работы, отражена научная новизна, практическая значимость, достоверность результатов и личный вклад соискателя.

### Глава 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР КРИСТАЛЛОГЕНЕЗИСА БОРАТОВ, ИХ СВОЙСТВ И УСЛОВИЙ ВЫРАЩИВАНИЯ

Бор распространен в природе незначительно, кларк содержания равен  $1.2 \times 10^{-3}$  %. Его малое содержание объясняется ядерными превращениями. Большая величина эффективного поперечного сечения ядра атома бора обуславливает большую вероятность поглощения нейтронов и прохождения других ядерных реакций, разрушающих этот элемент. Разнообразие минеральных видов при низкой распространенности бора объясняется строением его электронной оболочки  $1s^2 2s^2 2p^1$  со склонностью к двойной гибридизации ( $sp^2$  и  $sp^3$ ), что определяет характер его взаимодействия с другими элементами. Для бора при  $sp^2$ -гибридизации характерно образование плоских треугольных анионов  $[\text{BO}_3]^{3-}$ , с углом связи О-В-О около  $\sim 120^\circ$ , в которых атом кислорода может замещаться гидроксильной группой. Соединения бора с  $sp^2$ -гибридизацией являются координационно-ненасыщенными, что приводит к переходу бора в состояние  $sp^3$ -гибридизации, с изменением координационного числа до 4. В своих оксосоединениях бор проявляет ярко выраженные кислотные свойства. Соединения, имеющие в качестве видообразующих анионов треугольные и тетрагональные группировки бора, относятся к боратам.

К настоящему времени бораты хорошо изучены – разработаны принципы кристаллохимии, способы описания структур, их систематики и классификаций. История развития кристаллохимии боратов изложена в (Бубнова и др. 2008). Первые структурные схемы классификации боратов были предложены в 1960-х годах, хотя структуры начали расшифровывать еще в 30-х годах XX века. Современные принципы классификации боратов, предложенные в работах (Vums et al. 1995; Hawthorne et al., 1996), основываются на способности атомов бора находится в тройной  $[\text{BO}_3]^{3-}$  или четверной  $[\text{BO}_4]^{5-}$  координации, а также образовывать разнообразные В-О группы, образованные соединением полиэдров вершинами и/или ребрами.

В настоящее время кристаллы боратов рассматриваются как наиболее перспективные для создания новых оптических материалов УФ- видимого- ИК диапазона (краткий список представлен в таблице 4). Это связано со свойствами, которыми обладает большая часть боратов - широкий диапазон прозрачности, высокие значения нелинейно-оптических коэффициентов, высокий порог лазерного разрушения. Кроме того, бораты обладают широким разнообразием химического состава и кристаллической структуры, что коррелирует со способностью атома бора образовывать различные анионные ( $[\text{BO}_3]^{3-}$ ,  $[\text{BO}_4]^{5-}$ ) и полианионные группы ( $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$ ,  $[\text{B}_2\text{O}_7]^{8-}$ ,  $[\text{B}_5\text{O}_{10}]^{5-}$  и др.). Наиболее популярными и повсеместно используемыми в современных лазерных установках являются

нелинейно-оптические кристаллы боратов  $\beta$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4$  (ВВО),  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  (LBO) и др. Еще одним направлением, где активно используются бораты является получение люминесцентных материалов. Введение в структуру этих боратов переходных и редкоземельных элементов (Cr, Mn, Cu, Ln и др.), позволяет получить функциональные материалы для люминесцентных ламп, диодов, различных видов дисплеев и т.д. Как правило, такие бораты имеют слоистую структуру, что обеспечивает высокий выход люминесценции за счет 1 и 2 валентных катионов «разбавителей» в их составе.

Внимание к классу редкоземельных боратов вызвано сочетанием у них выдающихся физических и химических свойств. Простые редкоземельные бораты представлены большой группой ортоборатов  $\text{RBO}_3$ , изоструктурных кальциту, арагониту и фатериту. Ортобораты  $\text{RBO}_3$ , имеющие в составе  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  или  $\text{Eu}^{3+}$ , представляют собой перспективные материалы для сцинтилляторов и люминофоров, а содержащие  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ , могут использоваться как лазерные среды. Но использование больших концентраций активных элементов оказывается неэффективным в виду развития эффекта концентрационного тушения. Это явление связано со взаимодействием атомов друг с другом и напрямую зависит от расстояния между ними, которое для ортоборатов не превышает 4 Å.

По имеющимся данным соединения с формулой  $\text{RSc}_3(\text{BO}_3)_4$  существуют только для  $\text{R}=\text{La}-\text{Tb}$ . Таким образом, известно о существовании как минимум 5 полиморфных модификаций, и на сегодняшний день остается много нерешенных вопросов. Например, влияние процедуры синтеза на степень упорядоченности структуры и воспроизводимость результатов исследований различными авторами. Так, например, в статье (Федорова и др., 2013) по результатам твердофазного синтеза и последующего отжига  $\text{LaSc}_3(\text{BO}_3)_4$  при разных температурах, фазовые переходы из структуры  $C2/c$  обнаружены не были. Возможно, фазовые переходы для  $\text{RSc}_3(\text{BO}_3)_4$  ( $\text{R}=\text{La}-\text{Nd}$ ) могут быть связаны с несовершенством состава, т.е. с частичным замещением скандия или другого элемента в этой позиции редкоземельным элементом. Однако, соединение с Tb хоть и не имеет фазового перехода, но кристаллизуется в другой пространственной группе  $R\bar{3}$  (структурный тип доломита). Таким образом, можно предположить, что из-за близости ионных радиусов Sc и Tb-Lu соединения  $\text{RSc}_3(\text{BO}_3)_4$  будут изоструктурны доломиту ( $R\bar{3}$ ).

Также, несомненный интерес для исследователей представляют семейства сложных боратов РЗЭ с щелочными и/или щелочноземельными металлами, например,  $\text{RNa}_3(\text{BO}_3)_2$  ( $\text{R}=\text{Y}, \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}$ ),  $\text{R}_2\text{Ba}_3(\text{BO}_3)_4$  ( $\text{R}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Gd}$ ),  $\text{NaBaSc}(\text{BO}_3)_2$ ,  $\text{NaBaY}(\text{BO}_3)_2$ ,  $\text{KBaY}(\text{BO}_3)_2$ . Данные соединения кристаллизуются со структурой изотипной бючилиту  $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$  и перспективны в качестве люминофоров благодаря низкому концентрационному тушению. Широкие возможности изоморфизма соединений на основе бючлита  $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$  и гибкость структуры предполагают получение новых материалов путем замены атомов в имеющихся соединениях.

В последнее годы активные исследования ведутся по поиску нелинейно оптических кристаллов с редкоземельными элементами. Так, в работах (Zao et

al., 2012; Zao et al., 2012) описаны нецентросимметричные кристаллы  $K_3YB_6O_{12}$  и  $K_6Li_3Sc_2B_{15}O_{30}$ , кристаллизующиеся в структуре  $R32$ . Эти кристаллы имеют широкий диапазон прозрачности от 190 до 3000 нм в комбинации с эффективностью генерации второй гармоники (ГВГ) выше чем у  $KH_2PO_4$  (KDP), что потенциально может быть использовано для коротковолнового ультрафиолета (УФ) нелинейно-оптических (НЛО) применения.

## Глава 2. ТЕХНИКА ЭКСПИРЕМЕНТА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследование процессов в исследуемых системах проводили следующими методами: визуально-политермический анализ (ВПА), спонтанной кристаллизации, рентгенофазовый анализ (РФА) и дифференциально-термический анализ (ДТА). Достоверность результатов подтверждена, прежде всего, комплексностью и взаимодополняемостью этих методов.

Методами двухстадийного твердофазного синтеза были получены соединения и определены температуры синтеза соединений  $K_7CaR_2(B_5O_{10})_3$ ,  $KCaR(BO_3)_2$ ,  $Li_3Ba_4Sc_3B_8O_{22}$  и  $SmSc_3(BO_3)_4$ . Кристаллы  $KCaR(BO_3)_2$ ,  $Li_3Ba_4Sc_3B_8O_{22}$  и  $Sm_{0.78}Sc_{3.22}(BO_3)_4$  были выращены методом TSSG. Для выращивания кристаллов  $K_7CaR_2(B_5O_{10})_3$  разработан новый метод роста из испаряющегося растворителя с повышением температуры.

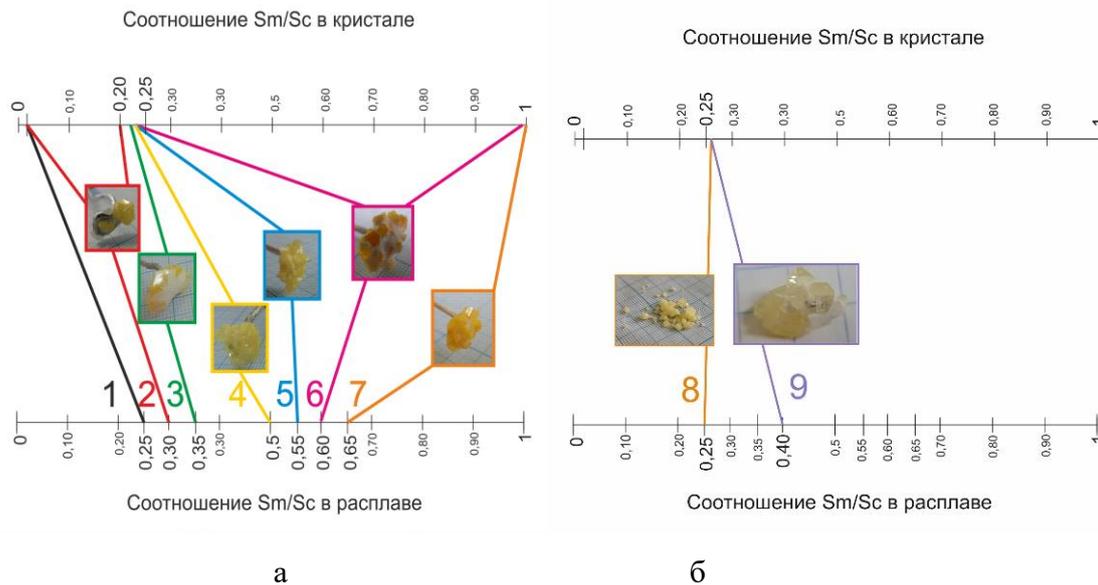
Для соединений  $K_7CaY_2(B_5O_{10})_3$ ,  $KCaNd(BO_3)_2$ ,  $Li_3Ba_4Sc_3B_8O_{22}$  и  $Sm_{0.78}Sc_{3.22}(BO_3)_4$  методом монокристаллической дифрактометрии определены структуры, а для соединений  $K_7CaNd_2(B_5O_{10})_3$ ,  $K_7CaYb_2(B_5O_{10})_3$ ,  $KCaPr(BO_3)_2$ ,  $Li_3Ba_4Sc_3B_8O_{22}:Tb$  и  $SmSc_3(BO_3)_4$  исследованы методом порошковой дифрактометрии. Дополнительно структурные особенности полученных кристаллов изучены методами ИК и КР спектроскопии, методом спектроскопии диффузного отражения были изучены оптические свойства. Протестированы люминесцентные характеристики кристаллов, содержащих ионы люминофоры, что позволило оценить пригодность использования кристаллов в диапазоне длин волн от УФ до ИК.

## Глава 3. Результаты и обсуждения

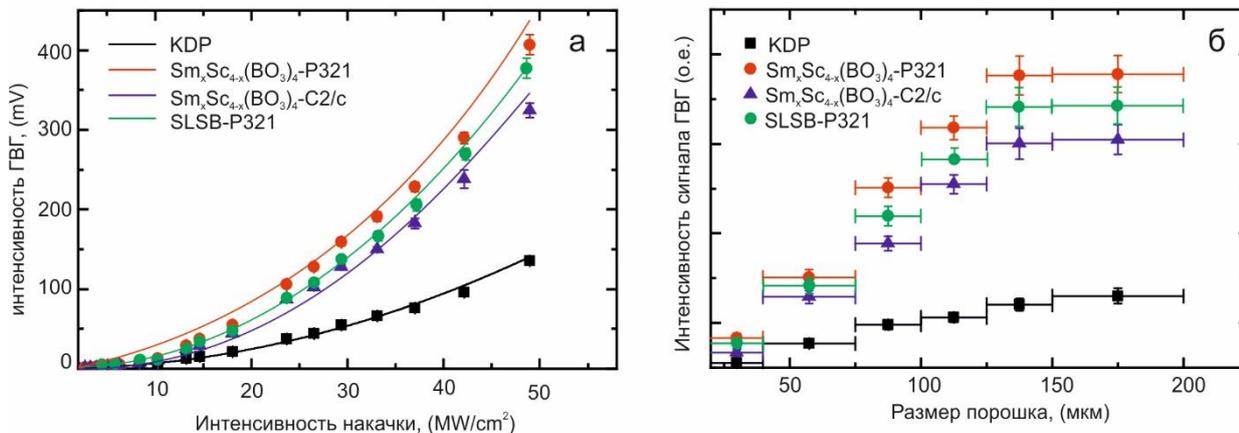
### *Полиморфизм в ряду соединений $Sm_xSc_{4-x}(BO_3)_4$ : La, Y*

Проведенные синтезы соединений состава  $SmSc_3(BO_3)_4$  показали, что структура хантита  $CaMg_3(CO_3)_4$  начинает формироваться при  $1000^\circ C$ , а примеси прекурсоров полностью исчезают при  $1350^\circ C$ . Дополнительно была исследована возможность изоморфного замещения атомов самария на лантан и иттрий, которые синтезировались при температуре  $1350^\circ C$ . При содержаниях  $Sm > 0.4$  происходит перестройка структуры от моноклинной к тригональной ( $C2/c \rightarrow R321$ ), об этом свидетельствует исчезновение некоторых пиков на дифрактограмме, связанных с моноклинной фазой. Стоит отметить, что на дифрактограмме, снятой после отжига при  $1350^\circ C$  состава  $Sm_{0.5}Y_{0.5}Sc_3(BO_3)_4$ , присутствуют пики, соответствующие  $ScBO_3$  со сдвигом в сторону больших углов. Проведённые опыты по спонтанной кристаллизации позволили получить кристаллы с моноклинной структурой ( $C2/c$ ) для соединений  $SmSc_3(BO_3)_4$  и

$\text{Sm}_{0.93}\text{Y}_{0.18}\text{Sc}_{2.88}(\text{BO}_3)_4$ , а также кристаллы  $\text{SmSc}_3(\text{BO}_3)_4$ ,  $\text{Sm}_{0.33}\text{La}_{0.69}\text{Sc}_{2.98}(\text{BO}_3)_4$  с тригональной структурой ( $P321$ ). Таким образом, кристаллы, выращенные из начального состава  $0.3 \text{ SmBO}_3/(\text{ScBO}_3+\text{SmBO}_3)$  (при температуре  $<935^\circ\text{C}$ ) и  $0.25 \text{ SmBO}_3/(\text{ScBO}_3+\text{SmBO}_3)$  ( $>935^\circ\text{C}$ ), имеют наибольшее отклонение от стехиометрии (Рис. 1.).



**Рис.1. Зависимость составов кристаллов от состава расплава выращенных при температурах (а)  $<935^\circ\text{C}$  (б)  $>935^\circ\text{C}$ .**



**Рис. 2. Измерение на порошках  $\text{Sm}_{0.33}\text{La}_{0.69}\text{Sc}_{2.98}(\text{BO}_3)_4$ ,  $\text{Sm}_{0.78}\text{Sc}_{3.22}(\text{BO}_3)_4$ ,  $\text{Sm}_{1.04}\text{Sc}_{2.96}(\text{BO}_3)_4$  и KDP. а) Порог лазерного разрушения от интенсивности накачки, б) Интенсивность генерации второй гармоники от размера частиц.**

Дополнительно, для кристаллов  $\text{SmSc}_3(\text{BO}_3)_4$  были изучены спектры люминесценции, которые имеют несколько типичных характерных пиков для  $\text{Sm}^{3+}$ . Полученные данные подтверждают, что кристаллы SSB: La, Y имеют коэффициенты нелинейной эффективности выше в 3.1 раза, чем у KDP. Такое сочетание свойств у кристаллов  $\alpha\text{-SmSc}_3(\text{BO}_3)_4$ ,  $\text{Sm}_{0.93}\text{Y}_{0.18}\text{Sc}_{2.88}(\text{BO}_3)_4$ ,  $\beta\text{-SmSc}_3(\text{BO}_3)_4$  и  $\text{Sm}_{0.33}\text{La}_{0.69}\text{Sc}_{2.98}(\text{BO}_3)_4$  позволяет предположить, что они могут быть использованы как люминофоры и/или нелинейно-оптические кристаллы УФ диапазона.

### Синтез, рост, структурные особенности $K_7CaR_2(B_5O_{10})_3$ ( $R=La-Lu, Y$ )

В системе  $K_2O$ -  $CaO$ -  $R_2O_3$ -  $B_2O_3$  обнаружены новые соединения состава  $K_7CaR_2(B_5O_{10})_3$ , изучено их фазобразование и стабильность, определены кристаллические структуры. Для выращивания боратов  $K_7CaR_2(B_5O_{10})_3$  был разработан новый метод выращивания кристаллов с использованием растворителя состава  $K_2O$ -  $CaF_2$ -  $B_2O_3$ .

Соединение кристаллизуется в тригональной системе в точечной группе  $R32$ . Основу данной структуры составляют цепочки  $Y$ - $Ca$ - $Y$ - $K$ , располагающиеся на винтовых осях 3-го порядка. В этих цепочках  $Y$  и  $Ca$  находятся в искаженных октаэдрах, а атом  $K$  располагается в 12-вершиннике с координацией  $[6+6]$ . Двенадцативершинник калия образован тремя  $B_5O_{10}$  группами, напоминающими лопасти винта, которые соединяют цепочки  $Y$ - $Ca$ - $Y$ - $K$  между собой. В пустотах, образованных  $B_5O_{10}$  группами, располагаются остальные 6 атомов  $K$  в двух позициях неправильных восьмигранников (Рис.3.).

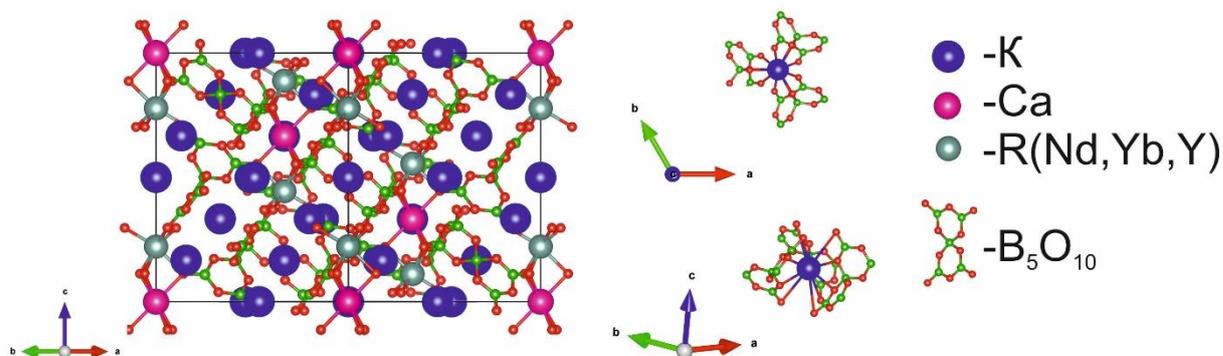


Рис.3. Проекция кристаллической структуры  $K_7CaR_2(B_5O_{10})_3$  ( $R$ - Nd, Yb, Y) построена по данным монокристалльного и порошкового рентгеноструктурного анализа.

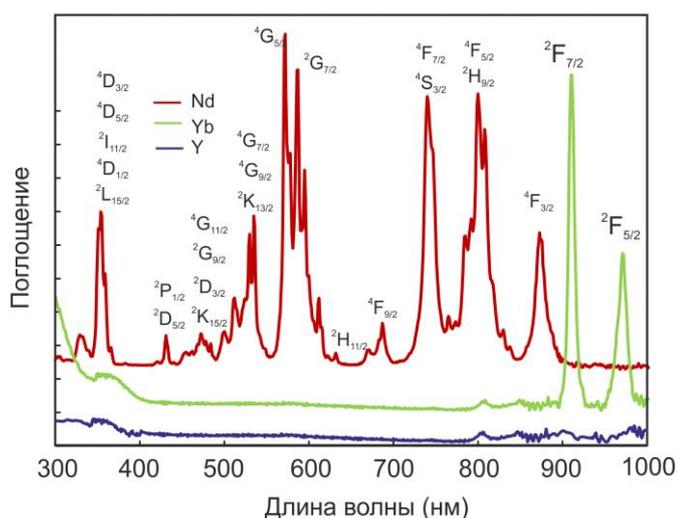


Рис. 4. Спектры поглощения  $K_7CaYb_2(B_5O_{10})_3$ ,  $K_7CaY_2(B_5O_{10})_3$ ,  $K_7CaNd_2(B_5O_{10})_3$ .

Изучение оптических свойств соединений  $K_7CaR_2(B_5O_{10})_3$  показало, что соединение с  $Y$  имеет диапазон прозрачности от 190 до 1100 нм. Однако образцы, содержащие  $Nd^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$ , демонстрируют типичные пики поглощения в этом диапазоне длин волн. Спектры люминесценции соединений  $K_7CaNd_2(B_5O_{10})_3$  и  $K_7CaYb_2(B_5O_{10})_3$  демонстрирует излучение, которое возникает за счет

излучательных переходов  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$  и  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$  ( $\text{Nd}^{3+}$ ) и перехода  ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2I_{7/2}$  ( $\text{Yb}^{3+}$ ) (Рис.4.).

По полученным в ходе исследования данным были построены зависимости относительной интенсивности ГВГ  $\text{K}_7\text{CaR}_2(\text{B}_5\text{O}_{10})_3$ , где  $\text{R} = \text{Y}, \text{Nd}, \text{Yb}$ , по сравнению с интенсивностью ГВГ в порошке KDP от размера фракции. Представленные данные показывают, что нелинейный кристалл  $\text{K}_7\text{CaY}_2(\text{B}_5\text{O}_{10})_3$  обладает сравнимым с KDP коэффициентом эффективной нелинейности (Рис.5.).

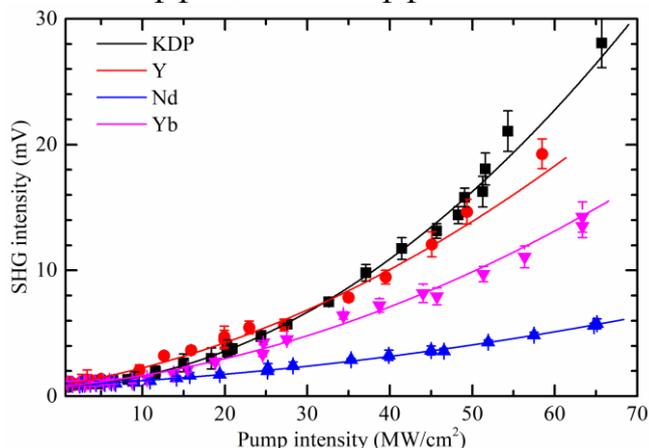


Рис. 5. Интенсивность ГВГ в исследуемых порошках, размер фракции 50-100 мкм.

Таким образом, полученные бораты могут использоваться как перспективные люминофоры и матрицы для них, а также, как нелинейно-оптические материалы УФ диапазона.

**Синтез, рост, структура и оптические свойства  $\text{KCaLn}(\text{BO}_3)_2$ , где  $\text{Ln} = \text{La} - \text{Eu}$ .**

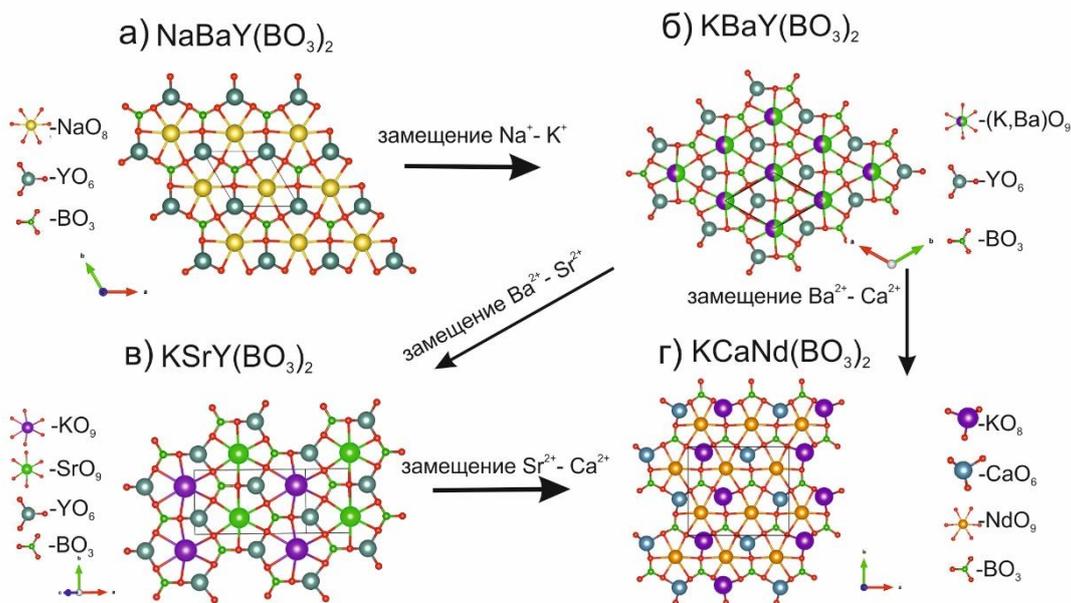


Рис.6. Структуры кристаллов а)  $\text{NaBaR}(\text{BO}_3)_2$ , б)  $\text{KBaY}(\text{BO}_3)_2$ , в)  $\text{KSrR}(\text{BO}_3)_2$  и г)  $\text{KCaR}(\text{BO}_3)_2$ .

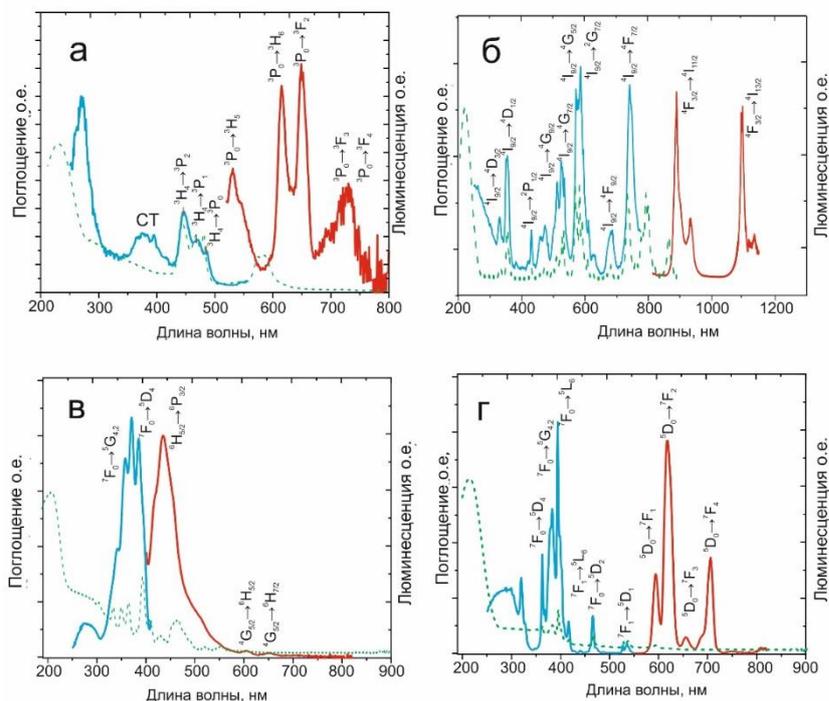
В системе  $\text{K}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$  обнаружены новые соединения состава  $\text{KCaLn}(\text{BO}_3)_2$ , изучено их фазобразование и стабильность, определены

кристаллические структуры.  $\text{KCaLn}(\text{VO}_3)_2$  бораты были синтезированы методом твердофазного синтеза, а затем выращены с использованием растворителя состава  $\text{KVO}_2$ .

Структуры соединений  $\text{KCaLn}(\text{VO}_3)_2$  имеют двухслоистую структуру, где все атомы бора имеют тройную координацию и представляют собой изолированные  $\text{VO}_3$  ориентированные перпендикулярно с для слоя А и вдоль для слоя В. Таким образом, слой А сформирован  $\text{NdO}_9$  полиэдрами, соединяющимися друг с другом при помощи  $\text{VO}_3$  групп. Цепочки искажённых  $\text{CaO}_6$  октаэдров и  $\text{KO}_8$  полиэдров, вытянутых вдоль  $b$  и соединённые  $\text{VO}_3$  группами, формируют слой В.

Изучение оптических свойств соединений  $\text{KCaLn}(\text{VO}_3)_2$  показало, что соединение с La имеет диапазон прозрачности от 200 до 900 нм. Однако, образцы, содержащие  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ , демонстрируют типичные пики поглощения в диапазоне длин волн 200-900 нм.

Спектры люминесценции соединений  $\text{KCaNd}(\text{VO}_3)_2$ ,  $\text{KCaPr}(\text{VO}_3)_2$ ,  $\text{KCaSm}(\text{VO}_3)_2$  и  $\text{KCaEu}(\text{VO}_3)_2$  демонстрирует типичное излучение, которое возникает за счет излучательных переходов  $\text{Nd}^{3+}$ :  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$  и  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ , переходам  $\text{Pr}^{3+}$ :  ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_5$  (530 нм),  ${}^3\text{H}_6$  (630 нм),  ${}^2\text{F}_2$  (670 нм),  ${}^3\text{F}_3$  (723 нм) и  ${}^3\text{F}_4$  (740 нм),  $\text{Sm}^{3+}$ :  ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$  (602 нм) и  ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$  (645 нм) и  $\text{Eu}^{3+}$   ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^1\text{F}_2$  (659 нм) (Рис.7.).



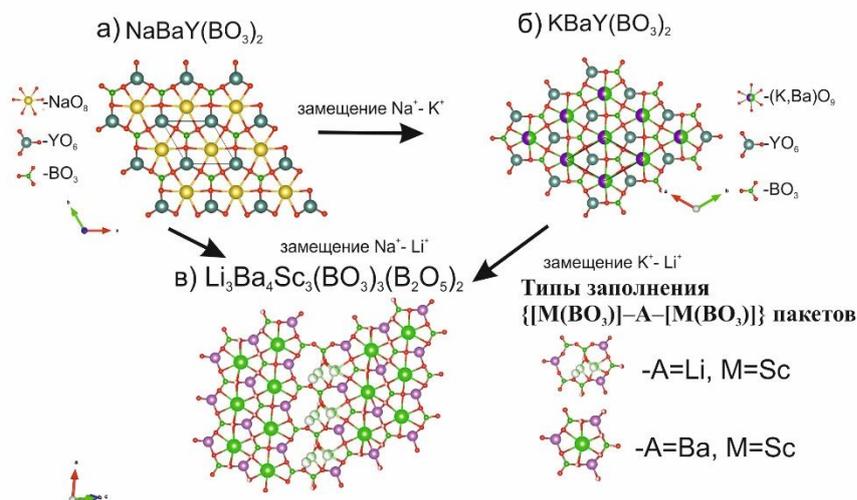
**Рис.7.** Поглощение ( $F(R)$  – функция) (зеленая пунктирная линия), люминесценция на  $\lambda_{\text{ex}} = 250$  нм (красная линия) и спектры возбуждения люминесценции  $\lambda_{\text{em}} = 545$  нм (синяя линия) для кристаллов  $\text{KCaLn}(\text{VO}_3)_2$ : а)  $\text{Ln} = \text{Pr}$ , б)  $\text{Ln} = \text{Nd}$ , в)  $\text{Ln} = \text{Sm}$ , г)  $\text{Ln} = \text{Eu}$ .

Таким образом, полученные бораты могут использоваться как перспективные люминофоры и матрицы для них.

**Синтез, рост, структура и оптические свойства  $\text{Li}_3\text{Ba}_4\text{Sc}_3\text{B}_8\text{O}_{22}$  и  $\text{Li}_3\text{Ba}_4\text{Sc}_3\text{B}_8\text{O}_{22}:\text{Tb}^{3+}$ .**

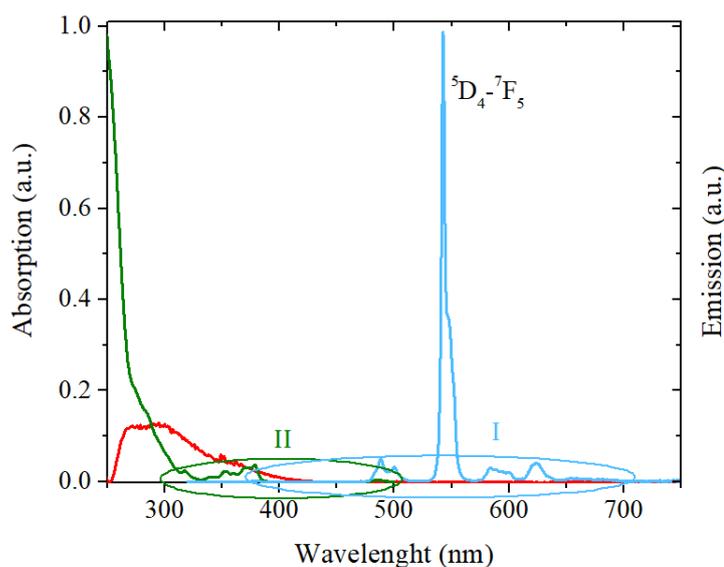
В системе  $\text{Li}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{Sc}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$  обнаружено новое соединение состава  $\text{Li}_3\text{Ba}_4\text{Sc}_3\text{B}_8\text{O}_{22}$ , изучено его фазобразование и стабильность, определена кристаллическая структура.  $\text{Li}_3\text{Ba}_4\text{Sc}_3\text{B}_8\text{O}_{22}$  борат, допированный  $\text{Tb}^{3+}$  был синтезирован методом твердофазного синтеза.

Для выращивания кристаллов  $\text{Li}_3\text{Ba}_4\text{Sc}_3\text{B}_8\text{O}_{22}$  использовался растворитель  $\text{LiBO}_2$ . Методом ВПА был изучен ликвидус этой системы.



**Рис.8.** Структуры кристаллов а)  $\text{NaBaY}(\text{BO}_3)_2$ , б)  $\text{KBaY}(\text{BO}_3)_2$  и в)  $\text{Li}_3\text{Ba}_4\text{Sc}_3\text{B}_8\text{O}_{22}$ .

Структура  $\text{Li}_3\text{Ba}_4\text{Sc}_3\text{B}_8\text{O}_{22}$  состоит из 2 слоев, сформированных одиночными  $\text{BO}_3$  и сдвоенными  $\text{B}_2\text{O}_5$  треугольниками,  $\text{ScO}_6$  октаэдрами,  $\text{BaO}_9$  полиэдрами и  $\text{LiO}_4$  искаженными тетраэдрами или квадратами. Координация одиночных  $\text{BO}_3$  и сдвоенных  $\text{B}_2\text{O}_5$  треугольников подтверждена методами ИК и КР спектроскопии (Рис.8.).



**Рис.9.** Поглощение (F(R) – функция) (красная линия), люминесценция на  $\lambda_{\text{ex}} = 250$  нм (синяя линия) и спектры возбуждения люминесценции  $\lambda_{\text{em}} = 545$  нм (зеленая линия)  $\text{Li}_3\text{Ba}_4\text{Sc}_3\text{B}_8\text{O}_{22}:\text{Tb}^{3+}$ .

Во всем исследованном диапазоне для кристаллов  $\text{Li}_3\text{Ba}_4\text{Sc}_3\text{B}_8\text{O}_{22}$  и  $\text{Li}_3\text{Ba}_4\text{Sc}_3\text{B}_8\text{O}_{22}:\text{Tb}^{3+}$  не наблюдается интенсивного поглощения ни матрицы, ни ионов тербия. В спектральной области 270-350 нм, как в допированных, так и не допированных образцах, присутствует малоинтенсивная бесструктурная полоса, которую можно отнести к примесному поглощению матрицы (Рис.9.). Таким образом, полученные бораты могут использоваться как перспективные люминофоры и матрицы для них.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В представленной работе расширены сведения о фазовых соотношениях в сложных боратных системах  $\text{Li}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{Sc}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$  и  $\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{R}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ , выявлены особенности кристаллогенезиса, которые в совокупности могут служить прогностической основой для поиска новых функциональных материалов. На основе полученных результатов по структуре и физико-химическим свойствам  $\text{K}_7\text{CaR}_2(\text{B}_5\text{O}_{10})_3$ ,  $\text{KCaR}(\text{BO}_3)_2$ ,  $\text{Li}_3\text{Ba}_4\text{Sc}_3\text{B}_8\text{O}_{22}$  и  $\text{SmSc}_3(\text{BO}_3)_4$  показано, что исследуемые материалы могут быть успешно использованы в качестве люминофоров и активных нелинейных кристаллов. Итоговые результаты работы можно сформулировать следующим образом:

1. Установлено существование низкотемпературной модификации для соединения  $\text{Sm}_x\text{Sc}_{4-x}(\text{BO}_3)_4$ , определен диапазон температур, где она устойчива. Разработаны методики синтеза и выращивания кристаллов соединений группы  $\text{Sm}_x\text{Sc}_{4-x}(\text{BO}_3)_4$ . Основываясь на данных анализа генерационных и люминесцентных характеристик определена область применения кристаллов  $\text{Sm}_x\text{Sc}_{4-x}(\text{BO}_3)_4$ .

2. Использование комплексного растворителя на основе эвтектики  $\text{LiBO}_2-\text{LiF}$  обеспечивает получение монокристаллов  $\text{Sm}_x\text{Sc}_{4-x}(\text{BO}_3)_4$  в интервале температур 800-1000°C при концентрациях кристаллообразующего компонента в исходной шихте в 30-50 мас. %.

3. В четверной системе  $\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{R}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$  обнаружены новые соединения  $\text{K}_7\text{CaR}_2(\text{B}_5\text{O}_{10})_3$  и  $\text{KCaR}(\text{BO}_3)_2$ , определены их кристаллические структуры и изучены оптические свойства. Установлено сходство спектроскопических характеристик для пар соединений:  $\text{KCaNd}(\text{BO}_3)_2-$   $\text{K}_7\text{CaNd}_2(\text{B}_5\text{O}_{10})_3$ ,  $\text{KCaSm}(\text{BO}_3)_2-$   $\text{SmSc}_3(\text{BO}_3)_4$ . Проведено сравнение генерационных характеристик для кристаллов  $\text{SmSc}_3(\text{BO}_3)_4$  и  $\text{K}_7\text{CaR}_2(\text{B}_5\text{O}_{10})_3$  с кристаллами KDP.

4. Исследованы особенности синтеза соединений  $\text{KCaR}(\text{BO}_3)_2$ . Методом твердофазного синтеза обнаружено, что соединения  $\text{KCaR}(\text{BO}_3)_2$  формируются только для легких РЗЭ ( $\text{R}=\text{La}-\text{Eu}$ ).

5. Экспериментально установлено, что синтез люминофора состава  $\text{KCaR}(\text{BO}_3)_2$  оптимален при использовании разработанных методических приемах, основанных на прессовании порошков стехиометрического состава и последующем отжиге при 850°C.

6. Система  $\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{CaF}_2$  может выступать в качестве эффективного растворителя для выращивания кристаллов  $\text{K}_7\text{CaR}_2(\text{B}_5\text{O}_{10})_3$ .

7. Для случая выращивания кристалла из испаряющегося растворителя разработан новый метод управления пересыщением путем повышения температуры. Эффективность данного метода показана при выращивании кристаллов  $K_7CaR_2(B_5O_{10})_3$  из растворителя состава  $K_2O-B_2O_3-CaF_2$ .

8. В четверной системе  $Li_2O-BaO-Sc_2O_3-B_2O_3$  открыто новое соединение  $Li_3Ba_4Sc_3B_8O_{22}$ , для которого расшифрована кристаллическая структура и исследована возможность его допирования РЗЭ с целью получения люминесцентного материала. В структуре  $Li_3Ba_4Sc_3B_8O_{22}$  выявлено одновременное присутствие  $BO_3$  и  $B_2O_5$  анионных групп.

9. Использование комплексного растворителя на основе  $LiBO_2$  обеспечивает получение монокристаллов  $Li_3Ba_4Sc_3B_8O_{22}$  в интервале температур 920-790°C при концентрациях кристаллообразующего компонента в исходной шихте на уровне 90-50 ат. %.

10. Показано родство строения минерала бючлит  $K_2Ca(CO_3)_3$  и соединений  $Li_3Ba_4Sc_3B_8O_{22}$ ,  $KCaR(BO_3)_2$ .

11. Рассмотрено влияние ионных радиусов на формирование структур на примере  $Li_3Ba_4Sc_3B_8O_{22}$ ,  $KCaR(BO_3)_2$ ,  $KBaR(BO_3)_2$ ,  $KSrR(BO_3)_2$ .

### Список научных трудов по теме диссертации

#### *Публикации в рецензируемых журналах*

1. Kokh, A. E., **Kuznetsov, A. B.**, Pestryakov, E. V., Maillard, A., Maillard, R., Jobard, C., Kononova, N. G., Shevchenko, V. S., Kragzhda, A. A., Uralbekov, B., Kokh, K. A., Growth of the complex borates  $Y_xR_ySc_{2+z}(BO_3)_4$  ( $R = Nd, Pr, x + y + z = 2$ ) with huntite structure. *Crystal Research and Technology* (2017), 52, (8).
2. **Kuznetsov A.B.**, Ezhov D.M., Kokh K.A., Kononova N.G., Shevchenko V.S., Rashchenko S.V., Pestryakov E.V., Svetlichnyi V.A., Lapin I.N., Kokh A.E., Flux growth and optical properties of  $K_7CaY_2(B_5O_{10})_3$  nonlinear crystal, *Materials Research Bulletin*, 107 (2018) 333-338.
3. **Kuznetsov A.B.**, Ezhov D.M., Kokh K.A., Kononova N.G., Shevchenko V.S., Uralbekov B., Bolatov A., Svetlichnyi V.A., Lapin I.N., Simonova E.A., Kokh A.E., Nonlinear optical crystals  $K_7CaR_2(B_5O_{10})_3$  ( $R = Nd, Yb$ ), growth and properties, *Journal of Crystal Growth*, 519 (2019) 54-59.
4. Uralbekov B., Shevchenko V., **Kuznetsov A.**, Kokh A., Kononova N., Bolatov A., Kokh K. Novel compounds in the  $MMeR(BO_3)_2$  borate family ( $M =$  alkali metal,  $Me =$  alkaline earth metal,  $R =$  rare-earth element): Syntheses, crystal structures and luminescent properties, *Journal of Luminescence*, (2019), 116712
5. **Kuznetsov, A. B.**; Kokh, K. A.; Kononova, N. G.; Shevchenko, V. S.; Rashchenko, S. V.; Uralbekov, B.; Svetlichnyi, V. A.; Simonova, E. A.; Kokh, A. E., Growth and Crystal Structure of  $Li_3Ba_4Sc_3B_8O_{22}$  Borate and Its  $Tb^{3+}$ -Doped Green-Emitting Phosphor. *Journal of Luminescence* 2020, 217, 116755.
6. **Kuznetsov A.B.**, Kokh K.A., Kononova N.G., Shevchenko V.S., Kaneva E.V., Uralbekov B., Svetlichnyi V.A., Kokh A.E., Synthesis and growth of new rare earth borates  $KCaR(BO_3)_2$  ( $R = La, Pr$  and  $Nd$ ), *Journal of Solid State Chemistry*, (2020), 282, 121091.

7. **Kuznetsov A.**, Kokh A., Kononova N., Shevchenko V., Uralbekov B., Ezhov D., Svetlichnyi V., Goreiavcheva A., Kokh K., New scandium borates  $R_xLa_ySc_z(BO_3)_4$  ( $x+y+z=4$ ,  $R=Sm, Tb$ ): Synthesis, growth, structure and optical properties, *Materials Research Bulletin*, (2020), 126, 110850.
8. **Kuznetsov A.B.**, Kokh K. A. , Kononova N. G., Shevchenko V. S., Rashchenko S. V., Ezhov D. M., Jamous A. Y., Bolatov A., Uralbekov B., Svetlichnyi V. A. and Kokh A. E. Polymorphism in  $SmSc_3(BO_3)_4$ : crystal structure, luminescent and SHG properties// *Journal alloys and compounds* (2021), 851, 156825.
- 9.

#### *Патенты*

- Фотолюминесцентный материал редкоземельного ортобората и способ его получения №2710191, 24.12.2019
- Фотолюминесцентный материал на основе сложного бората и способ его получения. № 2723028, 15.07.2019
- Способ выращивания кристалла из испаряющегося раствор-расплава. №2732513, 18.09.2020

#### *Публикации в материалах научных мероприятий*

1. **Кузнецов А.Б.**, Кох К.А., Кононова Н.Г., Шевченко В.С., Канева Е.В., Болатов А.К., Уралбеков Б.М., Кох А.Е. Поиск, синтез новых люминофоров  $KCaR(BO_3)_2$  ( $R= Nd, Tb, Yb$ ), Геология и минерагения Северной Евразии, Новосибирск, 3-5 октября 2017.
2. **Кузнецов А.Б.**, Кох К.А., Кононова Н.Г., Шевченко В.С., Ращенко С.В., Пестряков Е.В., Кох А.Е. Рост и свойства нового семейства нелинейно-оптических кристаллов  $K_7CaR_2(B_5O_{10})_3$  ( $R= Nd, Yb, Y$ ), Геология и минерагения Северной Евразии, Новосибирск, 3-5 октября 2017.
3. **Kuznetsov A.**, Kokh K., Kononova N., Shevchenko V., Rashchenko S., Pestryakov E., Svetlichnyi V., Ezhov D., Kokh A., Growth and properties of  $K_7CaR_2(B_5O_{10})_3$  ( $R=Nd, Yb, Y$ ) nonlinear crystals, Sixth European Conference on Crystal Growth, Varna, Bulgaria, 13- 16 сентября 2018.
4. **Kuznetsov A.**, Ezhov D., Kononova N., Kokh A., Uralbekov B. Growth and structural study of the new lithium barium borate  $Li_3Ba_4Sc_3B_8O_{22}$ , International conference. Mechanisms and non- linear problems of nucleation and growth of crystals and thin films. Saint-Petersburg, 1-5 июля 2019.
5. **Kuznetsov A.** Study of non-centrosymmetric complex rare earth scandium borates, RACIRI- 2019 summer school Svetlogorsk, 4-11 августа 2019
6. **Кузнецов А.Б.**, Кох К.А., Кононова Н.Г., Шевченко В.С., Кох А.Е., Канева Е. В., Уралбеков Б., Светличный В.А. Выращивание сложных редкоземельных боратов с общей формулой  $KCaR(BO_3)_2$  ( $R=La, Pr, Nd$ ), V Школа-конференция молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы» ICFM-2019, Новосибирск, 30 сентября – октября 2019.

---

Подписано к печати  
Формат 60×84/32. Печать офсетная  
Печ. л. 2,0. Тираж 110. Зак. №264  
Издательство СО РАН  
630090 Новосибирск, Морской пр., 2  
Отпечатано в Издательстве СО РАН