

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
НАУКИ ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ И МИНЕРАЛОГИИ ИМЕНИ В.С.
СОБОЛЕВА СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ
НАУК

На правах рукописи

Кузнецов Артём Борисович

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

25.00.05 – минералогия, кристаллография

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук

Научный руководитель: к.г.-м.н. Кох К.А.

Новосибирск – 2020 г.

Оглавление	
Обозначения и сокращения	3
Введение:.....	4
Глава 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР КРИСТАЛЛОГЕНЕЗИСА БОРАТОВ, ИХ СВОЙСТВ И УСЛОВИЙ ВЫРАЩИВАНИЯ.....	13
1.1. Бораты: общая характеристика.....	13
1.2. Геохимия и минералогия бора.....	13
1.3. Кристаллохимические особенности боратов	16
1.4. Структурные классификации боратов	18
1.5 Теория анионных групп	22
1.6 Ацентричные бораты как материалы для нелинейной оптики	24
1.7 Центросимметричные бораты как материалы для люминофоров	31
1.8 Активно- нелинейные кристаллы.....	41
Выводы к главе 1	51
Глава 2. ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	54
2.1 Устройство печи.....	54
2.2. Визуально-политермический анализ (ВПА)	55
2.3. Двухстадийный твердофазный синтез.....	56
2.4. Методики роста кристаллов.....	57
2.5. Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ	63
2.6. Химический анализ.....	63
2.7. Термический анализ	64
2.8. Оптические измерения	64
Выводы к главе 2	67
Глава 3 Результаты и обсуждения	69
3.1. ПОЛИМОРФИЗМ В РЯДУ СОЕДИНЕНИЙ $\text{Sm}_x\text{Sc}_{4-x}(\text{BO}_3)_4: \text{La}^{3+}, \text{Y}^{3+}$	69
3.1.1. Синтез и рост кристаллов	69
3.1.2. Термический анализ	76
3.1.3. Структурные модификации $\text{SmSc}_3(\text{BO}_3)_4$	77
3.1.4. ИК и КР спектры	79
3.1.5. Оптические свойства.....	80
3.2. КРИСТАЛЛЫ РЯДА $\text{K}_7\text{CaR}_2(\text{B}_5\text{O}_{10})_3$	83
3.2.1. Структура кристаллов	83
3.2.2. ИК и Раман спектры.....	84

3.2.3. Термический анализ	86
3.2.4. Оптические измерения	86
3.3. Кристаллы ряда $\text{KCaLn}(\text{BO}_3)_2$	91
3.3.1. Синтез соединений $\text{KCaLn}(\text{BO}_3)_2$	91
3.3.2. Структура кристаллов	93
3.3.3. ИК и КР спектры	94
3.3.4. Термический анализ	96
3.3.5. Оптические свойства	97
3.4. Кристаллы $\text{Li}_3\text{Ba}_4\text{Sc}_3\text{V}_8\text{O}_{22}$	99
3.4.1. Структура	99
3.4.2. Спектры комбинационного рассеяния	101
3.4.3. Термический анализ	103
3.4.4. Оптические свойства	103
Выводы к главе 3	105
Заключение:	109
Список литературы.....	111
Приложение.....	122

Обозначения и сокращения

АНК	- активно нелинейные кристаллы,
ВПА	- визуально- политермический анализ,
ГВГ	- генерация второй гармоники,
ДТА	- дифференциально-термический анализ,
ИК	- инфракрасный,
КР спектры	-спектры комбинационного рассеяния,
НЛО	- нелинейно- оптические,
РЗЭ	- редкоземельные элементы,
РФА	- рентгенофазовый анализ,
СДО	- спектр диффузного отражения

Введение:

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 BaB_2O_4 (BBO) (Chen C.T. et.al., 1985) и лития LiB_3O_5 (LBO) (Chen C.T. et.al., 1989).

Поиск боратов, пригодных для использования в качестве люминофоров, является не менее актуальной задачей. Существует большое количество соединений (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 YCOB ($\text{Ca}_4\text{YO}(\text{BO}_3)_3$) (Hammons D.A., et.al., 1998), 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: $\text{K}_7\text{CaR}_2(\text{B}_5\text{O}_{10})_3$ ($\text{R}=\text{Ln}, \text{Y}$),

$\text{KCaLn}(\text{BO}_3)_2$, $\text{Li}_3\text{Ba}_4\text{Sc}_3\text{B}_8\text{O}_{22}$ и $\text{SmSc}_3(\text{BO}_3)_4$. 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 $\text{Sm}_x\text{Sc}_{4-x}(\text{BO}_3)_4$ 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 $\text{Li}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{Sc}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{R}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ обнаружены новые соединения $\text{Li}_3\text{Ba}_4\text{Sc}_3\text{B}_8\text{O}_{22}$ и $\text{KCaR}(\text{BO}_3)_2$, которые принадлежат к структурному семейству боратов, изотипных минералу бючлииту ($\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$).

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 $\text{Sm}_x\text{Sc}_{4-x}(\text{BO}_3)_4$ открыто существование низкотемпературной модификации с пространственной группой $C2/c$, разработаны методики синтеза и выращивания кристаллов соединений группы $\text{Sm}_x\text{Sc}_{4-x}(\text{BO}_3)_4$.

2. Впервые 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 $\text{K}_7\text{CaR}_2(\text{B}_5\text{O}_{10})_3$ ($R32$) и $\text{KCaR}(\text{BO}_3)_2$ ($Pbca$), 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.

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.

Статьи

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*, 282 (2020) 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*, 126 (2020) 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 $\text{SmSc}_3(\text{BO}_3)_4$: crystal structure, luminescent and SHG properties// Journal alloys and compounds (2021), 851, 156825.

Патенты и заявки на 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

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 детально изучено:

1. Установлены твердофазные реакции образования соединений $\text{Li}_3\text{Ba}_4\text{Sc}_3\text{B}_8\text{O}_{22}$, $\text{K}_7\text{CaR}_2(\text{B}_5\text{O}_{10})_3$, $\text{KCaR}(\text{BO}_3)_2$ и $\text{Sm}_x\text{Sc}_{4-x}(\text{BO}_3)_4$ при достижении фазового равновесия.
2. Изучено фазообразование в системах $\text{Li}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{Sc}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{R}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{R}_2\text{O}_3-\text{Sc}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$.
3. Экспериментально найдены новые растворители для выращивания кристаллов $\text{Li}_3\text{Ba}_4\text{Sc}_3\text{B}_8\text{O}_{22}$, $\text{K}_7\text{CaR}_2(\text{B}_5\text{O}_{10})_3$ и $\text{KCaR}(\text{BO}_3)_2$.
4. Для системы $\text{Li}_3\text{Ba}_4\text{Sc}_3\text{B}_8\text{O}_{22} - \text{LiBO}_2$ 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 рисунков 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, коллективу специалистов по рентгеноструктурному анализу 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 плодотворное сотрудничество в области оптических исследований, д.т.н. А.Е. Коху за дискуссии и советы, Д.А. Нагорскому, В.Е. Коху за создание необходимой аппаратной 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. Борису 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, включенные в материалы научных мероприятий, получено 3 патента.

Данная работа выполнена при поддержке грантов:

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

РНФ 19-42-02003

базового проекта ИГМ СО РАН,

ГФ МОИ РК IRN AP05130794.

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

1.1. Бораты: общая характеристика

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 двойкой 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 $[BO_3]^{3-}$, 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.

1.2. Геохимия и минералогия бора

Концентрация бора в земной коре составляет всего доли процента, но бораты сравнительно широко распространены в природе. Они образуются почти на всех этапах геологического цикла как в эндогенных, так и в экзогенных условиях. Как правило, бор концентрируется при постмагматических изменениях пород и легко выносится из экзогенных и эндогенных систем. Бораты в таких системах резко отличаются по ряду кристаллохимических показателей, например, отношению числа атомов бора

(В) к числу катионов (М). Большинству минералов бора эндогенного происхождения свойственно преобладание катионов над бором ($M/B > 1$), а экзогенным минералам обратное отношение ($M/B < 1$). Такие соотношения обусловлены существенно более высокой концентрацией бора в низкотемпературных растворах, и резкое преобладание форм с двоякой координацией бора – одновременно треугольной и тетраэдрической.

В настоящее время в природе найдено около 150 минеральных видов боратов (BORON, 1996), которые по условиям образования можно разделить на три типа:

- 1. Низкотемпературные (0-50°C).** При этой температуре кристаллизуются водные бораты, содержащие наибольшее количество связанной воды и имеющие в кристаллической решетке островные формы анионов бора. Этот тип боратов осаждается в процессах галогенеза (*сасолин* ($H_3[BO_3]$), *бура* ($Na_2[B_2O_5(OH)_4] \cdot 8H_2O$)), а также на ранних стадиях диагенеза (*стронциоборит* ($Sr[B_8O_{11}(OH)_4]$), *сульфоборит* ($Mg_3[BO_2(OH)_2][SO_4] \cdot 4H_2O$)).
- 2. Среднетемпературные (50-250°C).** В этом температурном диапазоне образуется большинство природных боратов, которые связаны с галогенными и вулканогенно-осадочными формациями (*борацит* ($Mg_6[B_{14}O_{26}Cl_2]$), *хильгардит* ($Ca_2[B_2O_8](OH)_2 \cdot 5H_2O$)), известковыми и магнезиальными скарнами (*фроловит* ($Ca[B(OH)_4]_2$), *кернит* ($Na_2[B_4O_6(OH)_2] \cdot 3H_2O$)), а также вулканическими эксгальциями (*авогадрит* ($(K,Cs)BF_4$), *сборжит* ($Na[B_4O_6(OH)_4] \cdot 3H_2O$)).
- 3. Высокотемпературные (>250 °C).** В высокотемпературном интервале температур осаждаются безводные боратные минералы, представленные орто-, пиро- и моноборатами, которые генетически связаны с известково-магнезиальными скарнами

(людвигит $(Mg, Fe^{2+}, Mn^{2+})_2(Fe^{3+}, Al, Sn^{4+})BO_3O_2$) и пегматитами (флюоборит $Mg_3[BO_3](F, OH)_3$, родицит $(K, Cs)Al_4Be_4[(B, Be)_{12}O_{28}]$).

Можно заключить, что видообразующими катионами для боратов в основном служат Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^{2+} , Be^{2+} , Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} и др. Как правило, в качестве часто встречающихся дополнительных анионов выступают $(OH)^-$, Cl^- , F^- . Многие бораты являются водными и образуют различные землистые, скрытокристаллические, сферолитовые, волокнистые агрегаты, за редким, исключением кристаллы.

Минералогическая классификация боратов согласно (Костов, 1971) построена по принципу выделения главных катионов в минералах, а также добавочных анионов. По такому принципу выделяют ряд ассоциаций и групп в них:

а. Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^{2+} ассоциация:

- Группа людвигита (людвигит $Mg_2Fe[BO_3]O_2$, азопроит $(Mg, Fe)_2(Fe, Ti, Mg)[BO_3]O_2$, пинакиолит $(Mg, Mn)_2(Mn, Sb)[BO_3]O_2$, бонаккордит $Ni_2Fe[BO_3]O_2$, вонсенит $Fe_2Fe[BO_3]O_2$).
- Группа борацита (борацит $Mg_3B_7O_{13}Cl$, конголит $(Fe, Mg, Mn)_3[B_7O_{13}]Cl$, чемберсит $Mn_3[B_7O_{13}]Cl$).
- Группа индерита – гидроборацита (гидроборацит $CaMg[B_6O_8(OH)_6]*3H_2O$, индерит $Mg[B_3O_3(OH)_5]*H_2O$, аксаит $Mg[B_6O_7(OH)_6]*2H_2O$).
- Группа колеманита (колеманит $Ca_2[B_6O_{11}]*5H_2O$, фабианит $Ca[B_3O_5]*5H_2O$, иньоит $Ca_2[B_6O_6(OH)_{10}]*8H_2O$, витчит $Sr_2[B_{11}O_{16}(OH)_5]*H_2O$).
- Группа лардереллита-улексита (ларделит $(NH_4)_2[B_{10}O_{16}]*5H_2O$, улексит $NaCa[B_5O_6(OH)_6]*5H_2O$, калиборит $KHMg_2[B_{12}O_{16}(OH)_{10}]*4H_2O$).

- Группа кернита-буры (кернит $Na_2[B_4O_6(OH)_2] \cdot 3H_2O$, бура $Na_2[B_4O_5(OH)_4] \cdot 8H_2O$, амегинит $Na[B_3O_3(OH)_4]$)

b. Be^{2+} , Al^{3+} , Mg^{2+} ассоциация:

- Группа гамбергита-флюороборита (гамбергит $Be_2[BO_3](OH)$, флюоборит $Mg_3[BO_3](F, OH)_3$, норденишельдин $CaSn[BO_3]_2$).
- Группа котоита-суссуксита (суссексит $Mn[BO_2(OH)]$, котоит $Mg_3[B_2O_6]$, суанит $Mg_2[B_2O_5]$).

с. Бораты меди и других элементов

- Группа хильгардита (хильгардит $Ca_2[B_5O_9]Cl \cdot H_2O$, бандилит $CuB(OH)_4Cl$).
- Группа сульфоборита (сульфоборит $Mg_3[B_2O_5][SO_4] \cdot 4,5H_2O$)

Также, в природе встречаются минералы с полианионным составом, например боратосиликаты (турмалин (дравит) $NaMg_3Al_6[BO_3]_3[Si_6O_{18}](OH)_4$), боратофосфаты (симанит $Mn_3[BO_3][PO_4] \cdot 3H_2O$), боратосульфаты (сульфоборит $Mg_3[B_2O_5][SO_4] \cdot 4,5H_2O$) и боратокарбонаты (годефруаит $Ca_8Mn_5[BO_3]_6[CO_3]_2(O, OH)_6$).

1.3. Кристаллохимические особенности боратов

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 (Bums, et al. 1995; Hawthorne et al., 1996), основываются на способности атомов бора находится в тройной $[BO_3]^{3-}$ или четверной $[BO_4]^{5-}$ координации, а также образовывать разнообразные В-О группы, образованные соединением полиэдров вершинами и/или ребрами.

Для различных борокислородных полиэдров характерны вариации длин В-О связей и углов В-О-В. Средние значения длин связей играют огромную роль в систематизации химических и физических свойств кристаллов. Оценка изменения длин связей при решении структур дают понимание корректности решения структуры и возможности ее существования. Для треугольника $[\text{BO}_3]^{3-}$ длины связей В-О, как правило, изменяются в диапазоне 1,351-1,403 Å, а средняя длина равняется 1,37 Å. Среднее расстояние О-О равно 2,37 Å, а значения углов варьируются в диапазоне от 114° до 126°. Согласно теории BSV (bonding valence sum- сумма валентных связей) разброс усилий связей в треугольнике составляет от 1,19 до 0,86, а среднее значение равно ~1 валентной единице. Тогда как в тетраэдре три валентных электрона бора образуют четыре связи со средним усилием ~0,75 валентных единиц. Разброс длин связей В-О изменяется в диапазоне 1.462–1.512 Å (средняя длина 1.476 Å). Разброс значений угла О-В-О в тетраэдрах составляет от 104° до 115° при среднем значении 109.5°, характерном для правильного тетраэдра (Hawthorne et al., 1996).

В 60-х годах XX века считалось, что атом кислорода может быть координирован не более чем двумя атомами бора (Christ et al., 1960). Однако в поздних работах это утверждение было пересмотрено (Christ et al., 1977) и жесткие ограничения на координационное число кислорода перестали накладываться. Так, в 1966 г. Г.Б. Бокий и В.Б. Кравченко обнаружили и описали объединение трех борокислородных групп и пришли к заключению, что такая конденсация возможна в том случае, когда центральный атом кислорода связан с тремя атомами бора. В таком случае усилие химической связи В-О с каждым атомом бора равно 2/3.

Считается, что координации $[\text{BO}_4]^{5-}$ и $[\text{BO}_3]^{3-}$ в структурах боратов являются одинаково предпочтительными при нормальных условиях. Зависимость координации от давления имеет тренд к увеличению количества тетраэдров из-за уплотнения структуры.

Минералы, в которых бор находится в тетраэдрической координации, близки по своей кристаллохимии к силикатам, сульфатам и фосфатам. Тогда как минералы, структура которых образована борокислородными треугольниками, являются близкими по кристаллохимическим особенностям к карбонатам и нитратам. Треугольные и тетраэдрические анионы бора в боратах могут присутствовать в виде островов или конденсироваться друг с другом (треугольник с треугольником, тетраэдр с тетраэдром) либо между собой (треугольники с тетраэдрами) в различных соотношениях, образуя таким образом димеры, кольца, цепи или ленты, аналогично структурам силикатов. Однако, для того чтобы полиэдры бора начали полимеризоваться, необходимо достаточное количество бора в системе. При недостаточном количестве бора, как правило, образуются бораты с изолированными $[\text{BO}_3]^{3-}$ и $[\text{BO}_4]^{5-}$ -группами.

1.4. Структурные классификации боратов

Структуры боратов являются сложными для структурной классификации и существует несколько различных подходов, изложенных в работах (Christ et al., 1960; Heller et al., 1970; Christ et al., 1977; Burns et al., 1995; Strunz, 1997; Touboul et al., 2003). Например, первые классификации были основаны на принципах, разработанных для силикатов (Tennyson et al., 1963). Более современные опираются на размерность и строение аниона (Burns et al., 1995; Hawthorne et al., 1996) или количество атомов бора в анионе (Strunz et al., 1997; Belokoneva et al., 2005). Более детальный обзор кристаллохимических классификаций боратов с обширной библиографией представлен в (Бубнова и др., 2008).

В данной работе более подробно будет рассмотрена классификация, разработанная (Леонюк и др., 1983), где первичное деление производится по химическому составу анионов и полианионов на бораты, боросиликаты и др. Данная классификация учитывает заряд катиона, а также соотношение анионов и катионов в элементарной ячейке.

Таким образом, среди природных боратов можно выделить три основных типа с различными анионными группами:

I. Бораты с изолированными борокислородными радикалами, $[\text{BO}_3]^{3-}$ треугольниками и $[\text{BO}_4]^{5-}$ тетраэдрами, которые в структурах боратов не контактируют друг с другом.

II. $[\text{BO}_3]^{3-}$ треугольники и/или $[\text{BO}_4]^{5-}$ тетраэдры образуют постройки, которые могут находиться в виде, как островных структур, так и формировать бесконечные цепи, слои и каркасы в мета и полиборатах.

III. Образованы структурами I, II типа.

С середины XX века группой ученых под руководством Чуангтана Чена (Chuangtian Chen) проводятся систематические исследования, направленные на понимание взаимосвязи между составом, структурой и свойствами нелинейно-оптических материалов, в том числе искусственных боратов. Результатом данных исследований явилось создание теории анионных групп, которая позволила выявить ряд закономерностей и проводить направленный дизайн нелинейно-оптических кристаллов. Авторы теории классифицируют бораты по типу базовой структурной единицы, обуславливающей нелинейно-оптическую восприимчивость (Chen et al., 1989; Chen et al., 2012)

1. В тригональной плоской анионной группе $[\text{BO}_3]^{3-}$ атом бора соединен с тремя атомами кислорода (Рис. 1а.). К кристаллам с такой группировкой можно отнести: BaMBO_3F , $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{BaAlBO}_3\text{F}_2$, $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$, $\text{K}_2\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$, $\text{BaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$.

2. Для тетрагональной анионной группы (Рис. 1б.) известны несколько тетраэдрических структурных единиц $[\text{BO}_4]^{5-}$, $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{BO}_3\text{F}]^{2-}$, $[\text{BO}_2\text{F}_2]^{3-}$ и др. К кристаллам с такими типами группировок можно отнести $\text{LiB}_6\text{O}_9\text{F}$, $\text{Li}_2\text{B}_3\text{O}_4\text{F}_3$, $\text{Na}_3\text{B}_3\text{O}_3\text{F}_6$ и др.

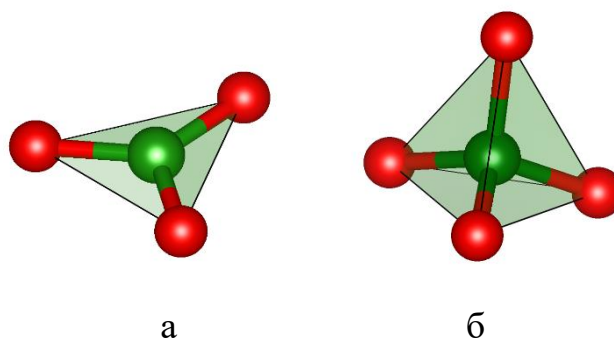


Рис. 1. Анионные группировки $[\text{BO}_3]^{3-}$ (а) и $[\text{BO}_4]^{5-}$ (б).

3. Дитригональная и дитетрагональная анионные группы (Рис. 2а, б.). В данных анионных группах два плоских треугольника $[\text{B}_2\text{O}_5]^{4-}$ или тетраэдра $[\text{B}_2\text{O}_7]^{8-}$ объединены через общий атом кислорода. К кристаллам с такими типами группировок можно отнести BaCuB_2O_5 , $\text{Cu}_2\text{CdB}_2\text{O}_5$, $\text{CuTm}_2(\text{B}_2\text{O}_5)_2$, CaSnB_2O_6 и другие.

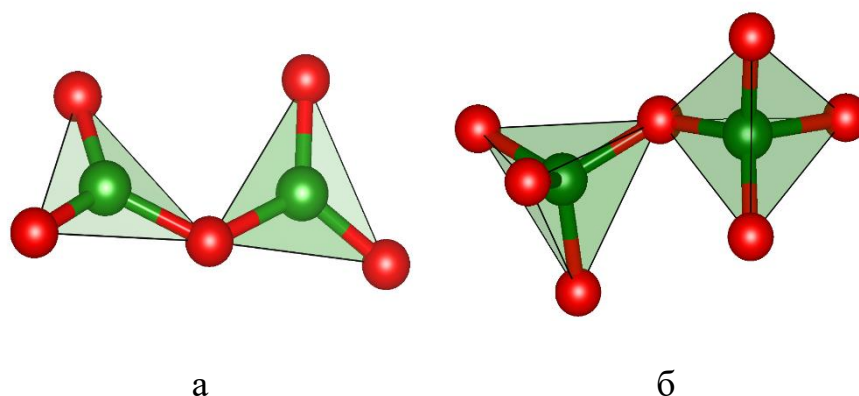


Рис. 2. Анионные группировки $[\text{B}_2\text{O}_5]^{4-}$ (а) и $[\text{B}_2\text{O}_7]^{8-}$ (б).

4. Кольцевые группы (Рис. 3.). Разнообразие возможных кольцевых групп обусловлено возможностью объединения треугольников и тетраэдров в разных соотношениях. На Рис. 3а. показана плоская кольцевая $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$ анионная группа, состоящая из трех плоских треугольников, которые соединены через вершины. Замена одного треугольника на тетраэдр приводит к образованию $[\text{B}_3\text{O}_7]^{5-}$ анионной группы (Рис. 3б). $[\text{B}_3\text{O}_8]^{7-}$ образуются путем замены еще одного треугольника на тетраэдр (Рис. 3в). На Рис. 3г показана

$[\text{B}_3\text{O}_9]^{9-}$ кольцевая группа, полностью состоящая из тетраэдров. К кристаллам с такими типами группировок можно отнести LiB_3O_5 , BaB_2O_4 и SrB_2O_4 .

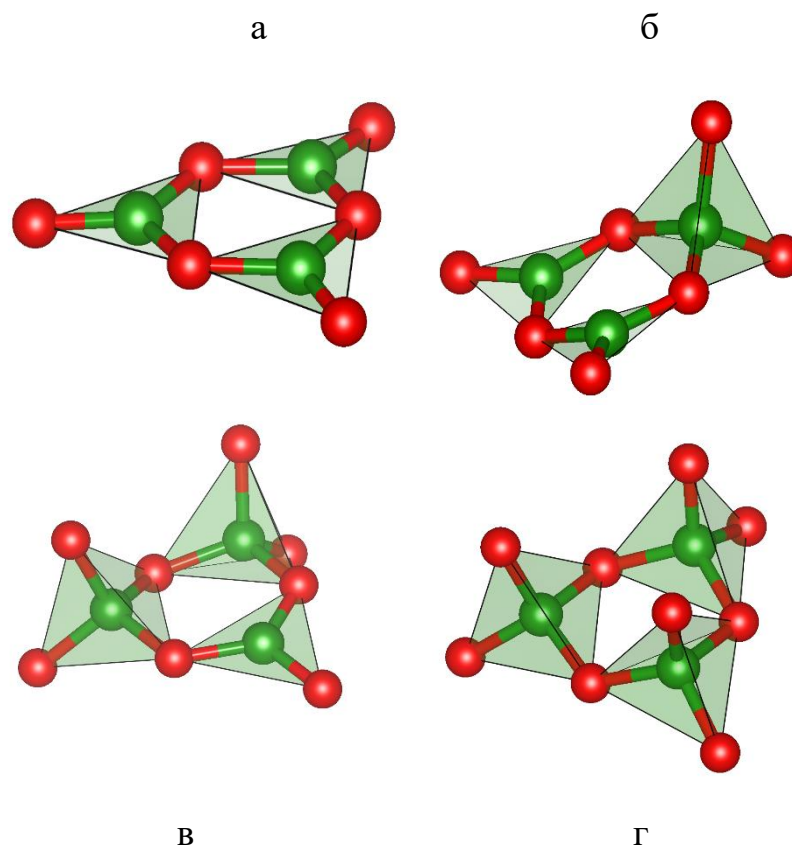


Рис. 3. Анионные группировки $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$ (а), $[\text{B}_3\text{O}_7]^{5-}$ (б), $[\text{B}_3\text{O}_8]^{7-}$ (в) и $[\text{B}_3\text{O}_9]^{9-}$ (г).

5. Группы, образованные объединением кольцевых групп. Здесь примером может служить двойная кольцевая группа $[\text{B}_5\text{O}_{10}]^{5-}$, которая образована двумя кольцевыми $[\text{B}_3\text{O}_7]^{5-}$ анионными группами (Рис. 4.) К кристаллам с такими типами группировок можно отнести $\text{K}_3\text{YB}_6\text{O}_{12}$, $\text{CuTbB}_5\text{O}_{10}$ и др.

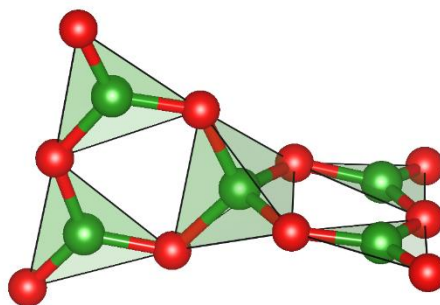


Рис. 4. Анионная группировка $[\text{B}_5\text{O}_{10}]^{5-}$.

1.5. Теория анионных групп

Согласно теории анионных групп, существует взаимосвязь между структурой, составом и нелинейно-оптическими свойствами кристаллов. Так, авторами теории были рассчитаны орбитальные энергии наиболее часто встречающихся группировок в оксидных соединениях бора $[\text{BO}_3]^{3-}$, $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$, или $[\text{B}_3\text{O}_7]^{5-}$. Согласно расчетам, нелинейная восприимчивость плоских анионных групп, в которых есть сопряженные π -орбитали, значительно выше, чем для объемных групп (Рис. 5.)

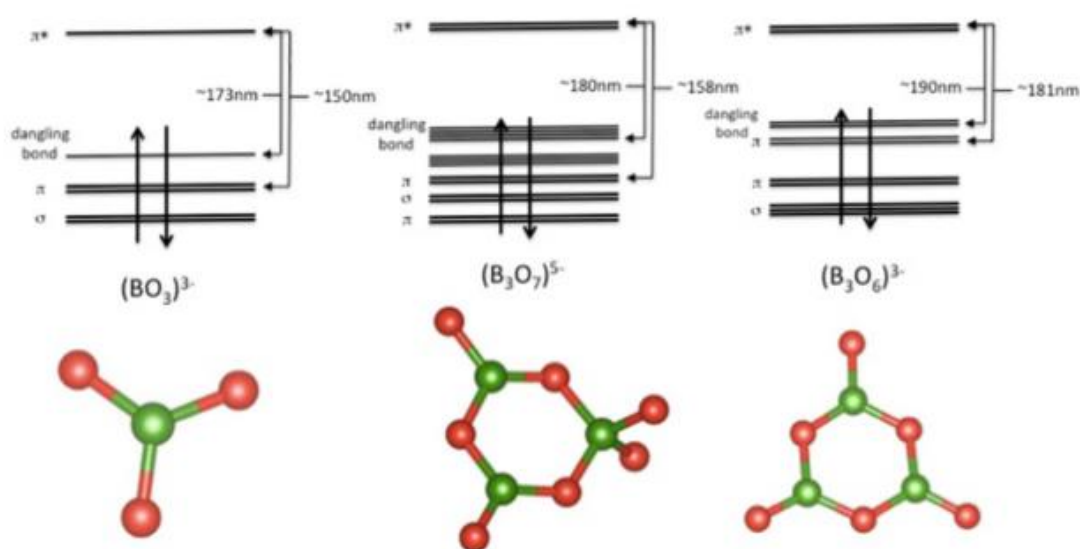
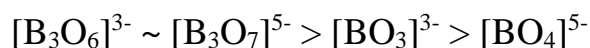
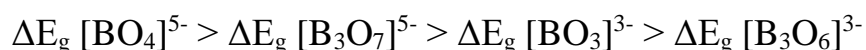


Рис. 5. Рассчитанные орбитальные энергии в зависимости от структуры аниона и заселенности орбиталей концевых атомов кислорода (Chen et al., 2012).

По результатам численного моделирования нелинейно-оптическая восприимчивость анионных группировок убывает в следующей последовательности



Противоположным образом ведет себя край УФ поглощения (Рис. 6.), который напрямую зависит от ширины запрещенной зоны, убывающей в следующей последовательности:



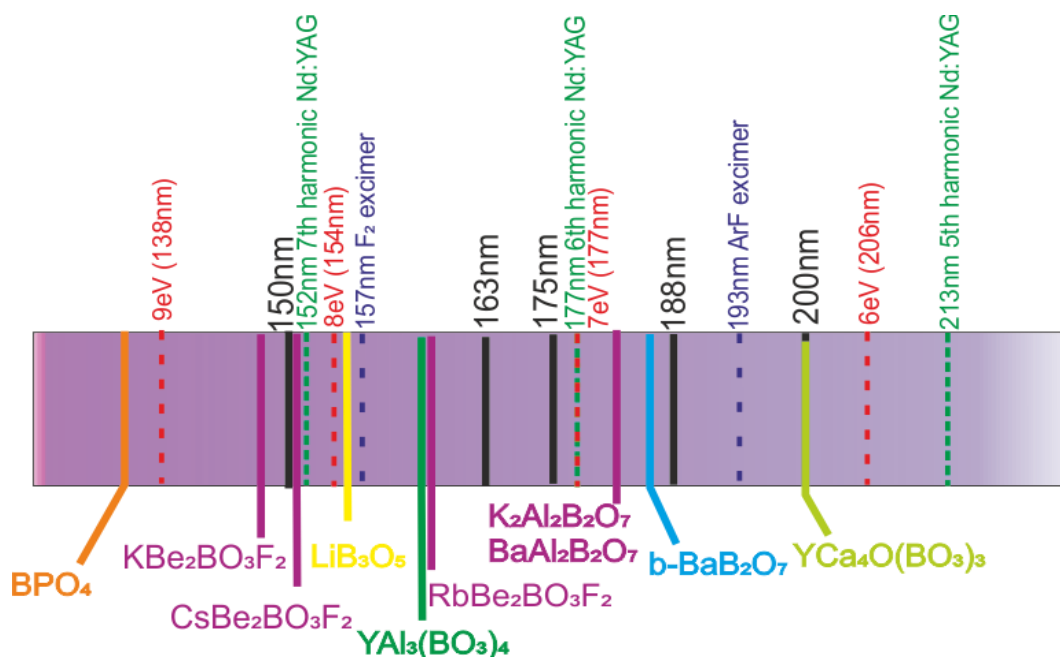


Рис. 6. Край УФ поглощения для различных боратов, излучения эксимерных лазеров и длины волн 5, 6, 7 генерации гармоник от Nd: YAG лазера.

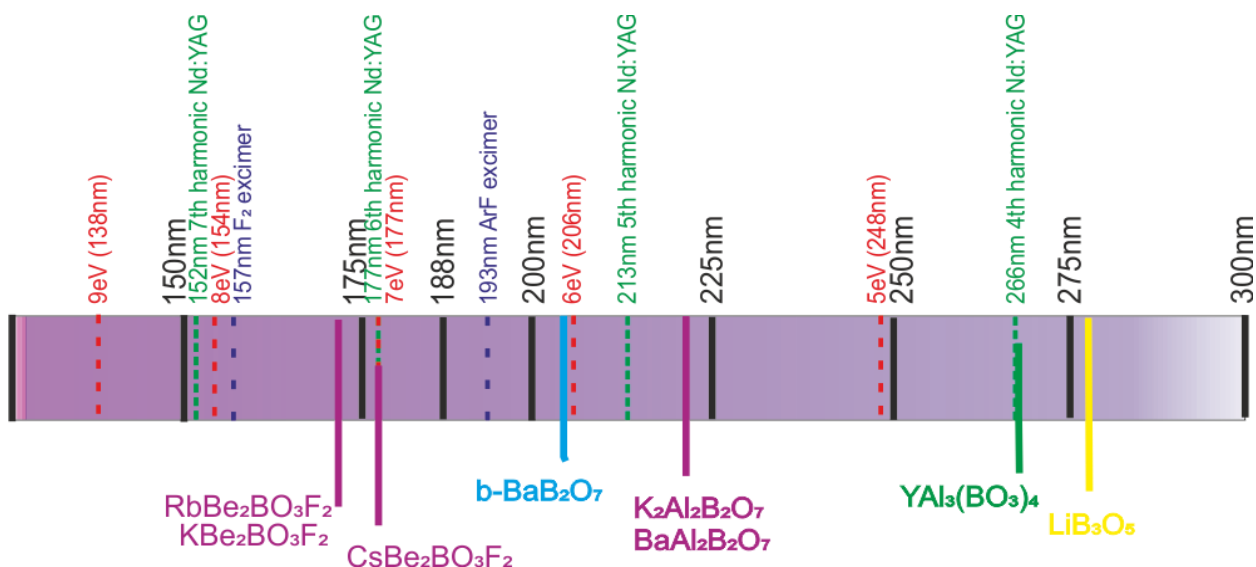


Рис. 7. УФ край возможной нелинейно-оптической генерации для различных боратов излучения эксимерных лазеров и длины волн 5, 6, 7 генерации гармоник от Nd: YAG лазера.

Необходимо также учитывать степень полимеризации анионов. Для примера можно привести следующие соединения $\text{Ca}_4\text{ReO}(\text{BO}_3)_3$, $\text{Re} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Cd}, \text{Er}$ и Y с изолированными $[\text{BO}_3]^{3-}$ группами, для которых край поглощения лежит около 200 нм и KBbF ($\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$), в котором $[\text{BO}_3]^{3-}$ треугольники связаны с тетраэдрами $[\text{BeO}_3\text{F}]^{5-}$ с образованием двухэтажных плоских сеток ($\text{Be}_2\text{BO}_3\text{F}_2$), что обеспечивает край поглощения при 150 нм.

Еще одной важной характеристикой является край генерации излучения (Рис. 7.), который связан с величиной двулучепреломления. Как правило, чем больше двулучепреломление, тем в более коротковолновой области достижима генерация при нелинейно-оптическом преобразовании.

Таким образом, широкий диапазон прозрачности будут иметь кристаллы со связанными $[\text{BO}_3]^{3-}$ группами. К таким кристаллам относятся $\text{RAl}_3(\text{BO}_3)_4$, где R – Y, Ln (соединения, изоструктурные природному минералу хантиту $\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$) (Leonyuk et al., 1974; Leonyuk et al., 2005). Авторы работы (Chen et al., 2012) также относят к этой группе кристаллы двойных боратов семейства KBBF ($\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$) (Chen et al., 1995a), BABF ($\text{BaAlBO}_3\text{F}_2$) (Zhou Y. et al., 2009), KABO ($\text{K}_2\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$) и BABO ($\text{BaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$) (Ye et al., 1998), в структурах которых $[\text{BO}_3]^{3-}$ треугольники связаны через мостиковый кислород с $[\text{BeO}_3\text{F}]^{5-}$ и/или $[\text{AlO}_4]^{5-}$ тетраэдрами, соответственно.

1.6. Ацентричные бораты как материалы для нелинейной оптики

В современном мире лазерные технологии являются вторыми по распространённости в промышленных процессах после информационных.

При этом существует необходимость получения коротких длин волн в области УФ излучения. Основными областями применения УФ-лазеров – это научные исследования, масс-спектрометрия, медицина, биология, исследования состава атмосферы, литография и другие.

Напрямую УФ излучение возможно получить только на эксимерных лазерах, которые обладают

Таблица 1. Длины волн излучения эксимерных лазеров

Эксимер	Длина волны
F_2	157 nm
ArF	193 nm
KrF	248 nm
XeBr	282 nm
XeCl	308 nm
XeF	351 nm

высокой энергией и, как правило, имеют большие размеры. Длина волны эксимерного лазера зависит от состава используемого газа (Таблица 1).

Однако существует альтернативный способ – синхротрон и лазеры на свободных электронах, которые позволяют получить весь спектр электромагнитного излучения. Однако, подобные системы довольно редки, а их использование доступно не всем. Стоит отметить, что необходимость в применении такого высокомоощного излучения очень редка.

Наиболее эффективные твердотельные лазеры генерируют излучение в ИК области, но с помощью нелинейно-оптических кристаллов, диапазон доступных длин волн может быть существенно расширен. Нелинейно-оптический кристалл, помимо отсутствия центра симметрии, должен обладать следующими свойствами (Chen et al., 2012):

- Большими значениями коэффициента нелинейной восприимчивости.
- Широкой спектральной, угловой и температурной пропускной способностью;
- Широкой областью прозрачности;
- Большой величиной двулучепреломления;
- Высоким порогом интенсивности разрушающего излучения;
- Высокой химической и механической стойкостью.

Помимо перечисленных свойств, должна существовать технология, позволяющая получать оптически качественные кристаллы достаточно больших размеров.

Бесспорным лидером среди боратов является кристалл $\text{KBe}_2\text{VO}_3\text{F}_2$, для которого край УФ поглощения равен 147 нм (Рис. 8.), а край генерации гармоники составляет 164 нм (вторая гармоника от излучения 328 нм). Путем замены катионов в KBBF было получено большое количество соединений, которые имеют привлекательные свойства для различных применений и дальнейшего изучения (Mei et al., 1995). К этому семейству относятся кристаллы $\text{KBe}_2\text{VO}_3\text{F}_2$ (KBBF), $\text{NaBe}_2\text{VO}_3\text{F}_2$ (NBBF), $\text{RbBe}_2\text{VO}_3\text{F}_2$ (RBBF) (Chen et al., 2009) и $\text{CsBe}_2\text{VO}_3\text{F}_2$ (CBBF) (Huang et al., 2011). Среди них

кристалл NBВF имеет моноклинную сингонию с пространственной группой C_2 , и рассматриваться не будет в связи со сложностями его получения.

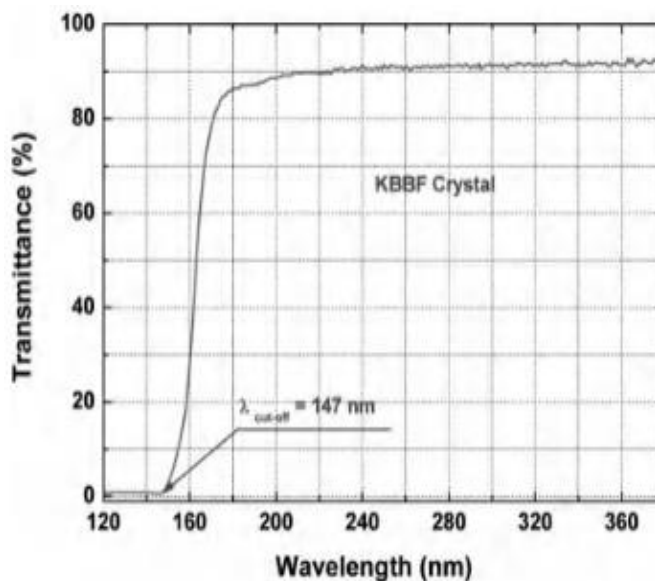


Рис. 8. График прозрачности в УФ диапазоне для $KBe_2VO_3F_2$ (Mei et al., 1995).

Кристаллы KBBF впервые были получены в СССР в 1968 г в системе KBF_4 - BeO (Бацанова и др., 1968), а доступны для исследований и широкого применения стали спустя четверть века. Это соединение кристаллизуется в тригональной сингонии с пространственной группой $R32$. Структура KBBF отвечает всем требованиям предъявляемой теорией анионных групп к кристаллам боратов. Это компланарное расположение $[VO_3]^{3-}$ треугольников, а все кислороды треугольников являются мостиковыми. В структуре KBBF главными структурными элементами являются $[VO_3]^{3-}$ треугольники и BeO_3F тетраэдры. Следующий слой сформирован слоями K^+ , соединяющимися ионной связью с атомами F^- из предыдущего слоя. Такое строение вещества обуславливает слабое взаимодействие между слоями и наличие совершенной спайности у кристаллов (Рис. 9.).

Но, несмотря на этот недостаток, кристаллы обладают перспективными свойствами для применения в нелинейной оптике (Mei et al., 1995). К таким свойствам относятся высокий показатель преломления, широкий диапазон прозрачности от 147 до 3100 нм (для KBBF) (Рис. 8.). Эти свойства позволяют кристаллам KBBF оставаться рекордсменом в получении УФ излучения

посредством генерации 4 гармоники от лазера 350 нм (164 нм), что достигается за счет высокого показателя преломления.

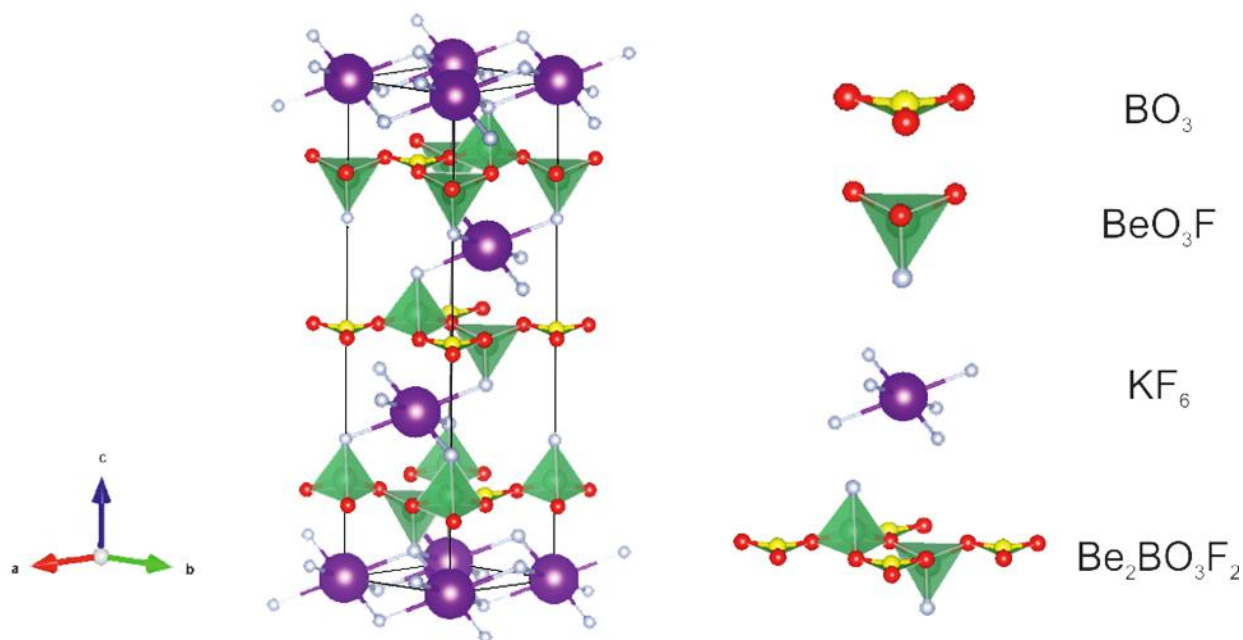


Рис. 9. Проекция структуры кристалла $\text{KBe}_2\text{VO}_3\text{F}_2$ вдоль оси c . Бор в треугольной координации показан желтым цветом, бериллий в тетраэдрической показан зеленым. Атомы кислорода, фтора и лития показаны красным, белым и фиолетовым цветом, соответственно. Проекция построена по данным работы (Mei et al., 1995).

Похожими свойствами обладают и остальные представители этого семейства, но с увеличением радиуса щелочного катиона происходит сдвиг УФ края диапазона прозрачности в более длинноволновую область. Таким образом, $\text{RbBe}_2\text{VO}_3\text{F}_2$ (RBBF) характеризуется диапазоном прозрачности от 160 до 3550 нм.

Основными недостатками кристаллов данного семейства является инконгруэнтное плавление, поэтому эти кристаллы выращивают, как правило, из высокотемпературных растворов-расплавов, или гидротермальным методом. В первом случае, в качестве растворителя используют систему $\text{MF}-\text{V}_2\text{O}_3-\text{BeF}_2 \cdot 3\text{BeO}$, где $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$. Выращивание гидротермальным методом производят при $T=360^\circ\text{C}$ и $P=100\text{ МПа}$, а в качестве минерализаторов используют KF и H_3BO_3 (Ye et al., 2006). Токсичность бериллия, совершенная спайность по $\{001\}$ и низкая твердость, около 2.5 по шкале Мооса, являются основными недостатками этих соединений. Все это затрудняет получение

кристаллов необходимых размеров, а также, изготовление и полировку элементов из них.

В последующие годы рядом изо- и гетеровалентных замещений атомов в соединении KBVF были получены следующие соединения: $\text{M}_2\text{Ve}_2\text{B}_2\text{O}_7$ (M- Sr, Ba) (Chen et al., 1995b, Qi et al., 2001), $\text{MAI}_2\text{B}_2\text{O}_7$ (M- Ca, Ba, Sr) (Ye et al., 1998), $\text{M}_2\text{X}_2\text{B}_2\text{O}_7$ (M- Na, K, Rb, Cs, X- Al, Ga, Fe) (Ye et al., 1997, Vazarov et al., 2011). В данных соединениях получилось решить проблемы со спайностью и токсичным бериллием, но появилась проблема с поглощением в УФ области. Например, для KABO ($\text{K}_2\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$) существует проблема чистоты реактивов, связанная с входением неконтролируемой примеси железа в позиции алюминия, что дает пики поглощения, характерные для $\text{K}_2\text{Fe}_2\text{B}_2\text{O}_7$. Так, только извлеченные из ростовой установки кристаллы KABO имеют широкий диапазон прозрачности от 3600 нм до 180 нм, но со временем появляются пики поглощения в УФ области спектра (Liu et al., 2009). Такие пики поглощения отрицательно сказываются на возможности генерации четвертой (266 нм) и пятой (212 нм) гармоник от распространенного 1 мкм лазера.

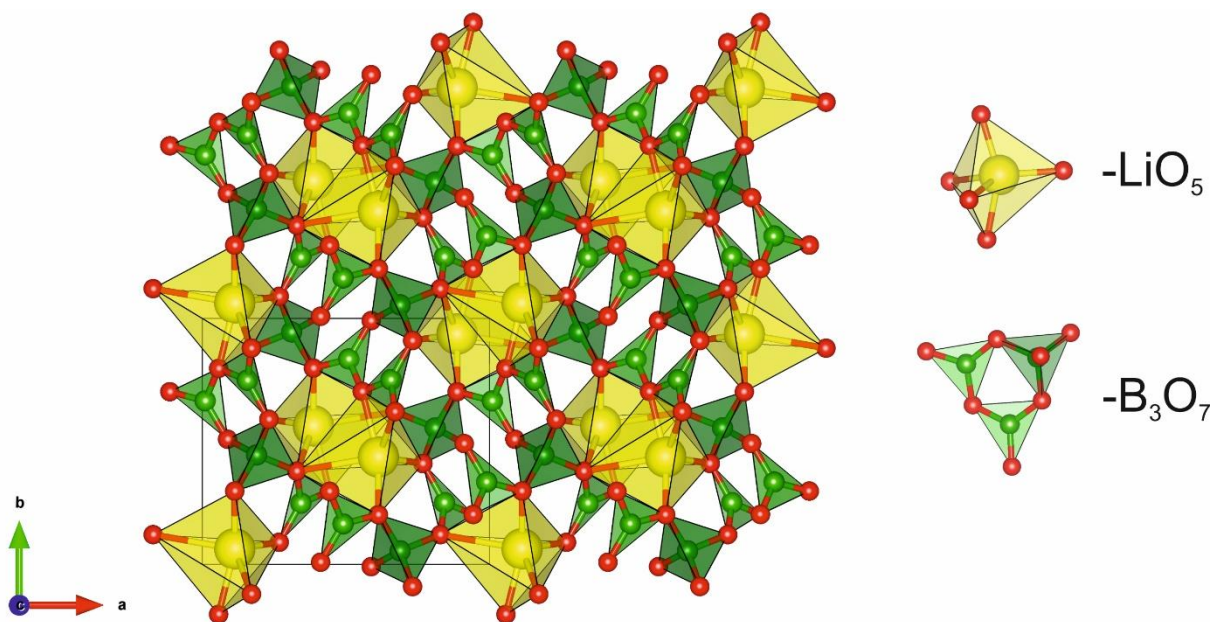


Рис. 10. Проекция структуры кристалла LBO (LiB_3O_5) перпендикулярно оси c . Трехмерный каркас соединения сложен группой $[\text{B}_3\text{O}_7]^{5-}$. Бор в треугольной и тетраэдрической координации показан светло-зеленым и темно-зеленым цветом. Атомы кислорода показаны красным, а полиэдры лития - желтым цветом. Проекция построена по данным работы (Le Henaff et al., 1997).

Более широко используемыми являются кристаллы β - BaV_2O_4 (ВВО) и LiB_3O_5 (LBO).

LiB_3O_5 (LBO) является одним из распространённых кристаллов для генерации второй и третьей гармоники от Nd: YAG лазера, а также он используется в оптических усилителях и осцилляторах. Соединение кристаллизуется в пространственной группе $Pna2_1$ с параметрами элементарной ячейки $a = 8.4473(7) \text{ \AA}$, $b = 7.3788(6) \text{ \AA}$, $c = 5.1359(5) \text{ \AA}$, $Z = 2$ (König et al., 1978). Каркас этого соединения сложен $[\text{B}_3\text{O}_7]^{5-}$ группами, являющимися, согласно теории анионных групп, одной из наиболее перспективных для продвижения в область глубокого УФ (Рис. 10.). Диапазон прозрачности LBO от 158 до 2600 нм, при этом излучение получено только до 277 нм вследствие небольшой величины двулучепреломления (Chen et al., 1989). Стоит отметить, что небольшая величина двулучепреломления ($\Delta n \approx 0.045$) связана с некомпланарностью групп $[\text{B}_3\text{O}_7]^{5-}$.

BaV_2O_4 характеризуется двумя модификациями - высокотемпературной centrosymmetric и низкотемпературной noncentrosymmetric. Фазовый переход между этими модификациями происходит при температуре 925°C , причем является сильно заторможенным. Поэтому выращивание β - BaV_2O_4 (ВВО) может осуществляться как из раствор-расплава, так и из расплава методом Чохральского. ВВО на сегодняшний день является важнейшим кристаллом для получения четвертой и пятой гармоники YAG:Nd лазера. Кристалл характеризуется широким диапазоном прозрачности от 185 до 3300 нм. Теория анионных групп связывает его с π - орбиталями $[\text{B}_3\text{O}_6]^{3-}$ групп. Из-за высокого двулучепреломления край диапазона генерации излучения составляет 204,8 нм (Chen et al., 1985). Низкотемпературная модификация кристаллизуется в пространственной группе $R3c$, что отвечает планальному виду симметрии тригональной сингонии, параметры элементарной ячейки: $a = 12.519 \text{ \AA}$, $c = 12.723 \text{ \AA}$, $Z = 18$ (Рис. 11.).

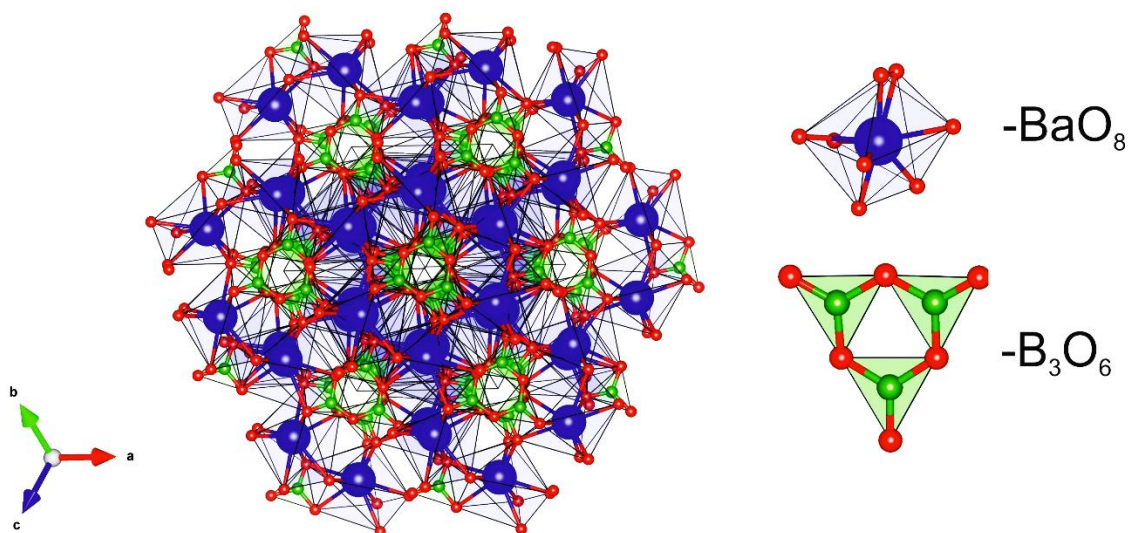


Рис. 11. Проекция кристаллической структуры β - BaV_2O_4 построены по данным работ (Ito et al., 1990). Синим и красным цветом показаны полиэдры бария и атомы кислорода, соответственно, зеленым цветом показаны $[\text{VO}_3]^{3-}$ треугольники.

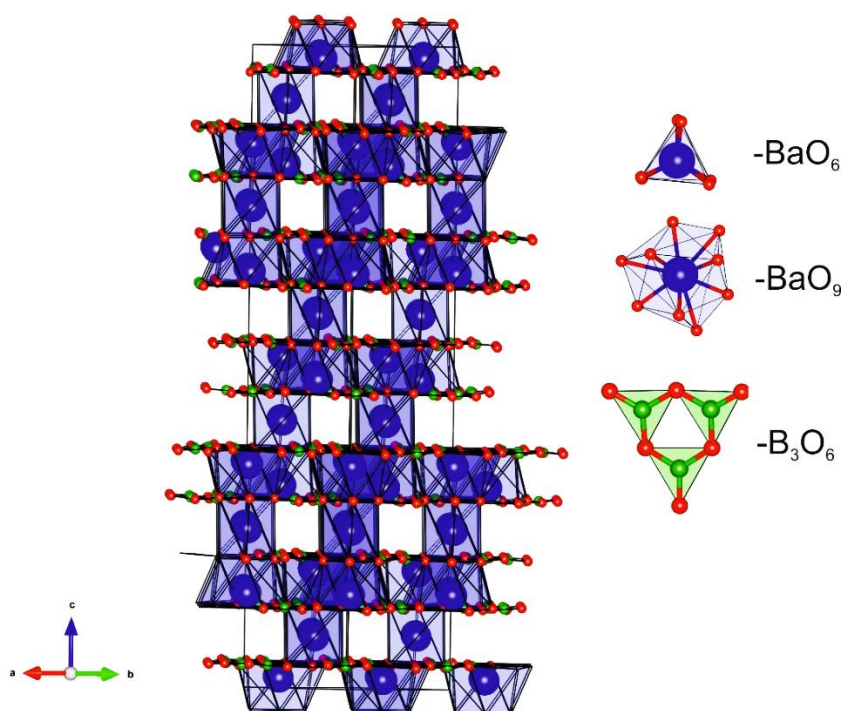


Рис. 12. Проекция кристаллической структуры α - BaV_2O_4 построены по данным работ (Mighell et al., 1966). Синим и красным цветом показаны полиэдры бария и атомы кислорода, соответственно, зеленым цветом показаны $[\text{VO}_3]^{3-}$ треугольники.

Кристаллическая структура α - BaV_2O_4 (структурная формула α - $\text{Ba}_2(\text{B}_4\text{O}_8)$) расшифрована (Mighell et al., 1966) и изображена на Рис. 12. Фаза характеризуется пространственной группой $R\bar{3}c$, параметры элементарной

ячейки, $a = 7.235(1) \text{ \AA}$, $c = 39.192(4) \text{ \AA}$, $Z = 18$. Барий в данной структуре имеет две координации: девяти координированный Ba(1) (среднее расстояние Ba-O 2,83) и Ba(2), расположенного в искаженном октаэдре (Ba-O = 2.68).

Можно заключить, что бораты хорошо зарекомендовали себя в качестве нелинейно оптических кристаллов и широко используются в настоящее время для генерации 2, 3, 4 и даже 5 гармоник от распространенных ИК лазеров. На сегодняшний день наиболее перспективными боратами являются борат бария $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ и борат лития LiB_3O_5 . Эти соединения характеризуются большими значениями нелинейных коэффициентов и диапазона прозрачности, что привело к их широкому использованию в нелинейной оптике для получения УФ излучения.

1.7. Центросимметричные бораты как материалы для люминофоров

Люминесценция, как физическое явление уже давно и широко известно, благодаря ее многочисленным и важным техническим применениям, таким как свечение различного рода экранов, люминесцентных ламп и т.д. Способностью люминесцировать обладают не только кристаллы неорганических соединений, но и жидкости, газы и органические соединения. Из неорганических веществ особый интерес представляют кристаллические вещества, содержащие примеси-активаторы (ионы служащие центрами свечения). Как правило, такие вещества готовятся в виде порошков, но могут быть синтезированы в виде пленок и кристаллов.

В зависимости от способа возбуждения люминесценции различают:

- 1) Фотолюминесценцию
- 2) Рентгенолюминесценцию
- 3) Катодолюминесценцию
- 4) Электролюминесценцию
- 5) Радиолюминесценцию

В рамках данной диссертации будет рассматриваться только фотолюминесценция. Основными характеристиками фотолюминофоров являются: выход люминесценции, время свечения, чистота света и др.

$$\Phi_q = \frac{N_e}{N_a}$$

Где (Φ_q) - квантовый выход люминесценции, (N_e) - общее число высвобожденных квантов, (N_a) - общее число поглощенных квантов.

$$\Phi_e = \frac{E_e}{E_a}$$

Где (Φ_e) - энергетический выход люминесценции, (E_e) - общее число высвобожденной энергии, (E_a) - общее число поглощенной энергии.

Как правило, спектр люминесценции состоит из узких линий, энергетическое положение которых соответствует переходу электронов с различных возбужденных уровней на основной. С другой стороны, спектр люминесценции может содержать несколько широких полос, каждая из которых может соответствовать либо определенному центру свечения, либо одному центру, электронные переходы в котором идут с возбужденных уровней разной мультиплетности. Стоит отметить, что спектр люминесценции кристалла зависит от энергии возбуждения, при разной энергии возбуждения могут наблюдаться полосы различной интенсивности. Кроме того, положение полос спектр люминесценции зависит как от температуры кристалла, так и от самой матрицы, в разных кристаллах может быть разный спектр. Выбор оптимальной матрицы позволяет управлять относительной интенсивностью и даже настраивать интенсивность полос излучения для нужных применений. Например, более длительное время жизни ионов РЗЭ будет характерно для более симметричных позиций (оксидные стекла), тогда как более короткое время жизни связано с низко симметричными позициями (фториды). Одной из главных проблем для большинства матриц, особенно для оксидов РЗЭ, на сегодняшний день остается развитие эффекта концентрационного тушения,

которое определяется концентрациями атомов РЗЭ и расстоянием между ними.

Спектры возбуждения люминесценции показывают, фотонами какой энергии наиболее эффективно возбуждается полоса спектра люминесценции. Для примесных центров в кристаллической решетке спектр возбуждения люминесценции содержит полосы в области прозрачности кристалла. Тогда как спектры возбуждения люминесценции самой матрицы лежат в области длинноволнового края поглощения и возбуждаются энергиями больше ширины запрещённой зоны.

Явление концентрационного тушения связано со взаимогашением соседних центров в составе люминофора и зависит от расстояния между ними. Как правило, при концентрациях таких центров ниже предельной (C_0), явление не наблюдается. Зависимость выхода люминесценции от концентрации центров люминесценции можно выразить через следующее уравнение:

$$\Phi_k = \Phi_0 e^{-k(c-c_0)}$$

Где Φ_0 -выход люминесценции при бесконечном разбавлении; $\Phi_k = \text{const}$
 $C < C_0$

Одним из перспективных классов матриц для люминофоров являются бораты, которые имеют высокую химическую стабильность, термическую и радиационную стойкость, широкую область прозрачности, высокий порог лазерного разрушения. Кроме того, бораты обладают широким разнообразием химического состава и кристаллических структур, 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.).

Класс простых редкоземельных боратов активно исследуется в течение последних десятилетий в качестве люминофоров. Простые редкоземельные бораты представлены большой группой ортоборатов типа RBO_3 , изоструктурных кальциту, арагониту и фатериту. Ортобораты RBO_3 , имеющие в составе Ce^{3+} , Pr^{3+} , Tb^{3+} или Eu^{3+} представляют собой перспективные материалы для сцинтилляторов и люминофоров (Reidel et al., 1970; Giesber et

al., 2003; Tukić et al., 2005), а содержащие Nd^{3+} и Yb^{3+} , могут использоваться как лазерные среды. Но использование больших концентраций лантаноидов в составе данных ортоборатов представляется невозможным ввиду развития эффекта концентрационного тушения (Pan et al., 2015). Это явление связано со взаимодействием активных атомов друг с другом и напрямую зависит от расстояния между ними, которое для ортоборатов не превышает 4Å .

Очевидный способ уменьшения эффекта – увеличение расстояние между центрами, что можно достичь путем добавления атомов в элементарную ячейку, например, щелочных ($\text{Na}_3\text{R}(\text{BO}_3)_2$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}$) (Zhang et al., 2002), $\text{Li}_6\text{RB}_3\text{O}_9$ (Lou et al., 2008), $\text{Na}_2\text{R}_2\text{B}_2\text{O}_7$ (Wen et al., 2013) и др.) и щелочноземельных ($\text{Ba}_3\text{R}(\text{BO}_3)_3$ (Yan et al., 1987), $\text{Sr}_3\text{R}_2\text{B}_4\text{O}_{10}$ (Maćzka et al., 2008) и др.) металлов. Для примера будут рассмотрены структуры и свойства $\text{Na}_3\text{R}(\text{BO}_3)_2$, $\text{Ba}_3\text{R}(\text{BO}_3)_3$.

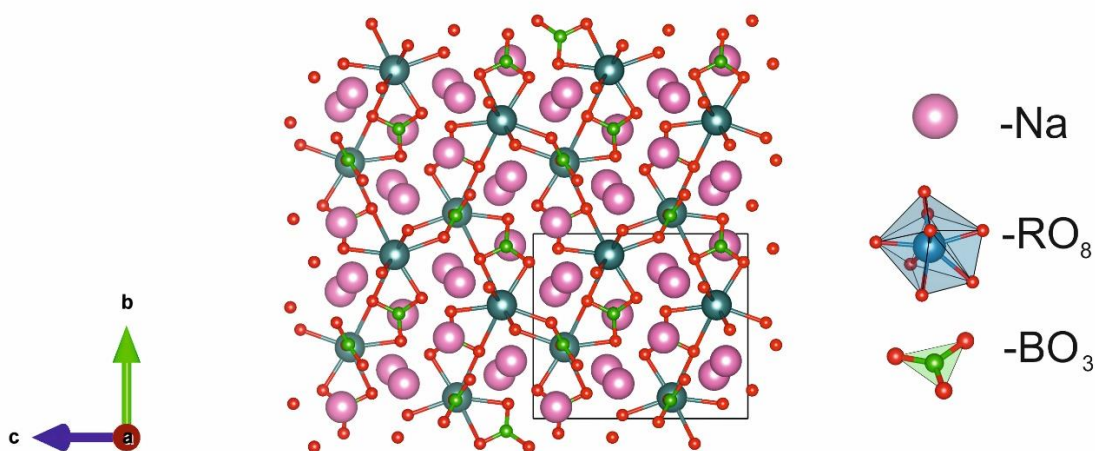


Рис. 13. Проекция кристаллической структуры $\text{Na}_3\text{R}(\text{BO}_3)_2$ построена по данным работ (Zhang et al., 2002). Розовым, серым и красным цветом показаны полиэдры натрия, РЗЭ и атомы кислорода, соответственно, зеленым цветом показаны $[\text{BO}_3]^{3-}$ треугольники.

Соединения семейства $\text{Na}_3\text{R}(\text{BO}_3)_2$ кристаллизуются в пространственной группе $C2/c$. Структура $\text{Na}_3\text{R}(\text{BO}_3)_2$ сформирована $[\text{BO}_3]^{3-}$ -треугольниками, которые соединяют между собой полиэдры иттрия и натрия. Атом иттрия имеет семерную координацию, где 6 атомов кислорода находятся на

одинаковом расстоянии, а один располагается ближе, тогда как атомы натрия координированы семью, шестью и четырьмя атомами кислорода (Рис. 13.).

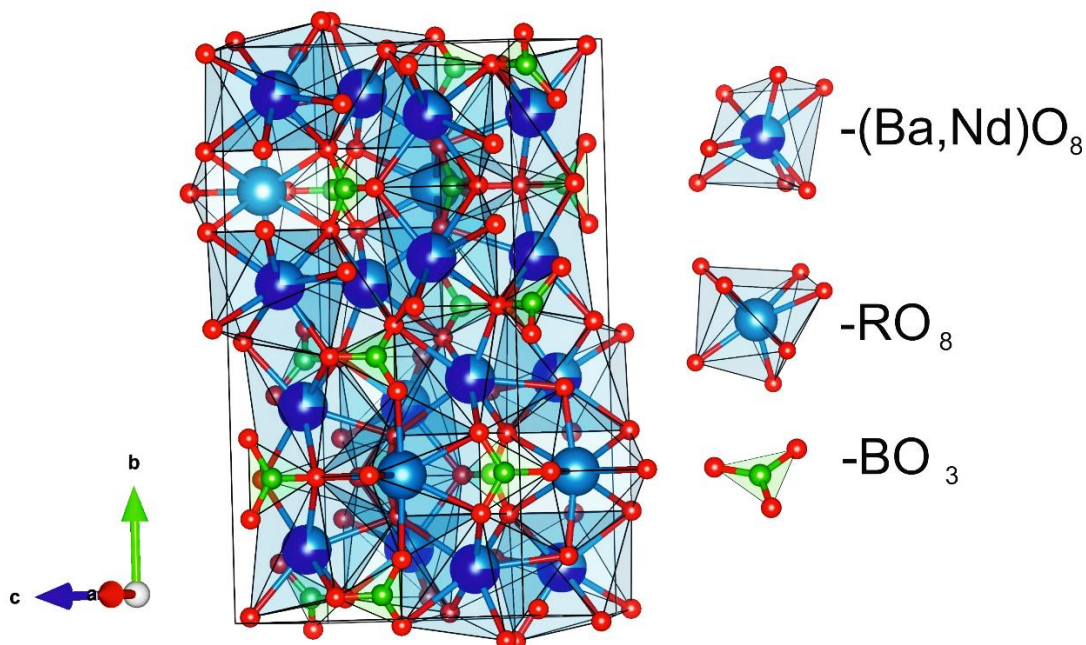


Рис. 14. Проекция кристаллической структуры $\text{Ba}_3\text{R}_2(\text{VO}_3)_4$ построена по данным работ (Zhang et al., 2002). Синим, голубым и красным цветом показаны полиэдры бария, РЗЭ и атомы кислорода, соответственно, зеленым цветом показаны $[\text{VO}_3]^{3-}$ треугольники.

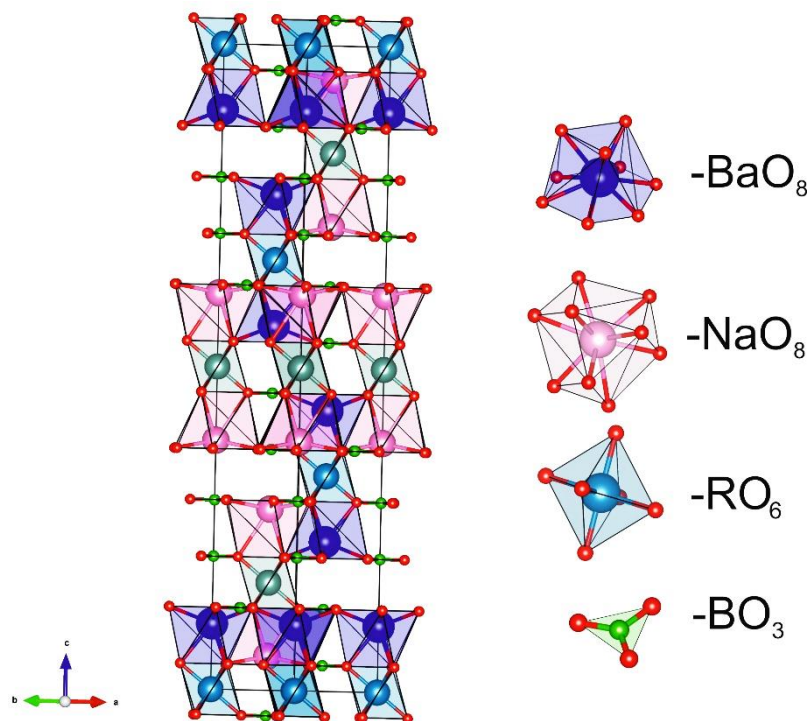


Рис. 15. Проекция кристаллической структуры $\text{NaBaSc}(\text{VO}_3)_2$ и $\text{NaBaY}(\text{VO}_3)_2$ построена по данным работ (Seryotkin et al., 2010). Синим, розовым, голубым и красным цветом показаны полиэдры бария, натрия, РЗЭ и атомы кислорода, соответственно, зеленым цветом показаны $[\text{VO}_3]^{3-}$ треугольники.

Семейство $\text{Ba}_3\text{R}_2(\text{BO}_3)_4$ кристаллизуется в пространственной группе $Pbca$. Основу структуры формируют $[\text{BO}_3]^{3-}$ -треугольники, $(\text{Nd}, \text{Ba})\text{O}_8$ и NdO_8 полиэдры. Изолированные $[\text{BO}_3]^{3-}$ -треугольники являются мостиковыми между полиэдрами неодима и бария (Рис. 14.).

Путем замещения между атомами Ва и Na в соединениях $\text{Na}_3\text{R}(\text{BO}_3)_2$, $\text{Ba}_3\text{R}(\text{BO}_3)_3$ были открыты соединения $\text{NaBaSc}(\text{BO}_3)_2$ и $\text{NaBaY}(\text{BO}_3)_2$ (Seryotkin et al., 2010), а путем частичной или полной замены катионной части было получено большое количество люминофоров (Geng et al., 2018; Kononova et al., 2016). Полученные соединения кристаллизуются в пространственной группе $R\bar{3}$. Структура образована $[\text{BO}_3]^{3-}$ -треугольниками, расположенных слоями. Большие катионы Ba^{2+} и Na^+ находятся вблизи слоя боратных группировок, тогда как катионы Sc^{3+} или Y^{3+} между слоями координированные 6 атомами кислорода (Рис. 15.). Расстояние между атомами РЗЭ составляет $\sim 5.3\text{\AA}$

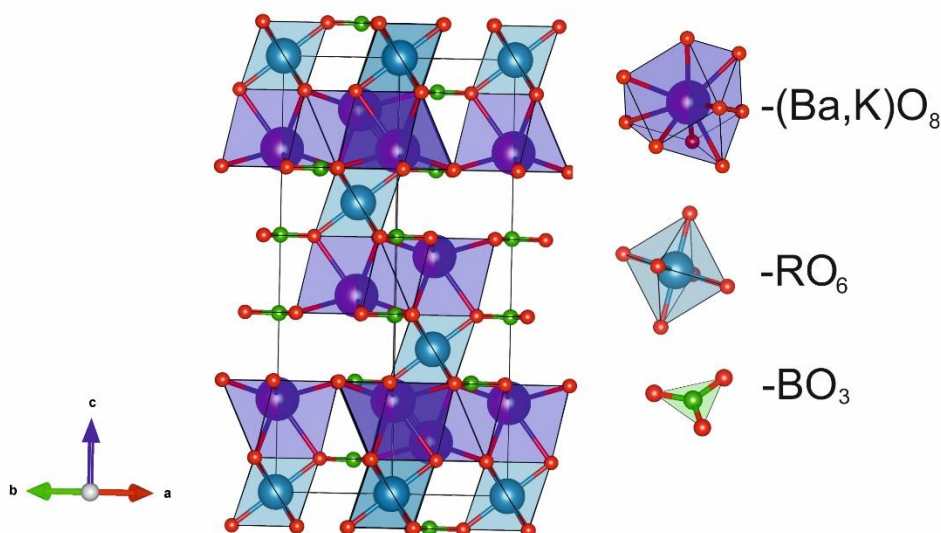


Рис. 16. Проекция кристаллической структуры $\text{KBaR}(\text{BO}_3)_2$ построена по данным работ (Shevchenko et al., 2017). Красным, синим и фиолетовым цветом показаны атомы кислорода и полиэдры бария/калия, соответственно. Серым и зеленым цветом показаны RO_6 -октаэдры и $[\text{BO}_3]^{3-}$ -треугольники.

Открытие трехкатионных боратов составов $\text{NaBaSc}(\text{BO}_3)_2$ и $\text{NaBaY}(\text{BO}_3)_2$ положило начало большому количеству работ по изоморфным замещениям $\text{Na} \rightarrow \text{Li}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$; $\text{Ba} \rightarrow \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Mg}$; $\text{Y} \rightarrow \text{PЗЭ}$ в различных комбинациях. Таким образом, в последующих работах различных коллективов были открыты

соединения $\text{KBaR}(\text{BO}_3)_2$ (Shevchenko et al., 2017), $\text{KSrY}(\text{BO}_3)_2$ (Kokh et al., 2017), $\text{LiBaTb}_2(\text{BO}_3)_2$ (Chen et al., 2015), а также $\text{Sr}_2\text{ScLiB}_4\text{O}_{10}$ (Thompson et al., 1989).

На Рис. 16. показана структура соединения $\text{KBaY}(\text{BO}_3)_2$, которое кристаллизуется в тригональной сингонии с пространственной группой $R\bar{3}m$. Атомы Ba и K в данной структуре занимают общую разупорядоченную позицию, сформированную девятью атомами кислорода. Атомы редкоземельных элементов занимают позицию искаженного октаэдра и окружены $[\text{BO}_3]^{3-}$ -треугольниками. Структуру всех ортоборатов $\text{KBaR}(\text{BO}_3)_2$ можно описать как слоистую, состоящую из двух двумерных слоев $[\text{BO}_3]^{3-}$ -треугольников, формирующих октаэдрические позиции для атомов РЗЭ расстояние между которыми составляет $\sim 5.5\text{\AA}$. В свою очередь, такие слои соединяются между собой двумя субслоями, сформированных разупорядоченной позицией атомов Ba и K. В ряде более поздних работ (Sanders et al., 2017; Shevchenko et al., 2017) было показано существование соединений для всего ряда редкоземельных элементов и изучены люминесцентные характеристики для ряда $\text{KBaR}(\text{BO}_3)_2$.

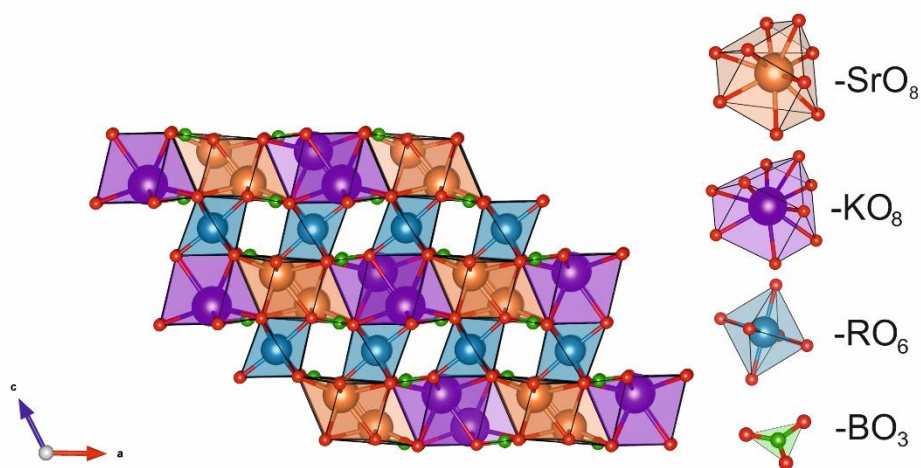


Рис. 17. Проекция кристаллической структуры $\text{KSrY}(\text{BO}_3)_2$ построена по данным работ (Kokh et al., 2017). Красным, оранжевым и фиолетовым цветом показаны атомы кислорода, стронция и калия, соответственно. Серым и зеленым цветом показаны RO_6 октаэдры и $[\text{BO}_3]^{3-}$ треугольники.

Структура $\text{KSrY}(\text{BO}_3)_2$ представлена на Рис. 17. Соединение также, как и $\text{KBaY}(\text{BO}_3)_2$, относится к семейству слоистых ортоборатов и кристаллизуется в моноклинной сингонии с пространственной группой $C2/c$. Плоские анионные группы $[\text{BO}_3]^{3-}$ образуют гофрированные слои, расположенные вдоль направления $[010]$. Октаэдры РЗЭ, объединённые в пакеты, располагаются между слоями. А крупные катионы K^+ и Sr^{2+} находятся в межпакетном промежутке вблизи боратных слоев и смещены к одному из них.

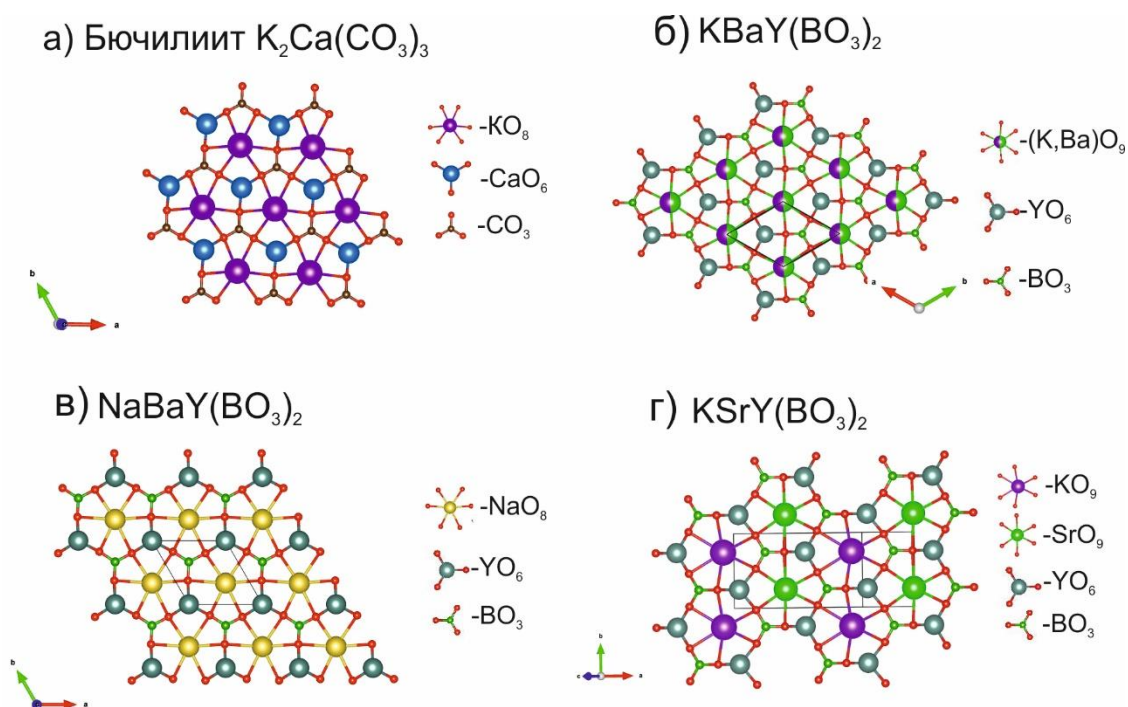


Рис. 18. Заполнение сеток RO_3 (CaO_3) в двухслойных пакетах а) бючилиит, б) $\text{KBaSc}(\text{BO}_3)_2$, в) $\text{NaBaY}(\text{BO}_3)_2$ (проекция вдоль оси c) и г) $\text{KSrY}(\text{BO}_3)_2$ (проекция на плоскость (110))

Структуры $\text{NaBaSc}(\text{BO}_3)_2$, $\text{NaBaY}(\text{BO}_3)_2$, $\text{KBaY}(\text{BO}_3)_2$ и $\text{KSrY}(\text{BO}_3)_2$ изотипны бючилииту и относятся к плотнейшим упаковкам, состоящим из RO_3 слоев, где R – РЗЭ. Рассмотрим особенности кристаллохимии для ряда этих соединений. Основу таких RO_3 слоев составляют плоские $[\text{BO}_3]^{3-}$ -группы, занимающие одну из двух позиций. Слои между собой соединяются восьми координированным катионом щелочного или щелочноземельного металла (M). Каждое $[\text{R}(\text{BO}_3)]$ кольцо формирует одну позицию M катиона. Это приводит к формированию двухслойных пакетов $\{[\text{R}(\text{BO}_3)]-\text{M}-[\text{R}(\text{BO}_3)]\}$, которые удерживаются вместе благодаря слегка смещённым катионам M^{2+} .

Все катионы расположены на тройной оси с последовательностью R1–(M)–B2–B1–(M)–R2–(M)–B1–B2–(M)–R1. Можно заключить, что особенности распределения M- катионов в структуре определяют симметрию соединений (Рис. 18.).

Стоит отметить, что в ряду щелочных металлов кристаллохимия литиевых соединений значительно отличается от Na, К и более крупных катионов. Такая разница прежде всего связана с маленьким радиусом лития ($\text{Li}=0,59 \text{ \AA}$, $\text{Na}=1,02 \text{ \AA}$ и $\text{K}=1,46 \text{ \AA}$) и координационным числом ($\text{Li}=4$, $\text{Na}=6$, $\text{K}=8$). Таким образом, можно сделать вывод, что структуры с литием будут отличаться от соединений с другими щелочными металлами.

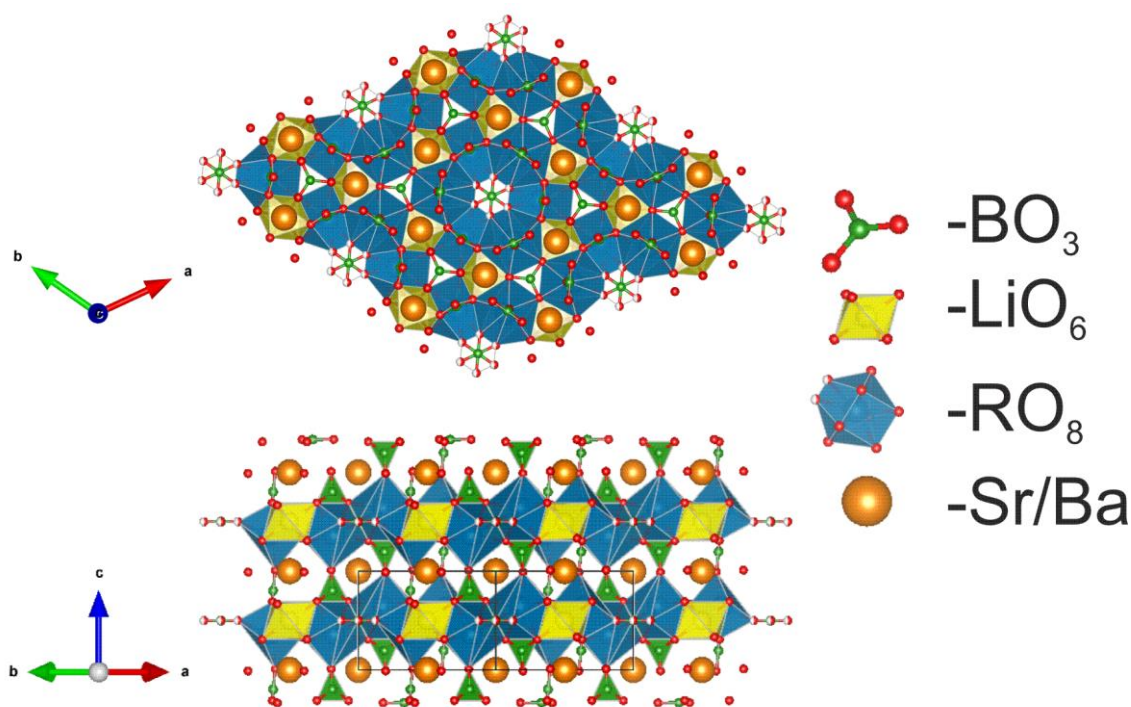


Рис. 19. Проекция кристаллической структуры $\text{LiMR}_2(\text{BO}_3)_3$ построена по данным работ (Chen et al., 2015). Красным и оранжевым цветом показаны атомы кислорода и стронция, соответственно. Синим, желтым и зеленым цветом показаны RO_6 , $[\text{LiO}_6]$ октаэдры и $[\text{BO}_3]^{3-}$ треугольники, соответственно.

Согласно Chen et al., 2015, существует семейство литий-бариевых редкоземельных боратов $\text{LiBaR}_2(\text{BO}_3)_3$ (где $\text{R} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm-Tm}$), которые кристаллизуются в пространственной группе $P3m1$. Эти кристаллы имеют слоистую структуру, где полиэдры RO_8 образуют гексагональный блок $[\text{R}_6\text{O}_{33}]$ вдоль c - оси. В слое $[\text{R}_6\text{O}_{33}]$ существует три вида окон. Два типа окон заселены

упорядоченными и неупорядоченными $[\text{BO}_3]^{3-}$ -треугольниками, соответственно. Тогда как третий тип окон заняты искаженными октаэдрами LiO_6 . Тогда как атомы Ва, расположенные в пустотах между этими многогранными слоями, окружены десятью атомами кислорода (Рис. 19.).

Более интересное соединение $\text{Sr}_2\text{ScLiB}_4\text{O}_{10}$, являющееся перспективной матрицей для люминофора, описано в (Thompson et al., 1989). $\text{Sr}_2\text{ScLiB}_4\text{O}_{10}$ кристаллизуется в пространственной группе $P2_1/n$, где структура может быть описана как слоистый тип с катионами, находящимися между слоями пироборатных групп $[\text{B}_2\text{O}_5]^{4-}$. Эти группы попарно чередуются вдоль $[\bar{1}01]$ и отличаются друг от друга углами В-О-В (Рис. 20.).

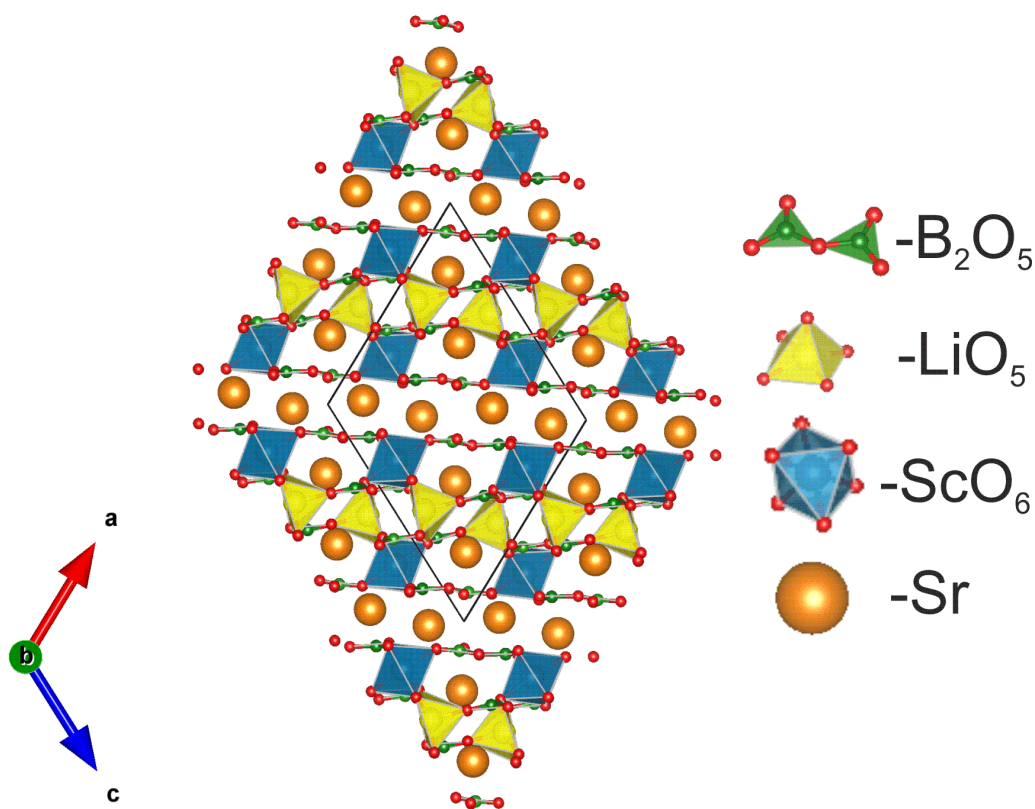


Рис. 20. Проекция кристаллической структуры $\text{LiSr}_2\text{ScB}_4\text{O}_{10}$ построена по данным работ (Thompson et al., 1989). Красным и оранжевым цветом показаны атомы кислорода и стронция, соответственно. Синим, желтым и зеленым цветом показаны RO_6 октаэдры, LiO_5 пирамиды и $[\text{B}_2\text{O}_5]^{4-}$ пирогруппы, соответственно.

В процессе выполнения данной кандидатской работы была опубликована статья о синтезе соединения $\text{Li}_3\text{Ba}_4\text{Sc}_3[\text{BO}_3]_4[\text{B}_2\text{O}_5]_2$ (Meng et al., 2019), которое является одной из тем данной диссертации (приоритет

открытия остается за более ранней работой Kuznetsov et al., 2019). Однако, большое расхождение структурных параметров с нашими результатами может свидетельствовать о том, что были получены данные другой стехиометрии или структурной модификации. Более подробное сравнение структур будет приведено в главе 4.3.

Существует большое количество соединений (LiBaVO_3 , NaBaVO_3 , KSrVO_3 , $\text{LiBa}_2\text{V}_5\text{O}_{10}$, $\text{LiBaV}_9\text{O}_{15}$ и др.), которые в чистом виде люминесцентных свойств не проявляют и их использование в качестве люминофоров сопряжено с разнообразным легированием (Li et al., 2018; Xu et al., 2017; Li et al., 2015). Согласно публикациям, редкоземельные катионы в данных соединениях не имеют собственной позиции, что значительно ограничивает диапазон их концентраций на уровне первых процентов.

Введение в структуру этих боратов переходных элементов (Cr, Mn, Cu 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.

1.8. Активные нелинейные кристаллы

Под активно-нелинейными кристаллами (АНК) понимают нелинейные кристаллы, в которых под воздействием накачки происходит лазерная генерация излучения определенной частоты, а за счет нелинейных свойств кристаллической матрицы осуществляется нелинейно-оптическое преобразование частоты этого излучения. Процесс одновременной реализации лазерной генерации и НЛО преобразования получил название «самопреобразования частоты». Осуществление процессов самопреобразования частоты привлекательно с точки зрения создания компактных твердотельных систем, генерирующих когерентное излучение в видимом и инфракрасном спектральных диапазонах, что может быть с успехом использовано в целом ряде приложений (лазерная печать, устройства

хранения и записи информации, медицина, оптическая связь и др.). Среди боратов существуют кристаллы, перспективные для использования в качестве активно-нелинейных сред. Наиболее известными являются YCOB ($\text{Ca}_4\text{YO}(\text{BO}_3)_3$), YAB ($\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$). Также, в последнее десятилетие на эту роль предложено большое количество новых соединений, содержащих щелочные и/или щелочноземельные металлы.

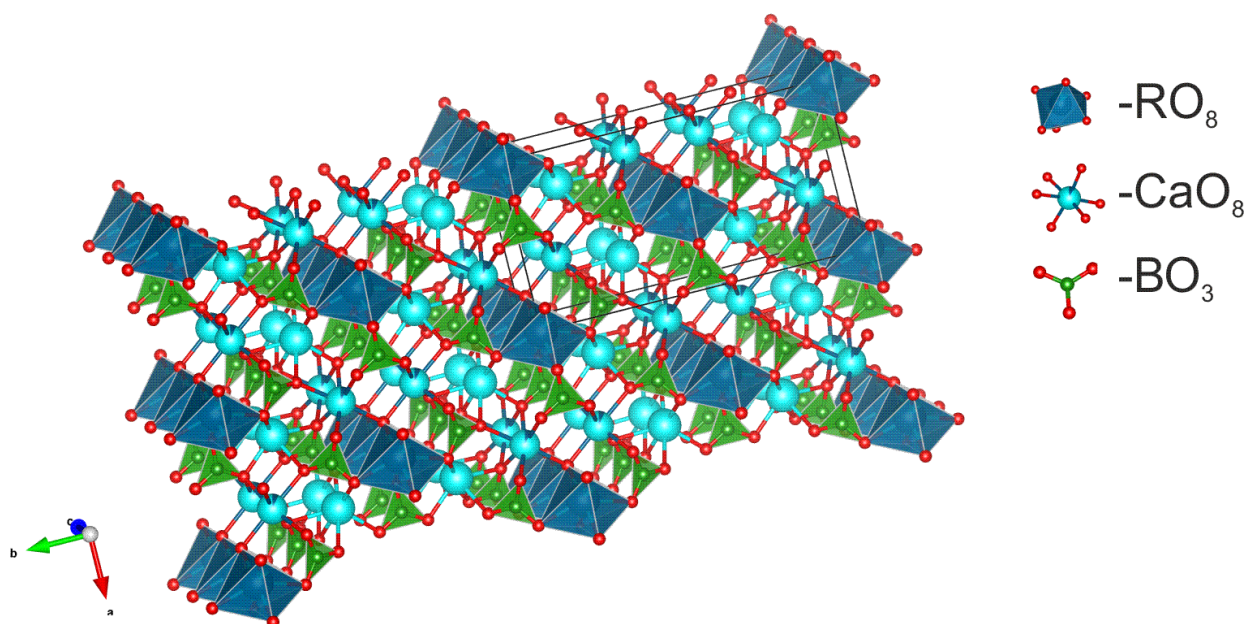


Рис. 21. Проекция кристаллической структуры $\text{Ca}_4\text{YO}(\text{BO}_3)_3$ построена по данным работ (Mougel et al., 1998). Голубым цветом показаны атомы кальция. Синим и голубым цветом показаны RO_6 и CaO_6 октаэдры. Зеленым показаны атомы бора.

Семейство кристаллов RCOB ($\text{Ca}_4\text{RO}(\text{BO}_3)_3$) кристаллизуется в моноклинной сингонии в пространственной группе Cm (Mougel et al., 1998). Единственным элементом симметрии для этой пространственной группы является плоскость зеркального отражения, перпендикулярная b . Ионы R^{3+} располагаются на этой плоскости и окружены шестью атомами кислорода, которые формируют искаженные октаэдры, попарно соединяющиеся между собой ребрами.

Многочисленные работы по допированию YCOB редкоземельными элементами показали перспективность использования данных кристаллов как люминофоров (Li et al., 2000; Hammons et al., 1998). В работах (Ye et al., 1999;

Hammons et al., 1998) была показана возможность реализации эффекта самоудвоения частоты на кристаллах YCOB, допированных Nd и Yb.

YAB ($YAl_3(BO_3)_4$) является перспективной матрицей для внедрения редкоземельных элементов для лазерной генерации, и обладает нецентросимметричной структурой ($R32$), что позволяет использовать его как нелинейно-оптический материал. Кристалл характеризуется широким диапазоном прозрачности от 160 до 2600 нм, что хорошо согласуется с теорией анионных групп.

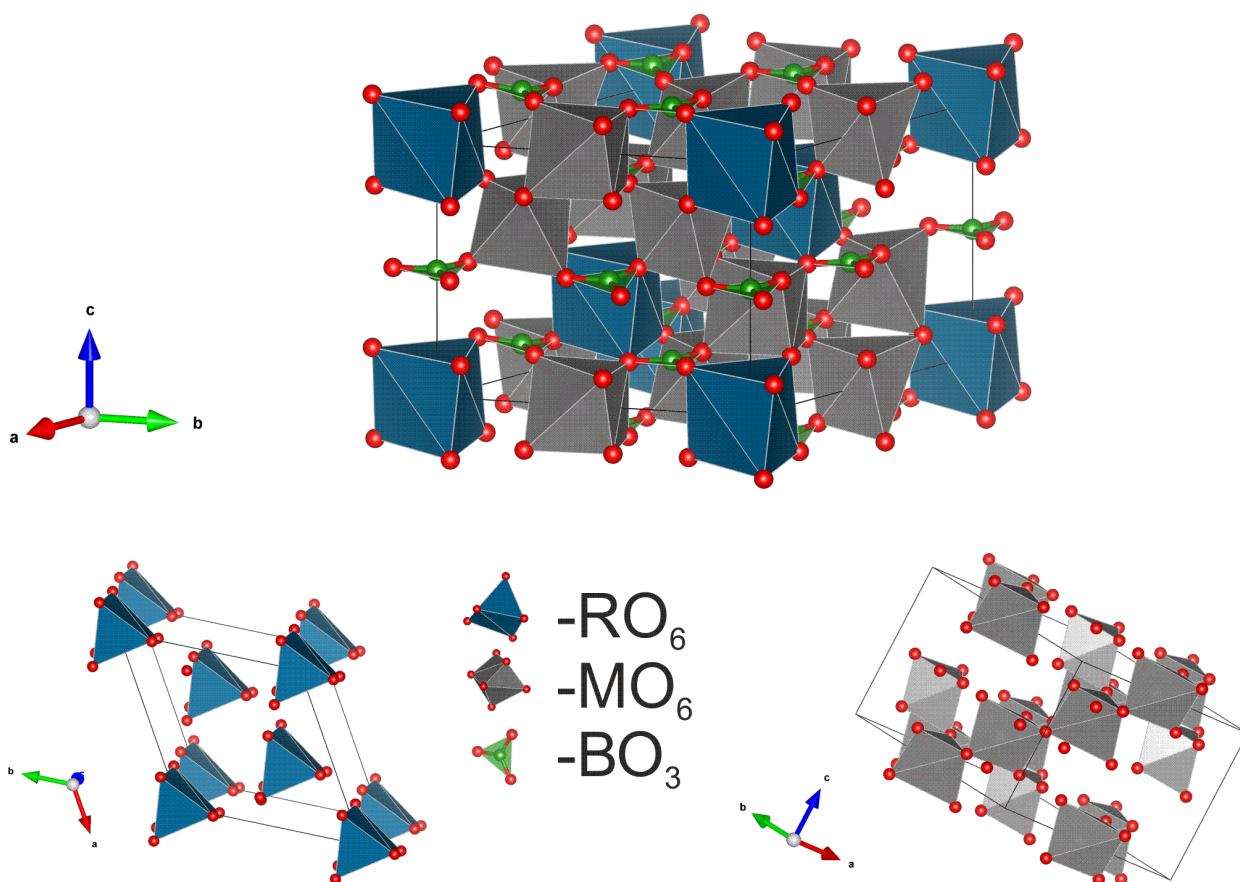


Рис. 22. Проекция кристаллической структуры $RM_3(BO_3)_4$ ($R32$) построена по данным работ (Mills et al., 1962). Красным цветом показаны атомы кислорода. Синим, серым и зеленым цветом показаны RO_6 тригональные призмы, MO_6 октаэдры и $[BO_3]^{3-}$ треугольники, соответственно.

В состав YAB входят изолированные $[BO_3]^{3-}$ группы, где все концевые атомы кислорода связаны (Leonyuk et al., 1974). Большинство боратов со структурным типом $RM_3(BO_3)_4$ ($R = Ln, Y$; $M = Al, Ga, Fe, Cr, Sc$) относятся к тригональной пространственной группе $R32$ (Mills et al., 1962). В структуре атомы R располагаются на оси L_3 (симметрия позиции 32) в искаженных

призмах из атомов кислорода (Рис. 22). Вдоль осей 3-го порядка искаженные тригональные призмы отделены чередующимися с ними вдоль этих же осей изолированными треугольниками бора ($B(1)O_3$). В других направлениях они разделяются октаэдрами MO_6 . Кислородное окружение призм RO_6 индивидуально для каждого иона R^{3+} (Рис. 22), что определяет высокие эффективности лазерных переходов в таких структурах (Klimin et al., 2005). Это означает, что такие кристаллы можно использовать в качестве высокоэффективной высококонцентрированной среды для миниатюрных лазеров средней мощности. Октаэдры катионов MO_6 сочленяются по ребрам и образуют закрученные цепочки, вытянутые параллельно оси c вдоль винтовой 3_1 (Рис. 22). Между цепочками октаэдров в треугольниках на двойных осях располагаются атомы $B(2)$, образующие «винтовую лестницу» вокруг другого сорта винтовых осей (3_2). Различные цепи связаны призмами RO_6 и треугольниками $B(2)O_3$, причем каждая из этих групп связывает три цепи октаэдров MO_6 между собой (Рис. 22) (Fausti et al., 2006).

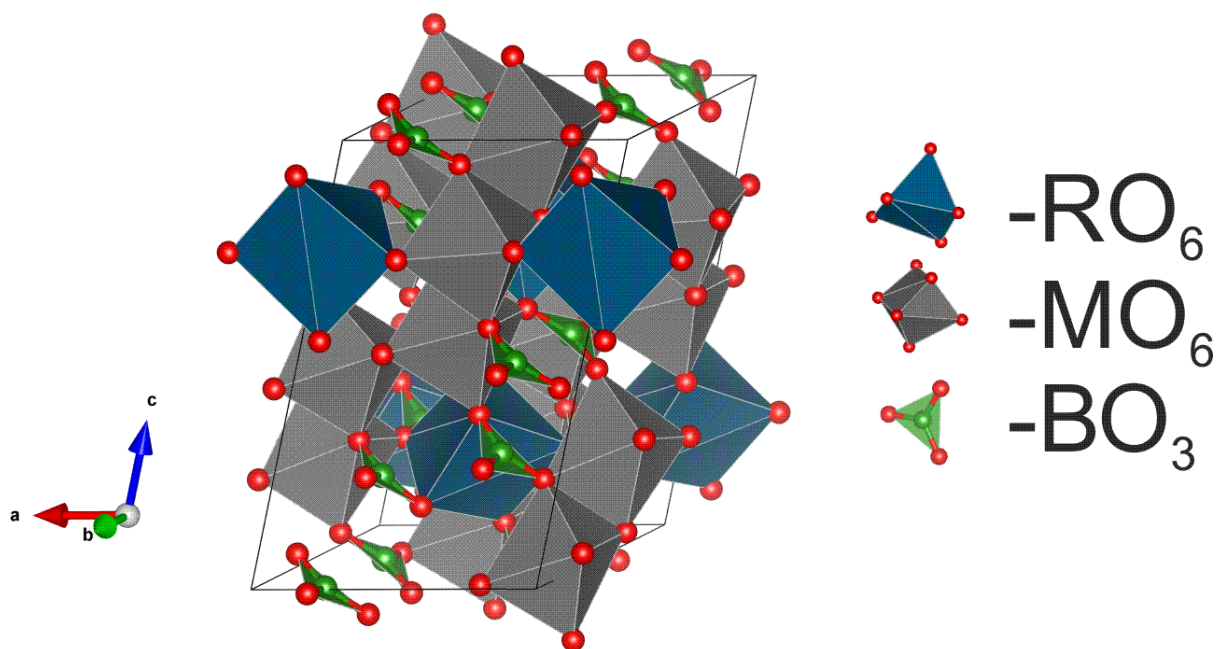


Рис. 23. Проекция кристаллической структуры $RM_3(BO_3)_4$ ($C2/c$) построена по данным работ (Белоконева и др., 1988). Красным цветом показаны атомы кислорода. Синим, серым и зеленым цветом показаны RO_6 тригональные призмы, MO_6 октаэдры и $[BO_3]^{3-}$ -треугольники, соответственно.

Помимо ромбоэдрической модификации, рассматриваемые двойные бораты могут кристаллизоваться еще в двух моноклинных модификациях.

Первая, с симметрией $C2/c$ известна для ряда боратов с редкоземельными элементами. Эта структура была впервые изучена для $RM_3(BO_3)_4$ ($R=Nd$; $M=Al$) (Рис. 23.) (Белоконева и др., 1988; Plachinda et al., 2008). В данной структуре полиэдры R представляют собой искаженные тригональные призмы, в которых верхнее основание слегка развернуто относительно нижнего. Атомы M в моноклинной модификации $NdAl_3(BO_3)_4$ как и в тригональной, находятся в октаэдрах, объединенных по ребрам и вытянутых в колонки вдоль диагонали ac . Оба сорта атомов бора расположены в изолированных треугольниках.

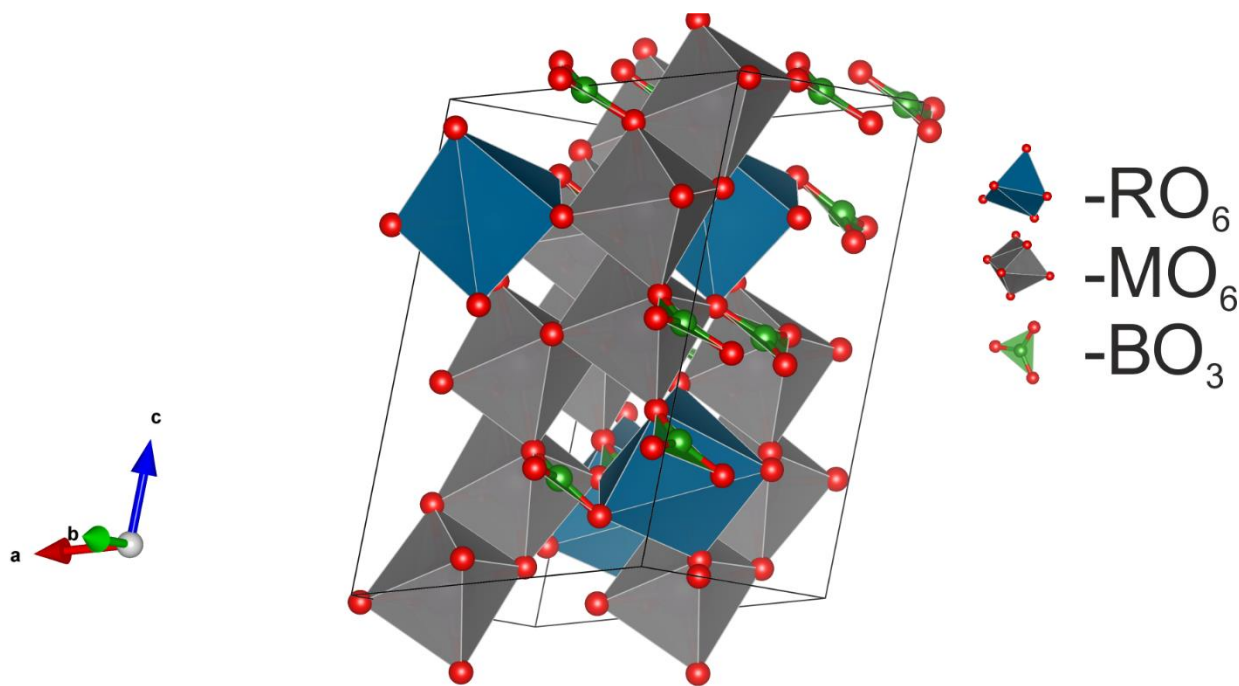


Рис. 24. Проекция кристаллической структуры $RM_3(BO_3)_4$ (Cc) построена по данным работ (Белоконева, 1983). Красным цветом показаны атомы кислорода. Синим, серым и зеленым цветом показаны RO_6 тригональные призмы, MO_6 октаэдры и $[BO_3]^{3-}$ треугольники, соответственно.

Вторая, моноклинная модификация с симметрией $C2$, известна лишь для двух соединений $GdAl_3(BO_3)_4$ и $EuAl_3(BO_3)_4$ (Рис. 24.) (Белоконева, 1983; Plachinda, 2008). Координации атомов в обеих моноклинных модификациях совпадают. Это RO_6 призмы, MO_6 октаэдры и $[BO_3]^{3-}$ треугольники. Но за счет небольшого смещения полиэдров, симметрия структуры $C2$ понижается.

Кристаллы ряда $RAI_3(BO_3)_4$ представляют интерес для лазерной техники. Для данных соединений с $R = Y, Tb - Lu$ устойчива только хантитовая модификация. Для более легких лантаноидов (от Pr до Gd) существуют несколько полиморфных модификаций. Было установлено, что соединения с ромбоэдрической структурой образуются при температурах 880-900°C, при более высоких температурах около 1040-1050°C кристаллизуются фазы с симметрией $C2/c$. Дальнейшее повышение температуры приводит к возникновению модификации с симметрией $C2$. По соединениям LaAl- и CeAl- боратов информации нет (Таблица 2). Все полученные кристаллы плавятся инконгруэнтно и поэтому выращиваются из раствора-расплава с использованием растворителя. Широкому распространению этих кристаллов помешали существенные трудности в их получении – инконгруэнтное плавление и ростовая полосчатость (Buchen et. al. 2018). Это предопределило дальнейшие активные исследования аналогов $RAI_3(BO_3)_3$.

Таблица 2. Симметрия фаз для $RAI_3(BO_3)_4$ где $R=(La-Lu)$.

Ln	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
Симметрия	-	-	$R32$ $C2/c$ $C2$	$R32$ $C2/c$ $C2$	$R32$ $C2/c$	$R32$ $C2/c$	$R32$ $C2/c$
Ln	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Симметрия	$R32$	$R32$	$R32$	$R32$	$R32$	$R32$	$R32$

По имеющимся данным соединения с формулой $RSc_3(BO_3)_4$ существуют только для $R=La-Tb$. Отправной точкой понимания структуры этих соединений служит $LaSc_3(BO_3)_4$ (LSB), где выделяют три структурных модификации: высокотемпературную моноклинную (1600-1200°C) с пространственной группой $C2/c$, среднетемпературную тригональную (1200-

1050°C) с пространственной группой $R32$ (структура хантита) и низкотемпературную моноклинную (ниже 1050°C) с пространственной группой Cc (He et al., 1999). Также, для соединений $NdSc_3(BO_3)_4$ и $Tb_{0,25}Sc_{0,75}BO_3$ характерны еще две структуры, которые можно описать на основе структуры хантита $R32$ – при разупорядочении позиций катионов $3+$ (изменение симметрии на $P321$) (Nd) и при полной замене призм RO_6 на октаэдры, аналогичные для Sc (изменение симметрии на $R\bar{3}$) (Tb). Подобные фазовые переходы характерны для Ce, Pr, Nd скандоборатов, а соединения с Sm, Gd кристаллизуются только в пространственной группе $R32$ (Durmanov et al., 2001) (Таблица 3). Стоит отметить, что для соединения $PrSc_3(BO_3)_4$ была открыта моноклинная модификация с пространственной группой $C2$.

Таблица 3. Симметрия фаз $RSc_3(BO_3)_4$, где $R=(La-Lu)$ (Durmanov et al., 2001)

Ln	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
Симметрия	$C2/c$, Cc , $R32$	$R32$ $C2/c$	$R32$ $C2$	$R32$ $P321$	$R32$	$R32$	$R32$
Ln	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Симметрия	$R\bar{3}$	Нет данных	Нет данных	Нет данных	Нет данных	Нет данных	Нет данных

Таким образом, известно о существовании как минимум 6 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 $LaSc_3(BO_3)_4$ при разных температурах, фазовые переходы из структуры $C2/c$ обнаружены не были.

Возможно, фазовые переходы для $RSc_3(BO_3)_4$ ($R=La-Nd$) могут быть связаны с несовершенством состава, т.е. с частичным замещением скандия или другого элемента в этой позиции редкоземельным элементом. Такое замещение описывается для некоторых соединений, например, $EuAl_3(BO_3)_4$ (Malashkevich et al., 2010), $NdSc_3(BO_3)_4$ (Rybakov et al., 1997; Kuz'micheva et al., 2018) и др. В (Dobretsova et al., 2017) отмечается, что для $SmCr_3(BO_3)_4$ существует зависимость структуры от состава шихты. Таким образом, непостоянство состава в $RM_3(BO_3)_4$ может приводить к уменьшению расстояния между R – атомами и, тем самым, увеличению вероятности взаимодействия между ними, что объясняет наблюдаемый эффект концентрационного тушения (Ostroumov et al., 1998). Однако, соединение с Tb хоть и не имеет фазового перехода, но кристаллизуется в другой пространственной группе $R\bar{3}$ (структура доломита). Таким образом можно предположить, что из-за близости ионных радиусов Sc и Tb-Lu соединения $RSc_3(BO_3)_4$ будут иметь структуру доломита ($R\bar{3}$).

Для кристаллов $LaSc_3(BO_3)_4$ при комнатной температуре устойчива нецентросимметричная структура Cc . Но допирование РЗЭ ведет к стабилизации структуры хантита во всем диапазоне температур. Рассмотрим примеры таких соединений.

$Y_xLa_ySc_z(BO_3)_4$ ($x+y+z=4$) (YLSB)

В работе (Ye et al., 2006) при допировании $LaSc_3(BO_3)_4$ LSB атомами Y было обнаружено новое семейство тройных твердых растворов $Y_xLa_ySc_z(BO_3)_4$ ($x+y+z=4$), кристаллизующихся в структуре хантита.

Для кристаллов YLSB методом теневых картин была обнаружена периодическая полосчатость, развитая в двух направлениях. По структурам травления был сделан вывод о том, что обнаруженные неоднородности вызваны микродвойникованием (Bourezzou et al., 2011). На таких дефектах

лазерный пучок испытывает дифракцию, что делает кристалл абсолютно не пригодным для оптических применений.

$\text{Lu}_x\text{La}_y\text{Sc}_z(\text{BO}_3)_4$ ($x+y+z=4$) (LLSB)

Кристалл $\text{Lu}_{0,66}\text{La}_{0,95}\text{Sc}_{2,39}(\text{BO}_3)_4$, принадлежащий к структурному типу хантита, был синтезирован путем добавления Lu в моноклинный LSB. Данный кристалл прозрачен в диапазоне от 190 нм до 5,8 мкм. Для получения объёмных кристаллов использовали растворитель $\text{Li}_6\text{B}_4\text{O}_9$ (Li et al., 2007).

Далее рассмотрим новые перспективные классы соединений со сложной структурой. В ряде работ (Cox et al., 1994; Zao et al., 2012; Zao et al., 2012) описаны кристаллы $\text{K}_3\text{YB}_6\text{O}_{12}$ и $\text{K}_6\text{Li}_3\text{Sc}_2\text{B}_{15}\text{O}_{30}$, кристаллизующиеся в тригональной нецентросимметричной структуре. Авторами отмечается широкая возможность изоморфизма для данных соединений.

Соединение $\text{K}_3\text{YB}_6\text{O}_{12}$ кристаллизуется в тригональной сингонии с пространственной группой $R\bar{3}2$. Структура данного соединения может быть охарактеризована как трехмерная сетка B_5O_{10} групп, соединяющих Y_3O_{12} столбец и пустоты вдоль b , состоящие из YO_6 октаэдров. $[\text{B}_5\text{O}_{10}]^{5-}$ -группы состоят из пяти кристаллографически независимых позиций атомов бора, которые имеют треугольную и тетраэдрическую координации. Располагающиеся на оси 3-го порядка короткие цепочки Y_3O_{12} сформированы тремя октаэдрами YO_6 , которые соединяются гранями. Между этими цепочками в позиции с координацией 6+6 располагается один из атомов калия, формируя цепочки К-У-У-У-К. Остальные атомы калия располагаются между колоннами в пустотах, образованных $[\text{B}_5\text{O}_{10}]^{5-}$ -группами (Рис.25). Поскольку атомы иттрия не имеют люминесцентных свойств, то частичное замещение атомов иттрия на редкоземельные атомы позволило получить соединения, которые могут быть использованы как люминофоры (Zhao et al., 2012; Atuchin et al., 2018; Atuchin et al., 2017; Zhao et al., 2017; Zhao et al., 2018). Также, в ряде работ (Yang et al., 2016; Han et al., 2019; Han et al., 2019;) описана возможность

использования соединения $K_3Yb_6O_{12}$, допированого Ce^{3+} , Sm^{3+} и Tb^{3+} в качестве люминофоров.

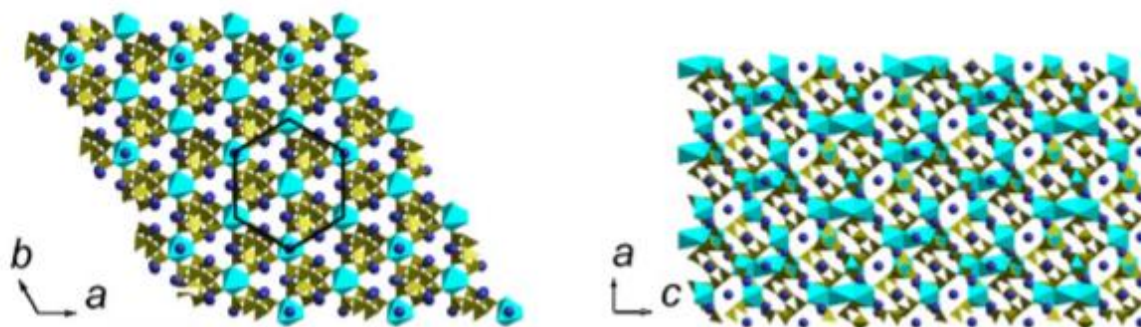


Рис. 25. Проекция кристаллической структуры $K_3Yb_6O_{12}$ построены по данным работ (Zao et al., 2012).

В (Zao et al., 2012) было описано соединение $K_6Li_3Sc_2B_{15}O_{30}$, которое имеет структуру сходную с $K_3Yb_6O_{12}$. Однако, добавление в структуру атомов лития привело к замене одного атома $3+$ на 3 атома Li^+ . Располагающиеся на оси 3-го порядка короткие столбцы сформированы двумя октаэдрами ScO_6 и LiO_6 , которые соединяются гранями. Между этими цепочками в позиции с координацией 3+3 располагается один из атомов лития, формируя цепочки $Li-Sc-Li-Sc-Li$. Остальные атомы калия располагаются между колоннами в пустотах, образованных $[B_5O_{10}]^{5-}$ -группами и имеют восьмерную координацию (Рис.26.).

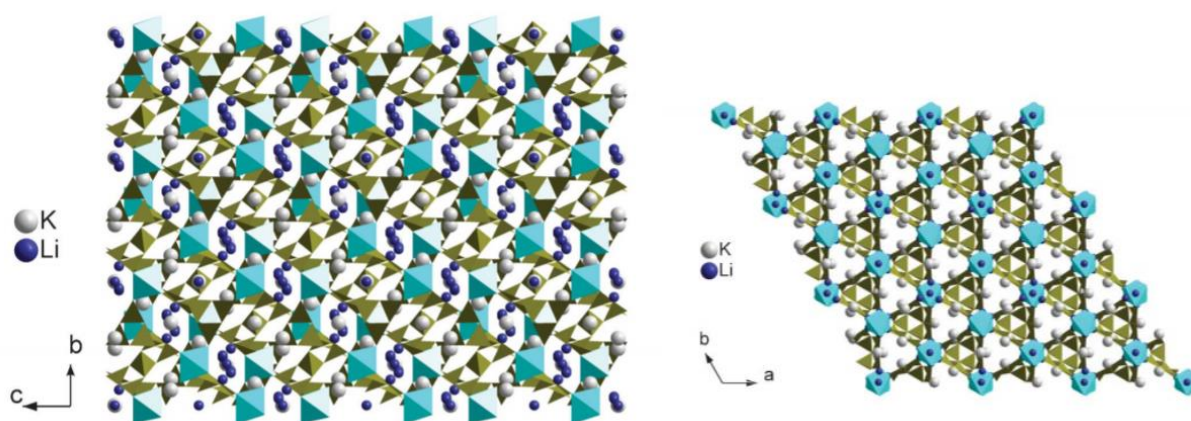


Рис. 26. Проекция кристаллической структуры $K_6Li_3Sc_2B_{15}O_{30}$ построены по данным работ (Zao et al., 2012).

Дальнейшие работы по гетеровалентному замещению позиций $1+$ и $3+$ для соединений $K_3Yb_6O_{12}$ и $K_6Li_3Sc_2B_{15}O_{30}$ привели к открытию следующих

соединений: $K_7CaR_2(B_5O_{10})_3$ (Kuznetsov et al., 2017), $K_7M^{II}R_2(B_5O_{10})$ (Mutailipu et al., 2017).

Заключение к главе 1

Кристаллохимия соединений бора чрезвычайно разнообразна, что связано с его способностью находиться как в тройной, так и в четверной координации.

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 ($[BO_3]^{3-}$, $[BO_4]^{5-}$) и полианионные группы ($[B_3O_6]^{3-}$, $[B_2O_7]^{8-}$, $[B_5O_{10}]^{5-}$ и др.). Наиболее популярными и повсеместно используемыми в современных лазерных установках являются нелинейно-оптические кристаллы боратов β - BaB_2O_4 (BBO), LiB_3O_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 RBO_3 , изоструктурных кальциту, арагониту и фатериту. Ортобораты RBO_3 , имеющие в составе Ce^{3+} , Pr^{3+} , Tb^{3+} или Eu^{3+} , представляют собой перспективные материалы для

сцинтилляторов и люминофоров, а содержащие Nd^{3+} , 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 $\text{R}=\text{La-Tb}$. 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 $\text{RSc}_3(\text{BO}_3)_4$ ($\text{R}=\text{La-Nd}$) 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, $\text{RNa}_3(\text{BO}_3)_2$ ($\text{R}=\text{Y, La, Nd, Gd}$), $\text{R}_2\text{Ba}_3(\text{BO}_3)_4$ ($\text{R}=\text{La, Pr, Gd}$), $\text{NaBaSc}(\text{BO}_3)_2$, $\text{NaBaY}(\text{BO}_3)_2$, $\text{KBaY}(\text{BO}_3)_2$. Данные соединения кристаллизуются со структурой изотипной бючилииту $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ и перспективны в качестве люминофоров благодаря низкому концентрационному тушению. Широкие возможности изоморфизма соединений на основе бючилиита $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ 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 ГВГ выше чем у KDP, что потенциально может быть использовано для коротковолнового УФ НЛО применения.

Глава 2. ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Устройство печи

Для выращивания и синтеза кристаллов использовали однозонную резистивную печь с рабочей температурой до $\sim 1200^{\circ}\text{C}$. Конструкция печи показана на Рис. 27. Нагреватель (1) представляет собой спираль из жаропрочной проволоки (диаметром 1,5 мм), навитую вокруг цилиндрического муфеля (2) (труба из алундовой керамики). Корпус самой печи изготовлен из шамотных кирпичей с металлическим кожухом. В муфель на подставке из шамотного кирпича (3) устанавливали платиновый тигель с расплавом (4). Сверху печь закрывали крышкой (5) с отверстием в центре для ввода затравки (6) и смотровыми окнами на периферии, диаметром ~ 1 см, закрытые кварцевыми стеклами для наблюдения за расплавом (при росте без крышки). Такая конструкция печи помогает уменьшить потери тепла и уменьшить градиент температур в тигле. Для управления температурой в печи использовали ПИД терморегулятор РПН-5 с регулирующей термопарой Pt-Pt/6Rh; точность поддержания температуры $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$.

Положение тигля в печи подбирали таким образом, чтобы максимальная температура в тигле была на его дне (Рис. 28.). Это позволяет улучшить конвекцию в расплаве и избавиться от появления спонтанных кристаллов на дне.

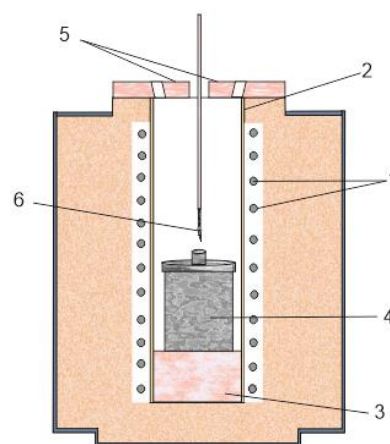


Рис. 27. Конструкция печи
(описание в тексте).

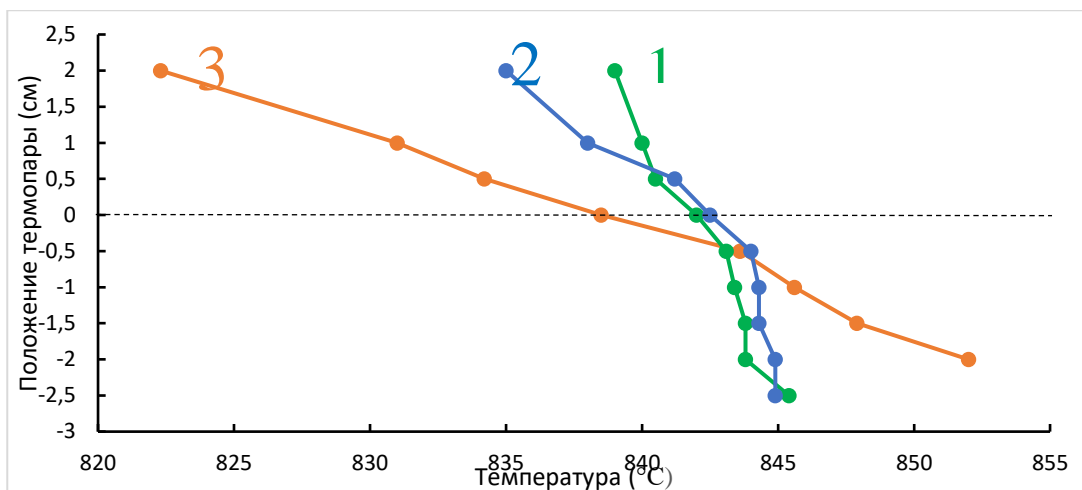


Рис. 28. Вертикальное распределение температуры в печи (0 см - поверхность расплава) 1- $h=1$ см, 2- $h= 2$ см, 3- $h= 3$ см.

2.2. Визуально-политермический анализ (ВПА)

Идея метода состоит в том, что вблизи температуры начала кристаллизации создание кратковременного переохлаждения вызывает выпадение кристаллов на поверхности раствор-расплава. По изменению размера этих кристаллов можно судить о том, ниже или выше точки ликвидуса находится система (Федоров и др., 2002).

В платиновый тигель засыпали навеску, соответствующую составу растворителя ~ 10 г, и второй компонент - вещество, растворимость которого мы исследуем. Далее смесь нагревали и выдерживали в расплавленном состоянии в течение 2-4 часов до достижения полной гомогенизации расплава. Следующий шаг - ступенчатое снижение температуры, причем, на каждом этапе создается переохлаждение в системе путем касания поверхности плава платиновым щупом. При приближении к температуре ликвидуса созданного переохлаждения будет достаточно для появления первых кристаллов, но они будут не равновесны при этой температуре, и поэтому, через несколько часов растворятся. Обнаружение на поверхности кристаллов, которые сохраняются в течение нескольких часов, позволяет считать, что температура в плаве очень близка к температуре ликвидуса. Метод ВПА позволяет фиксировать

температуру начала кристаллизации с достаточно высокой точностью, в зависимости от того, с каким шагом снижается температура. В нашем случае, при начале обнаружения первых кристаллов после касания щупом, снижение температуры проводилось с шагом 1°C.

Примером может служить система LiBO_2 - $\text{Li}_3\text{Ba}_4\text{Sc}_3\text{B}_8\text{O}_{22}$ ликвидус которой был изучен в интервале 0-50 мол. % LiBO_2 (Рис. 29.). По форме линии растворимости можно предположить, что система имеет простой эвтектический вид. Редкоземельный борат в данной системе имеет достаточно широкую область первичной кристаллизации соединения $\text{Li}_3\text{Ba}_4\text{Sc}_3\text{B}_8\text{O}_{22}$.

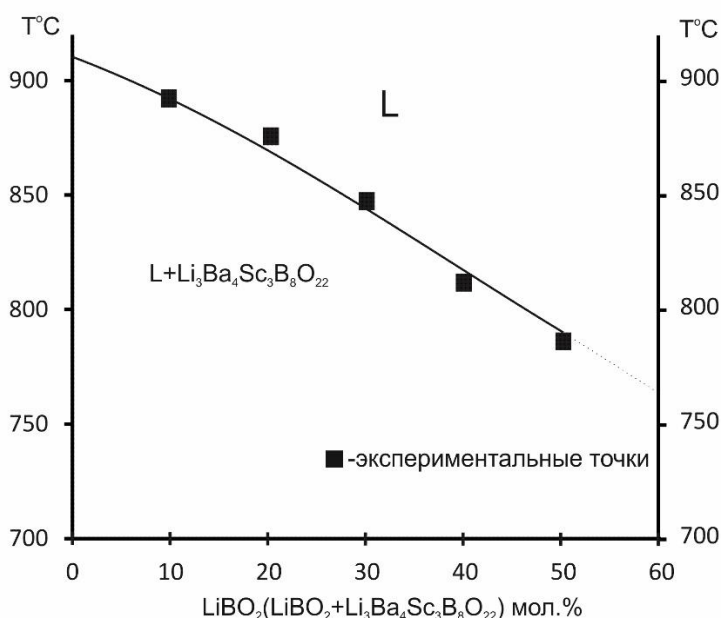
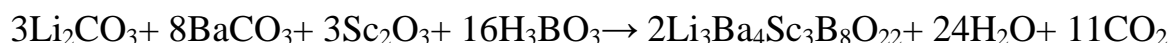
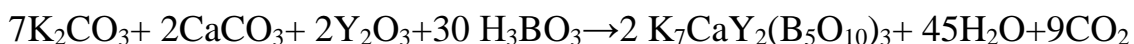


Рис. 29. Ликвидус системы LiBO_2 - $\text{Li}_3\text{Ba}_4\text{Sc}_3\text{B}_8\text{O}_{22}$, построенный по данным визуального политермического анализа.

2.3. Двухстадийный твердофазный синтез

Высокотемпературный твердофазный синтез соединений $\text{SmSc}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{K}_7\text{CaR}_2(\text{B}_5\text{O}_{10})_3$, $\text{KCaR}(\text{BO}_3)_2$, и $\text{Li}_3\text{Ba}_4\text{Sc}_3\text{B}_8\text{O}_{22}$ проводился по разработанной методике двухстадийного твердофазного синтеза (Федорова и др., 2013). В качестве реактивов использовались K_2CO_3 , Li_2CO_3 , CaCO_3 , BaCO_3 , R_2O_3 , Sc_2O_3 и HVO_2 чистотой не ниже «ЧДА». Навески брались на прецизионных весах (Госметр ВЛ-124В, Россия) в стехиометрических соотношениях, определенных по приведенным ниже уравнениям реакции:



На первой стадии начальные реагенты прокаливались при 600°C для удаления воды и углекислого газа. Это могло приводить к вспучиванию образца и ухудшению реакции между компонентами. Поэтому для более полного протекания реакции использовалась вторая стадия, на которой образец перетирается и повторно отжигается. Полнота протекания реакции, а также температура, при которой реакция синтеза происходит полностью, определялись методом РФА по достижению фазового равновесия по исчезновению пиков начальных реагентов или возникновению пиков продуктов распада соединения в случае перегрева.

2.4. Методики роста кристаллов

Top-Seeded Solution Growth (TSSG)

Метод TSSG, применяемый для кристаллизации из раствор-расплавов, является разновидностью методов Киропулоса или Чохральского. В среде кристаллизации создаются радиальные и осевые градиенты температуры, и при небольшом снижении температуры фронт кристаллизации постепенно продвигается от затравки вглубь расплава. Как правило, кристаллизацию с использованием растворителя используют для веществ, которые обладают одним из перечисленных ниже свойств:

1. Инконгруэнтный характер плавления.
2. Высокая температура кристаллизации.
3. Наличие фазового перехода.
4. Стеклование расплава при охлаждении.
5. Испарение компонентов кристалла.

Отрицательной чертой данного метода является вязкость раствор-расплавных сред, которая, в большинстве случаев, увеличивается с понижением температуры. При низких температурных градиентах естественная конвекция не обеспечивает необходимого перемешивания расплава (Рис. 30а.). Это в свою очередь приводит к увеличению ширины диффузионного слоя, обеспечивающего подпитку веществом растущий кристалл (Рис. 30б.).

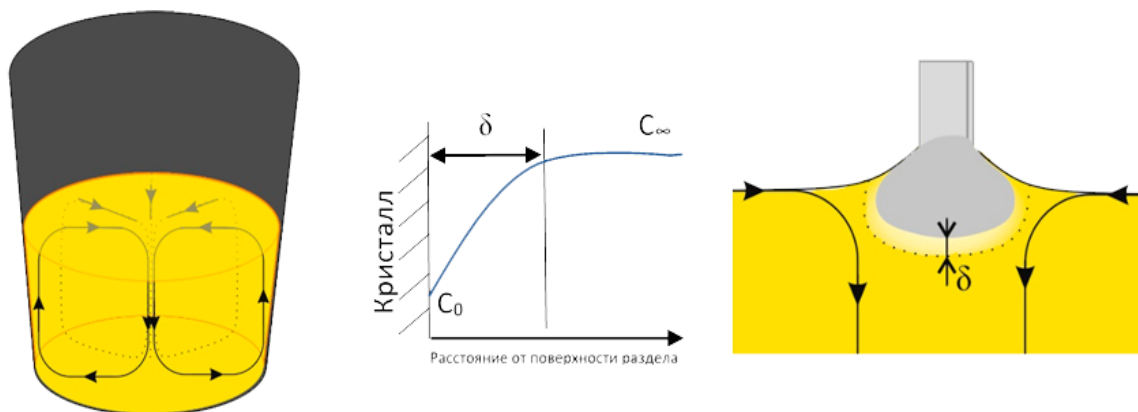


Рис. 30. а) Общая схема тепло-гравитационной конвекции в тигле, б) общая схема роста кристалла. δ - размер диффузионного слоя, C_0 - концентрация вещества вблизи кристалла, C_∞ - концентрация вещества в расплаве.

Согласно (Задиранов А.Н., 2008), уравнение возникновения концентрационного переохлаждения имеет вид

$$\frac{G}{v} > mC_0 \left[\frac{1-k}{k} \right] \left(\frac{1}{D_l} \right)$$

Где G - градиент в расплаве, v - скорость снижения температуры в системе, C_0 - концентрация примеси на границе фаз, m - наклон кривой ликвидуса, k - коэффициент распределения примеси, D_l - коэффициент диффузии в расплаве.

Из чего можно сделать вывод, что для выращивания качественных кристаллов в вязких системах нужно увеличивать градиент либо уменьшать скорость охлаждения. Поскольку лабораторное оборудование не позволяет изменять вертикальный градиент температуры в пределах больше чем $10^\circ\text{C}/\text{см}$, то основным способом управления концентрационным переохлаждением становится скорость охлаждения.

Таблица 4. Итоговые мольные соотношения кристалл/ растворитель и температуры начала кристаллизации (Т₀).

Кристалл	Растворитель	Соотношение кристалл/ растворитель, Мас%	Т ₀	Скорость снижения Т
Семейство SmSc ₃ (BO ₃) ₄	0,59LiBO ₂ - 0,41LiF	30/70	910- 815	0.5°C/ч
KCaR(BO ₃) ₂	KBO ₂	40/60	895	2°C/ч
Li ₃ Ba ₄ Sc ₃ B ₈ O ₂₂	LiBO ₂	40/60	815	1°C/ч

Таким образом, для выращивания кристаллов SmSc₃(BO₃)₄, KCaR(BO₃)₂, и Li₃Ba₄Sc₃B₈O₂₂ были экспериментально подобраны скорости снижения температуры (Таблица 4) при постоянном градиенте. Для приготовления шихты использовали реагенты K₂CO₃, Li₂CO₃, CaCO₃, BaCO₃, R₂O₃, Sc₂O₃ и H₃BO₃ марок не ниже ЧДА. Итоговые мольные соотношения кристалл/растворитель и температуры начала кристаллизации (Т₀) приведены в Таблице 4. Перемешанные компоненты прокаливались в платиновом тигле при 600 °С в течение 12 часов для удаления H₂O и CO₂. После этого тигель помещали в ростовую печь выдерживали при температуре на 50°C выше Т₀ в течение дня для гомогенизации смеси. Готовность раствор-расплава определяли путем касания дна тигля платиновым щупом. Прилипание означало, что на дне отсутствует нерастворенный осадок. После чего температуру снижали до Т₀, устанавливали ставили платиновую петлю и затем включали снижение температуры печи с заданной скоростью. Через несколько суток кристалл (Рис. 31.) поднимали над расплавом и охлаждали печь до комнатной температуры со скоростью 10-20 °С/ч.



Рис. 31. Друзы кристаллов $\text{SmSc}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{KCaNd}(\text{BO}_3)_2$ и $\text{Li}_3\text{Ba}_4\text{Sc}_3\text{B}_8\text{O}_{22}$ выращенные раствор-расплавным методом из растворителей $\text{LiBO}_2\text{-LiF}$, KBO_2 и LiBO_2 , соответственно.

Метод выращивания из испаряющегося раствор-расплава

Рост кристаллов редкоземельного калий-кальциевого бората $\text{K}_7\text{CaR}_2(\text{B}_5\text{O}_{10})_3$ осуществляли из раствора-расплава на платиновую петлю. В платиновый тигель диаметром 40 мм и высотой 60 мм помещали смесь соединений $\text{K}_7\text{CaR}_2(\text{B}_5\text{O}_{10})_3$ и K_2CO_3 , CaF_2 , H_3BO_3 в молярном соотношении 1: 6: 6: 12. Исходную смесь массой 40 г нагревали до 900°C в прецизионной нагревательной печи. Полученный раствор-расплав выдерживали в расплавленном состоянии в течение двух суток для достижения гомогенизации.

Однако дальнейший рост классическим методом TSSG (Рис. 32а) не подходил для выращивания $\text{K}_7\text{CaR}_2(\text{B}_5\text{O}_{10})_3$ из выбранного растворителя. Полученные этим методом кристаллы росли с большим количеством включений, что связано с сильным испарением растворителя. Рост только при постоянной температуре за счет испарения растворителя результатов не дал, т.к. пересыщение все еще остается высоким (Рис. 32б). Однако, за счет повышения температуры во время роста нам удалось компенсировать испарение растворителя и таким образом контролировать скорость роста. Таким образом, повышение температуры позволяет контролировать скорость роста (Рис. 32в). Для осуществления спонтанной кристаллизации в центральную часть поверхности расплава помещали платиновый стержень с

петлей. Для укрупнения спонтанных кристаллов и снижения пересыщения в раствор-расплаве температуру повышали со скоростью 1-2 °С/час. По окончании процесса выращивания кристалл отделяли от раствора-расплава и охлаждали до комнатной температуры со скоростью 20 град/час. За 5 суток выращивали кристалл редкоземельного калий-кальциевого бората $K_7CaR_2(B_5O_{10})_3$ весом 12 г. Таким образом, предлагаемый способ позволяет получить кристаллы редкоземельного калий-кальциевого бората $K_7CaR_2(B_5O_{10})_3$, размерами $30 \times 30 \times 10$ мм с прозрачной площадью $5 \times 5 \times 5$ мм достаточными для исследования физических свойств и практического использования.

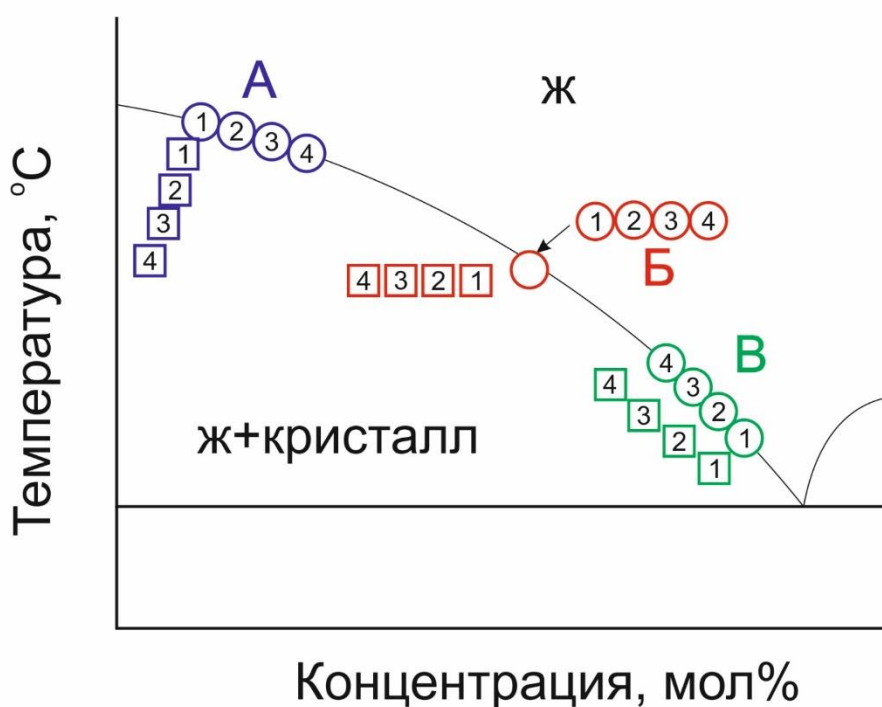


Рис. 32. Схематическая диаграмма с эвтектикой «кристалл – растворитель»:
 а – снижение температуры раствор-расплава,
 б – изотермическое испарение растворителя ($T = \text{const}$),
 в – повышение температуры раствор-расплава.

На Рис. 33. и Таблице 5 приведены результаты роста при снижающейся (Рис. 33а.), постоянной (Рис. 33б.) и повышающейся (Рис. 33в.) температуре. Очевидно, что наиболее крупные и оптически чистые образцы получаются в случае повышения температуры.

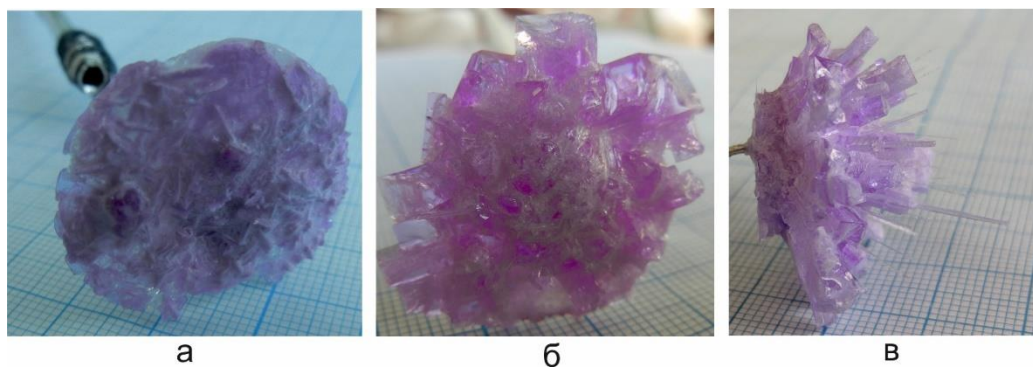


Рис. 33. Кристаллы $K_7CaNd_2(B_5O_{10})_3$, выращенные из растворителя $K_2O-B_2O_3-CaF_2$ в результате: а – снижения температуры раствор-расплава, б – изотермического испарения растворителя ($T = const$), в – повышения температуры раствор-расплава.

Таблица 5. Результаты экспериментов по выращиванию кристаллов $K_7CaNd_2(B_5O_{10})_3$.

№	Состав раствор-расплава	Скорость изменения температуры в системе, °С/ч	Выход кристаллов, г/кг×°С	Размер кристаллитов, мм
1	40 мас.%	-1	1,1	1x1x3(Рис.33а)
2	($K_7CaNd_2(B_5O_{10})_3$)	0	0,8	5x5x5(Рис.33б)
3	60 мас.% ($K_2O-B_2O_3-CaF_2$)	+2	0,6	5x5x10(Рис.33в)

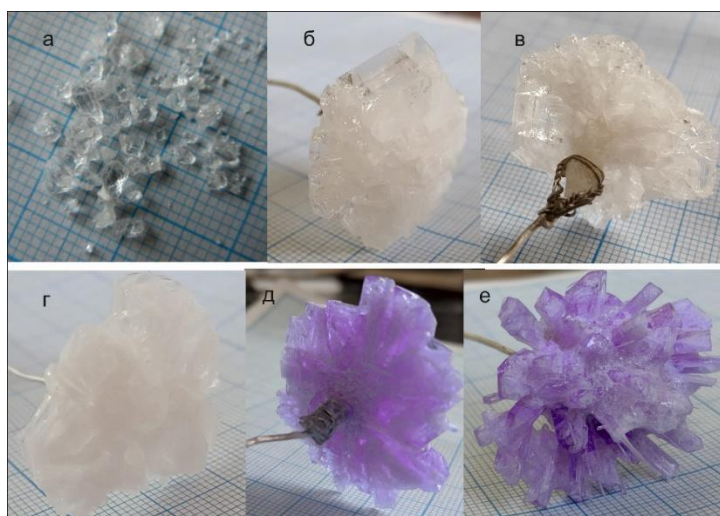


Рис. 34. Кристаллы а, б, в) $K_7CaY_2(B_5O_{10})_3$, г) $K_7CaYb_2(B_5O_{10})_3$, д,е) $K_7CaNd_2(B_5O_{10})_3$ выращенные на затравку.

С использованием методики повышения температуры были получены образцы кристаллов $K_7CaY_2(B_5O_{10})_3$ (Рис. 34 а,б,в.), $K_7CaYb_2(B_5O_{10})_3$ (Рис. 34 г.), $K_7CaNd_2(B_5O_{10})_3$ (Рис. 34 д,е.).

2.5. Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ

Монокристалльная съемка

Качественные монокристаллы (визуально прозрачные, без трещин и двойников) $K_7CaY_2(B_5O_{10})_3$, $KCaNd(BO_3)_2$, $Li_3Ba_4Sc_3B_8O_{22}$ и $SmSc_3(BO_3)_4$ для монокристалльного рентгеноструктурного анализа были отобраны с помощью поляризационного микроскопа. Рентгеноструктурные данные для монокристаллов были получены на дифрактометре STOE IPDS2T (MoK α излучение). Обработка структур проводилась с помощью программного обеспечения Oxford Diffraction CrysAlisPro. Для дальнейшей расшифровки структур был использован пакет программ SHELX-2014 с оболочкой WinGX. Более подробная информация о параметрах съемки приведена в приложении таблица 1п. Позити атомов и их анизотропные параметры для полученных структур приведены в приложении таблицы 2п ($Sm_{0.78}Sc_{3.22}(BO_3)_4$); 3п ($K_7CaY_2(B_5O_{10})_3$); таблицы 4п ($KCaNd(BO_3)_2$); таблицы 5п ($Li_3Ba_4Sc_3B_8O_{22}$).

Порошковые рентгеновские методы.

Образцы кристаллов были тщательно измельчены и перетерты в порошок в агатовой ступке. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометрах ДРОН-4, ARL'Xtra (Thermo). В качестве внешнего стандарта использовали растертый монокристаллический кремний. Обработку результатов проводили с использованием баз порошковых рентгенограмм PDF 1998 и Crystallography open database, PDF-2. Параметры ЭЯ были уточнены методом Le Bail по данным порошковых дифрактограмм с использованием программы GSAS- II.

2.6. Химический анализ

Для определения примесных элементов использовали следующие методы:

сканирующей электронной микроскопии (ЭДС СЭМ) и рентгенофлуоресцентный анализ.

Энергодисперсионная сканирующая электронная микроскопия (ЭДС СЭМ)

Для исследований использовался СЭМ ЭДС (TescanMira3), установленный в ИГМ СО РАН. Характерной особенностью СЭМ является то, что содержания элементов с порядковым номером меньше 4 и более 92 измеряется с большой погрешностью от 1 до 25 отн. %.

Для измерения состава нами были отобраны представительные фрагменты кристаллов, залиты эпоксидной смолой и отполированы.

Рентгенофлуоресцентный анализ

Использовался рентгенофлуоресцентный спектрометр (РФС) XRF 1800, Shimadzu, Япония установленный в Лаборатории перспективных материалов и технологий, Сибирского физико-технического института, Томский государственный университет (СФТИ ТГУ г. Томск). Характерной особенностью РФС является то, что он позволяет измерять содержания элементов с порядковым номером меньше 4 и более 92 с точностью до 10^{-6} .

2.7. Термический анализ

Термические свойства образцов были исследованы методом дифференциальной термическим анализом (ДТА) с помощью сканирующего термоанализатора 449 F1 Jupiter (Netzsch, Germany). 50 миллиграмм перетертого образца засыпали в платиновый тигель и нагревали в атмосфере аргона со скоростью 10К/мин. В качестве эталона сравнения использовали пустой платиновый тигель. После термического анализа для идентификации фаз образцы исследовались методом порошкового рентгенофазового анализа.

2.8. Оптические измерения

Спектры оптической абсорбции.

Для изучения спектров поглощения на пластинках использовался прибор спектрофотометр модели Cary 100, Varian, производства Австралия, установленный в СФТИ ТГУ (г. Томск). Погрешность определения для

диапазона длин волн от 220 до 2500 нм составляет не более 0.5 нм. Калибровка прибора производилась с помощью 0.02% раствора толуола в гексане.

Изучение спектров поглощения для порошковых образцов проводилось на спектрофотометре Cary 5000 с использованием техники спектров диффузионного отражения (СДО). Представлены данные в диапазоне 200-1100 нм.

Инфракрасная спектроскопия и Комбинационное рассеяние света (КР)

Дополнительно, образцы в виде порошков были изучены методами ИК и КР спектроскопии, что позволило более детально описать колебательные моды для ряда полученных соединений. Для этих измерений использовались ИК-Фурье спектрофотометр Nicolet 6700, Thermo Fisher Scientific и КР спектрофотометр InVia, Renishaw с оптическим микроскопом Leika, Si детектором и лазерами 785, 518, 488 нм, 100 мВт, 100-3200 см⁻¹, разрешение 1 см⁻¹ (СФТИ ТГУ г. Томск). Исходя из имеющихся структурных и литературных данных по схожим соединениям для всех полученных образцов были рассчитаны активные колебательные ИК и КР моды. Полностью охарактеризовать колебательные моды структур исследуемых боратов трудно из-за сложности строения. Тем не менее, нами выделены колебания как для сложных [B₅O₁₀]⁵⁻ групп, так и для островных [BO₃]³⁻ треугольников и [BO₄]⁵⁻ тетраэдров (Chryssikos et al., 1991).

Люминесценция

На образцах, содержащих ионы люминофоры, были измерены спектры люминесценции. Для измерения спектров использовали CM2203 спектрофотометр (производства CJSC “SOLAR”, Белоруссия) (диапазон возбуждения 200-800 нм, диапазон регистрации 220-820 нм) и InVia Raman микроскоп (возбуждение 532, 785 нм, диапазон регистрации 535- 1100 нм) ЦКП ТГУ.

Оценка эффективности генерация второй гармоники от Nd:YAG лазера методом Куртца и Перри

Исследования ГВГ проводились методом порошкового теста Куртца-Перри, который позволяет давать относительную оценку эффективности нелинейно-оптических преобразований используя лишь фракционированный порошок нелинейно-оптического кристалла (НК) (Kurtz et al., 1968). Порошковый тест предполагает сравнение интенсивности генерации второй гармоники (ГВГ) в порошке исследуемого НК с интенсивностью ГВГ порошка НК с известными нелинейно-оптическими характеристиками. Метод Куртца-Перри позволяет оценить коэффициент эффективной нелинейности порошковых образцов кристаллов. Также, позволяет определить достигается ли условия фазового-синхронизма или нет, что может быть особенно ценно, если нет монокристаллических образцов больших размеров, возникают сложности с ориентацией и т.д. Данный метод – эффективный инструмент на стадии поиска и тестирования новых нелинейных материалов, как в случае настоящего исследования. Поскольку фазовый синхронизм может быть только для кристаллов без центра симметрии, то исследовалась только группа кристаллов $K_7CaR_2(B_5O_{10})_3$ ($R = Y, Nd, Yb$). Пробоподготовка для исследований состояла в отборе и растирании однофазных участков выращенных кристаллов, и дальнейшем фракционировании при помощи набора калиброванных сит.

Основной интерес представляли исследования при наносекундном возбуждении, которое является наиболее распространенным. Для измерений использовался многомодовый Nd:YAG лазер с длиной волны 1064 нм и длительностью импульса 7 нс. Схема установки, разработанная и технически реализованная в СФТИ ТГУ г. Томск, приведена на Рис. 35. Данная установка состоит из: 1) Nd: YAG лазер. 2) Зеркала. 3) Фокусирующая линза. 4) Образец. 5) Фильтры (пропускающие только ГВГ от Nd: YAG лазера) и

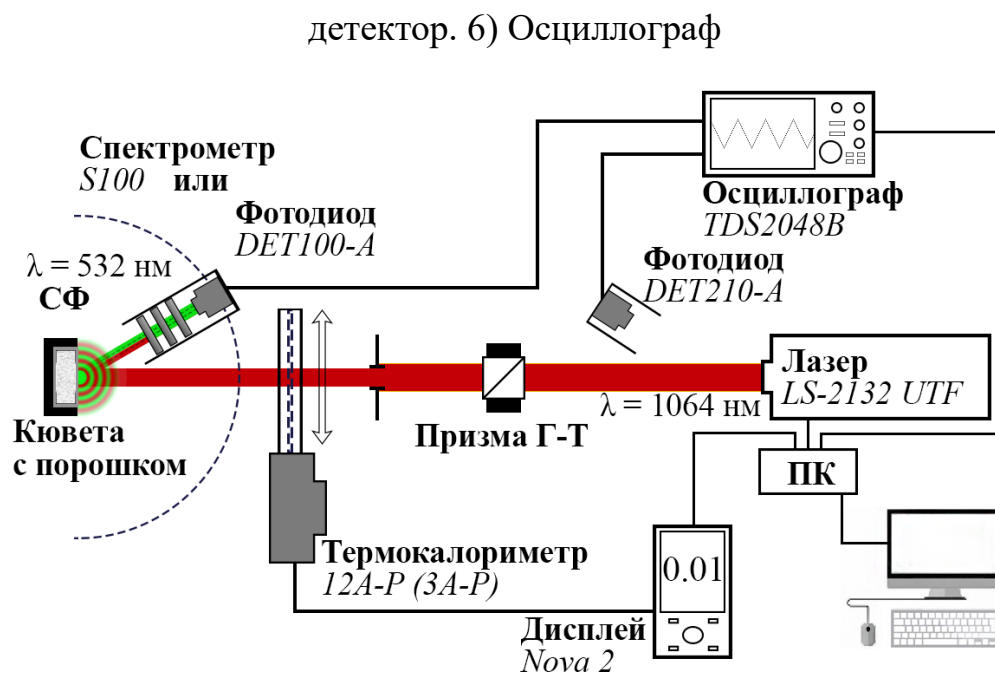


Рис. 35. Схема экспериментальной установки по исследованию ГВГ.

Для измерений были подготовлены порошки $\text{K}_7\text{CaR}_2(\text{B}_5\text{O}_{10})_3$, $\text{Sm}_x\text{Sc}_{4-x}(\text{BO}_3)_4$, $\text{La}_x\text{Sm}_y\text{Sc}_z(\text{BO}_3)_4$ и $\text{K}_7\text{CaR}_2(\text{B}_5\text{O}_{10})_3$ размерностью 500-250, 250-160, 160-100, 100-50, 50-25 мкм.

Заключение к главе 2

Исследование процессов в исследуемых системах проводили следующими методами ВПА, спонтанной кристаллизации, РФА и ДТА. Достоверность результатов подтверждена, прежде всего, комплексностью и взаимодополняемостью этих методов.

Методами двухстадийного твердофазного синтеза были получены соединения и определены температуры синтеза соединений $\text{K}_7\text{CaR}_2(\text{B}_5\text{O}_{10})_3$, $\text{KCaR}(\text{BO}_3)_2$, $\text{Li}_3\text{Ba}_4\text{Sc}_3\text{B}_8\text{O}_{22}$ и $\text{SmSc}_3(\text{BO}_3)_4$. Кристаллы $\text{KCaR}(\text{BO}_3)_2$, $\text{Li}_3\text{Ba}_4\text{Sc}_3\text{B}_8\text{O}_{22}$ и $\text{Sm}_{0.78}\text{Sc}_{3.22}(\text{BO}_3)_4$ были выращены методом TSSG. Для выращивания кристаллов $\text{K}_7\text{CaR}_2(\text{B}_5\text{O}_{10})_3$ разработан новый метод роста из испаряющегося растворителя с повышением температуры.

Для соединений $\text{K}_7\text{CaY}_2(\text{B}_5\text{O}_{10})_3$, $\text{KCaNd}(\text{BO}_3)_2$, $\text{Li}_3\text{Ba}_4\text{Sc}_3\text{B}_8\text{O}_{22}$ и $\text{Sm}_{0.78}\text{Sc}_{3.22}(\text{BO}_3)_4$ (Cс, C2 и C2/c) 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 $SmSc_3(BO_3)_4$ (*P321*) 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

3.1. ПОЛИМОРФИЗМ В РЯДУ СОЕДИНЕНИЙ $\text{Sm}_x\text{Sc}_{4-x}(\text{BO}_3)_4$: La^{3+} , Y^{3+}

3.1.1. Синтез и рост кристаллов

Для разработки методики синтеза нами проведено рентгеновское изучение термически обработанных образцов при температурах 800, 1000, 1100, 1200 и 1350°C. Отжиг чередовали с перешихтовкой после каждой стадии. Шихта для экспериментов состояла из смеси реактивов Sm_2O_3 , Sc_2O_3 и H_3BO_3 , которая имела составы, представленные в таблице 6.

Таблица 6. Составы, использованные при синтезах, в мольных соотношениях $\text{SmBO}_3/\text{ScBO}_3$.

№	SmBO_3	ScBO_3	Диапазон температур синтезов, °C
1с	0.225	0.775	900-1350
2с	0.25	0.75	900-1350
3с	0.30	0.7	900-1350
4с	0.35	0.65	900-1350

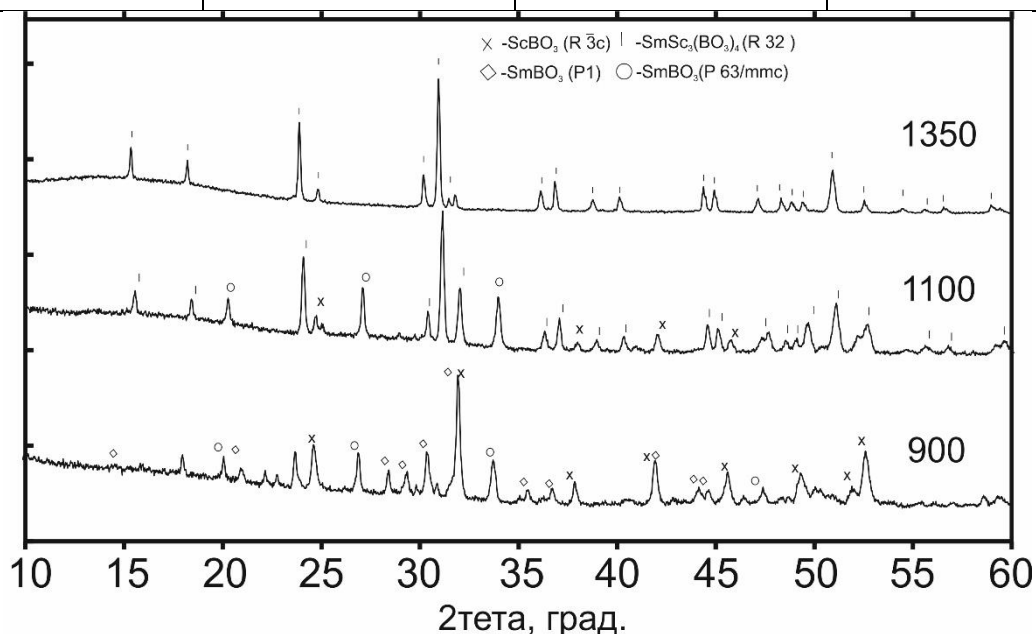


Рис. 36. Рентгенограммы образцов состава $\text{SmSc}_3(\text{BO}_3)_4$ (образец 2с из табл.6) после последовательного отжига при 900-1350°C.

На Рис. 36 представлены рентгенограммы образца состава $\text{SmSc}_3(\text{BO}_3)_4$ (2с) после последовательного отжига при температурах 900, 1100 и 1350°C. Индивидуальные бораты SmBO_3 ($P1$, $P6_3/mmc$) и ScBO_3 являются продуктами твердофазного синтеза при температурах 900°C, а при повышении температуры до 1000°C, SmBO_3 полностью переходит в гексогональную ($P6_3/mmc$) модификацию. Дальнейшее повышение температуры до 1100°C приводит к формированию $\text{SmSc}_3(\text{BO}_3)_4$ ($R32$). Отсутствие примесей простых боратов было получено при достижении температуры 1350°C, что не согласуется с работой (Margunov et.al. 1985), где формирование беспримесного $\text{SmSc}_3(\text{BO}_3)_4$ достигалось при 1100°C при такой же длительности опыта. Также нами было проведено изучение областей гомогенности $\text{Sm}_x\text{Sc}_{4-x}(\text{BO}_3)_4$ для составов 1с ($x=0.9$), 3с ($x=1.25$) и 4с ($x=1.5$). На Рис. 37 видно, что все соединения кристаллизуются в структурном типе хантита. При этом для составов 3с и 4с видно появление примесной фазы.

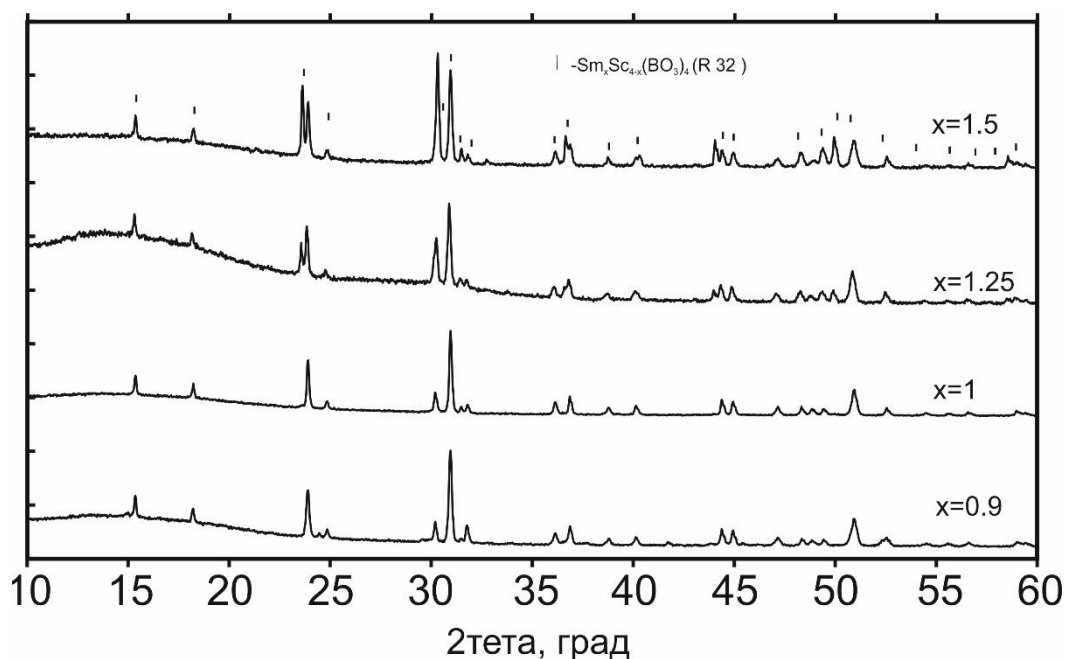


Рис. 37. Рентгенограммы образцов состава $\text{Sm}_x\text{Sc}_{4-x}(\text{BO}_3)_4$ после отжига при 1350°C.

Дополнительно была исследована возможность изоморфного замещения атомов самария на лантан и иттрий в образцах, которые синтезировались при температуре 1350°C. На Рис. 38 показаны рентгенограммы соединений $\text{Sm}_x\text{La}_{1-x}$.

$x\text{Sc}_3(\text{BO}_3)_4$ с $x=0-0.5$. Мы можем наблюдать, что при содержаниях $\text{Sm} > 0.4$ происходит полное изменение структуры от моноклинной (ее пики отмечены крестиками) к тригональной (пики отмечены вертикальными линиями) ($C2/c \rightarrow P321$), об этом свидетельствует исчезновение некоторых пиков на дифрактограмме, связанных с моноклинной фазой. Эти результаты хорошо согласуются с ранее опубликованными исследованиями по соединению $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{Sc}_3(\text{BO}_3)_4$ (Ye et al., 2006). Стоит отметить, что на дифрактограммах состава $\text{Sm}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{Sc}_3(\text{BO}_3)_4$, снятых после отжига при 1350°C , присутствуют пики, соответствующие ScBO_3 со сдвигом в сторону больших углов, что свидетельствует о вхождении в структуру катионов с большим радиусом (Sm и Y).

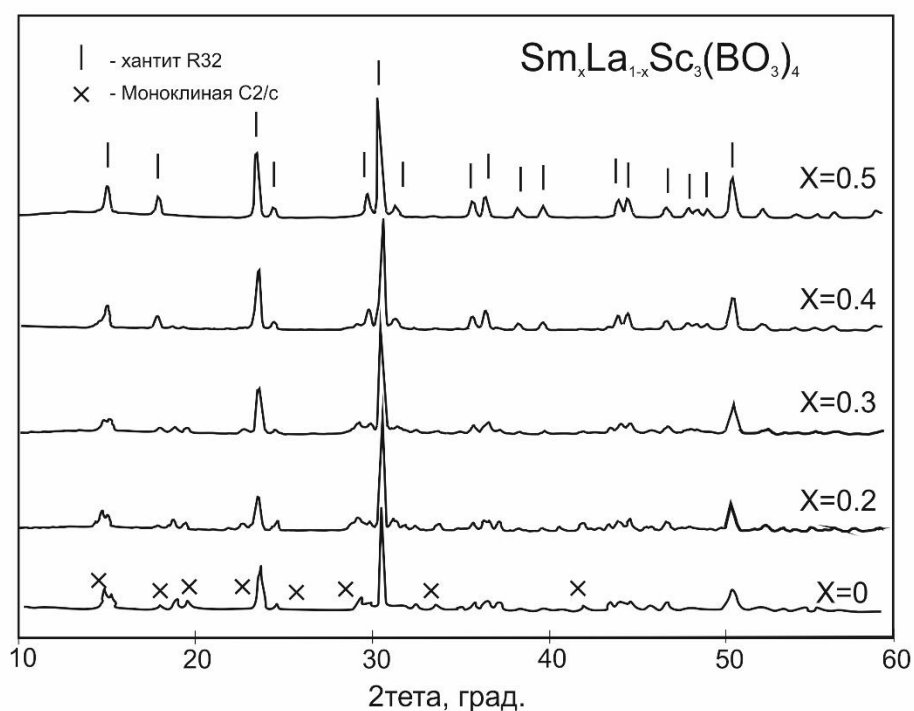


Рис. 38. Порошковые рентгенограммы синтезированных соединений $\text{Sm}_x\text{La}_{1-x}\text{Sc}_3(\text{BO}_3)_4$ после отжига при 1350°C .

Для выращивания кристаллов простых и сложных боратов РЗЭ при температурах ниже 1000°C был использован растворитель состава $0.59\text{LiBO}_2 - 0.41\text{LiF}$ предложенный в (Федорова и др. 2013). Однако попытки получить кристаллы $\text{SmSc}_3(\text{BO}_3)_4$ с стехиометрическим составом растворяемого

вещества по предложенному способу не привели к желаемому результату, т.к. кристаллизовалась фаза твердого раствора на основе ScBO_3 . В процессе экспериментов выяснилось, что раствор-расплавы нужно готовить из смеси растворителя и боратов SmBO_3 и ScBO_3 , взятых в соотношениях, отличающихся от 1:3. Экспериментально, методом спонтанной кристаллизации с последующим рентгенофазовым анализом, были определены первично кристаллизующиеся фазы из раствор-расплавов с различными соотношениями SmBO_3 и ScBO_3 (Таблица 7). При выращивании кристаллов $\text{Sm}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{Sc}_3(\text{BO}_3)_4$ (состав раствор-расплава 40мас% $\text{Sm}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Sc}_3(\text{BO}_3)_4$ – 60мас% LiBO_2 - LiF) и $\text{Sm}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Sc}_3(\text{BO}_3)_4$ (состав раствор-расплава 40мас% $\text{Sm}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{Sc}_3(\text{BO}_3)_4$ – 60мас% LiBO_2 - LiF) таких проблем отмечено не было, что вероятно связано с различным распределением для РЗЭ.

Таблица 7. Начальные составы, использованные для роста кристаллов в мольных соотношениях $\text{SmBO}_3/\text{ScBO}_3$ и начальной температурой кристаллизации (T_0).

60мас% растворитель- 40 мас% SmBO_3 - ScBO_3			
#	SmBO_3	ScBO_3	$T_0, ^\circ\text{C}$
1к	0.25	0.75	930
2к	0.30	0.70	910
3к	0.35	0.65	880
4к	0.50	0.50	845
5к	0.55	0.45	830
6к	0.60	0.40	815
7к	0.65	0.35	800
50мас% растворитель- 50мас% SmBO_3 - ScBO_3			
8к	0.25	0.75	965
9к	0.40	0.60	950

Рассмотрим эксперименты по росту низкотемпературной модификации α - $\text{SmSc}_3(\text{BO}_3)_4$ (C2/c). Эти кристаллы выращивали ниже 940°C , в качестве

растворителя была использована эвтектика $0.59\text{LiBO}_2\text{-}0.41\text{LiF}$. На Рис. 39 показаны зависимость состава полученных кристаллов от состава расплава (а) и рентгенограммы полученных кристаллов (б). Согласно этим данным, твердые растворы на основе ScVO_3 формируются из составов $0.25\text{-}0.3 \text{SmVO}_3/(\text{ScVO}_3+\text{SmVO}_3)$ (Рис. 39 (обр.1,2)). Твердые растворы на основе $\alpha\text{-SmSc}_3(\text{VO}_3)_4$ были получены из раствор- расплавов с соотношениями $0.3\text{-}0.6 \text{SmVO}_3/(\text{ScVO}_3+\text{SmVO}_3)$ (Рис. 39 (обр.3-5)). Дальнейшее увеличение концентрации SmVO_3 в раствор-расплаве приводит к переходу в область первичной кристаллизации SmVO_3 , который не имеет примеси ScVO_3 (Рис. 39 (обр.7,8)). Таким образом, были обнаружены 2 точки совместной кристаллизации для $\text{ScVO}_3/\alpha\text{-SmSc}_3(\text{VO}_3)_4$ ($0.3 \text{SmVO}_3/(\text{ScVO}_3+\text{SmVO}_3)$) и $\alpha\text{-SmSc}_3(\text{VO}_3)_4/\text{SmVO}_3$ ($0.6 \text{SmVO}_3/(\text{ScVO}_3+\text{SmVO}_3)$).

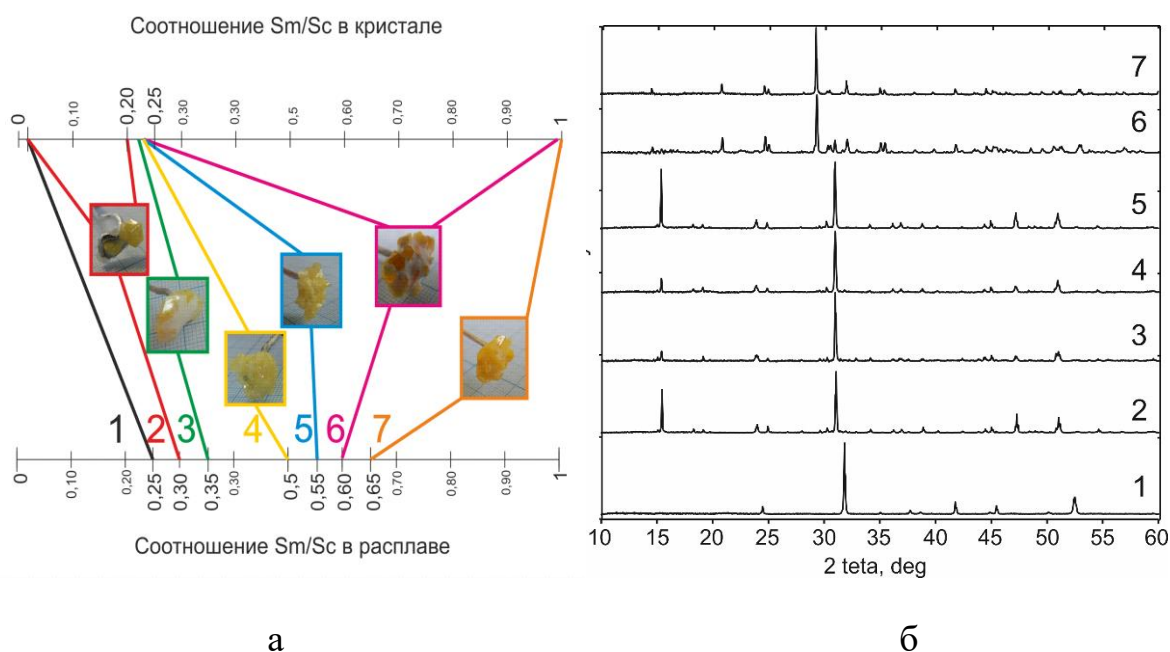


Рис. 39. Составы (а) и порошковые рентгенограммы (б) кристаллов, выращенных из составов (#1-7) с различным соотношением $\text{SmVO}_3/\text{ScVO}_3$.

Кристаллы твердых растворов на основе высокотемпературной модификации $\beta'\text{-SmSc}_3(\text{VO}_3)_4$ (P321) были выращены при температурах выше 940°C , с использованием растворителя $0.59\text{LiBO}_2\text{-}0.41\text{LiF}$. На Рис. 40 показаны зависимость состава полученных кристаллов от состава расплава (а) и рентгенограммы полученных кристаллов (б). Согласно им, твердые

растворы на основе β' - $\text{SmSc}_3(\text{BO}_3)_4$ были получены из раствор-расплавов с соотношениями 0.25-0.4 $\text{SmBO}_3/(\text{ScBO}_3+\text{SmBO}_3)$.

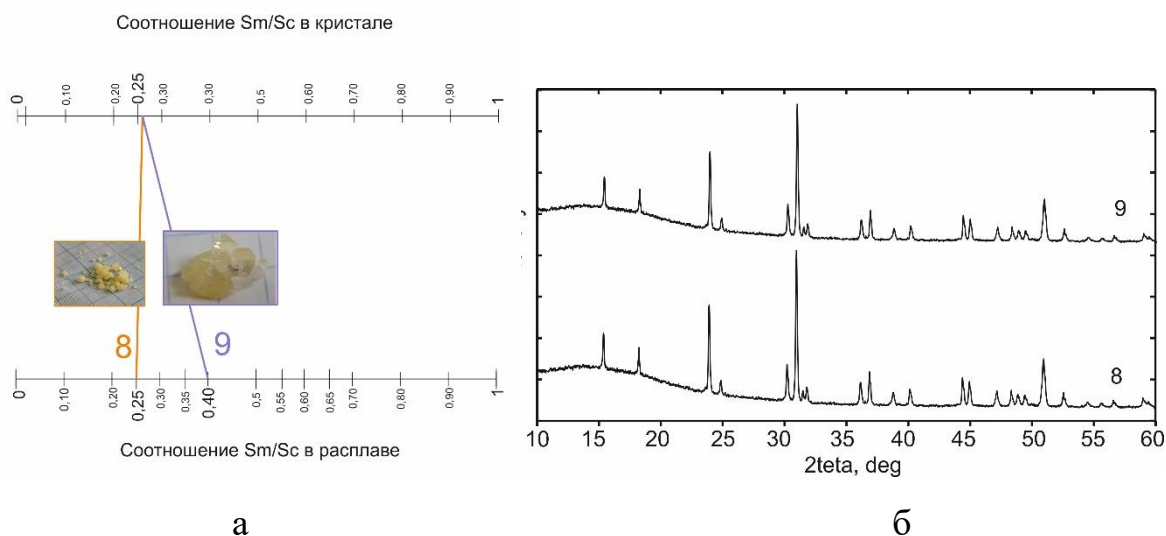


Рис. 40. Составы (а) и порошковые рентгенограммы (б) кристаллов, выращенных из составов (#8-9) с различным соотношением $\text{SmBO}_3/\text{ScBO}_3$.

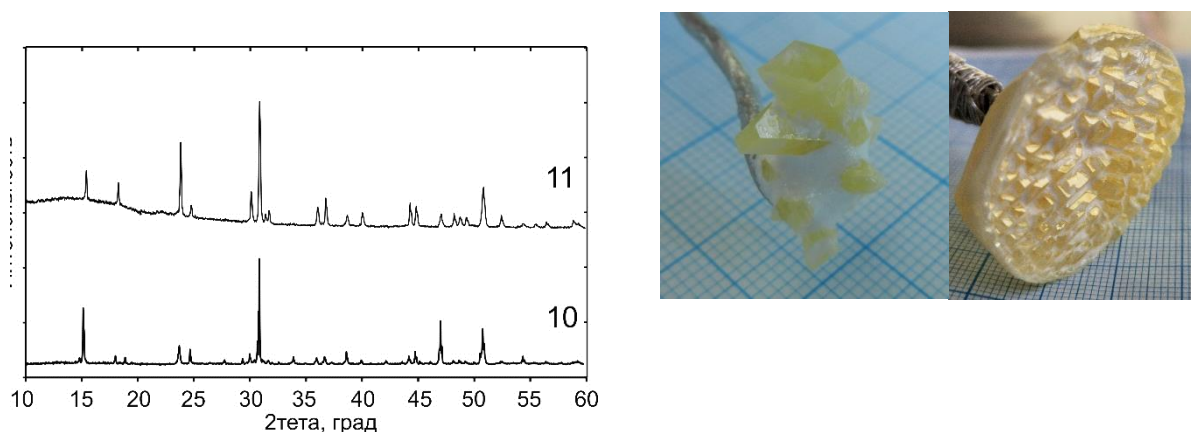


Рис. 41. Порошковые рентгенограммы кристаллов $\text{Sm}_{0,93}\text{Y}_{0,18}\text{Sc}_{2,88}(\text{BO}_3)_4$ (8) и $\text{Sm}_{0,33}\text{La}_{0,69}\text{Sc}_{2,98}(\text{BO}_3)_4$, выращенных из растворителя $\text{LiBO}_2\text{-LiF}$.

Кристаллы $\text{SmSc}_3(\text{BO}_3)_4$, допированные La и Y, были выращены при температурах начала кристаллизации 860°C и 890°C, соответственно (Рис. 41). Кристаллы, допированные лантаном, имеют состав $\text{Sm}_{0,33}\text{La}_{0,69}\text{Sc}_{2,98}(\text{BO}_3)_4$ и кристаллизуются в пространственной группе $P321$, той же, что и высокотемпературная β' - $\text{SmSc}_3(\text{BO}_3)_4$ модификация. Такой переход от ромбоэдрической к примитивной элементарной ячейке обусловлен разупорядочением в позициях самария и скандия. $\text{Sm}_{0,93}\text{Y}_{0,19}\text{Sc}_{2,88}(\text{BO}_3)_4$

кристаллизуется в пространственной группе $C2/c$, что совпадает с низкотемпературной $\alpha\text{-SmSc}_3(\text{BO}_3)_4$. Более подробная информация о пространственной группе и параметрах элементарной ячейки приведена в Таблице 8.

Таблица 8. Составы и структуры выращенных кристаллов

Состав расплава	Составы и структурные характеристики выращенных кристаллов		
	Измеренные составы	Пространственная группа	Параметры ЭЯ
1к	$\text{Sc}_{0.97}\text{Sm}_{0.03}\text{BO}_3$	$R\bar{3}c$	$a= 4.7480(3) \text{ \AA}$, $c= 15.2620(6) \text{ \AA}$
2к	$\text{Sc}_{0.96}\text{Sm}_{0.04}\text{BO}_3$	$R\bar{3}c$	$a= 4.7653(3) \text{ \AA}$, $c= 15.3025(4) \text{ \AA}$
	$\text{Sm}_{0.78}\text{Sc}_{3.22}(\text{BO}_3)_4$	$C2/c$	$a=7.6819(2) \text{ \AA}$, $b=9.8088(5) \text{ \AA}$, $c=11.9859(5) \text{ \AA}$, $\beta= 105.11(6)^\circ$
3к	$\text{Sm}_{0.8}\text{Sc}_{3.2}(\text{BO}_3)_4$	$C2/c$	$a=7.6880(1) \text{ \AA}$, $b=9.8125(9) \text{ \AA}$, $c=11.8960(2) \text{ \AA}$, $\beta= 105.24(4)^\circ$
4к	$\text{Sm}_{0.83}\text{Sc}_{3.17}(\text{BO}_3)_4$	$C2/c$	$a=7.6820(3) \text{ \AA}$, $b=9.8284(1) \text{ \AA}$, $c=11.9901(1) \text{ \AA}$, $\beta= 105.23(5)^\circ$
5к	$\text{Sm}_{0.86}\text{Sc}_{3.14}(\text{BO}_3)_4$	$C2/c$	$a=7.6888(2) \text{ \AA}$, $b=9.8401(8) \text{ \AA}$, $c=12.001(6) \text{ \AA}$, $\beta= 105.25(7)^\circ$
6к	$\text{Sm}_{0.85}\text{Sc}_{3.15}(\text{BO}_3)_4$	$C2/c$	$a=7.6819(1) \text{ \AA}$, $b=9.8088(5) \text{ \AA}$, $c=11.9859(2) \text{ \AA}$, $\beta= 105.118(4)^\circ$
	SmBO_3	$P6_3/mmc$	$a= 3.8620(7) \text{ \AA}$, $c= 8.9780(9) \text{ \AA}$
7к	SmBO_3	$P6_3/mmc$	$a= 3.8634(5) \text{ \AA}$, $c= 8.9765(4) \text{ \AA}$

8к	$\text{Sm}_{1.04}\text{Sc}_{2.96}(\text{BO}_3)_4$	<i>P321</i>	$a= 9.7417(7) \text{ \AA}$ $c= 7.9045(1)\text{\AA}$
9к	$\text{Sm}_{1.05}\text{Sc}_{2.95}(\text{BO}_3)_4$	<i>P321</i>	$a= 9.7501(3) \text{ \AA}$ $c= 7.9167(9)\text{\AA}$
10к	$\text{Sm}_{0.33}\text{La}_{0.69}\text{Sc}_{2.98}(\text{BO}_3)_4$	<i>P321</i>	$a= 9.800(1) \text{ \AA}$ $c= 7.9565(5)\text{\AA}$
11к	$\text{Sm}_{0.93}\text{Y}_{0.18}\text{Sc}_{2.88}(\text{BO}_3)_4$	<i>C2/c</i>	$a=7.6820(7) \text{ \AA}$, $b=9.8284(7) \text{ \AA}$, $c=11.9901(3) \text{ \AA}$, $\beta= 105.23(5)^\circ$

3.1.2. Термический анализ

Термическая стабильность кристаллов моноклинной фазы состава $\text{Sm}_{0.78}\text{Sc}_{3.22}(\text{BO}_3)_4$ была изучена методом ДТА (Рис. 42).

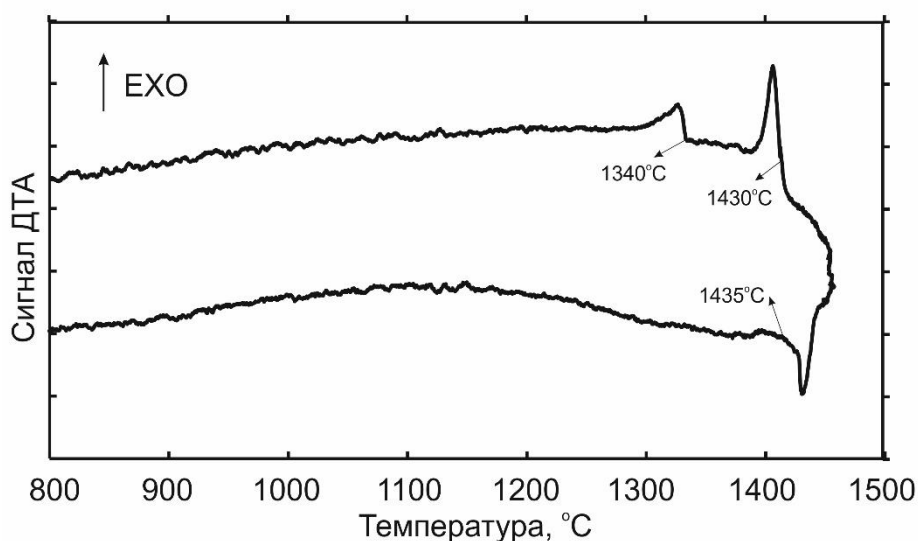


Рис. 42. Термограмма $\text{Sm}_{0.78}\text{Sc}_{3.22}(\text{BO}_3)_4$, выращенного из раствора-расплава состава 0.3 $\text{SmBO}_3/(\text{ScBO}_3+\text{SmBO}_3)$

На кривой нагрева имеется один эндотермический пик плавления при 1435°C , а на кривой охлаждения было зарегистрировано 2 экзотермических пика при 1430 и 1340°C . Это говорит о том, что соединение плавиться инконгруэнтно. Также, в пользу инконгруэнтного плавления свидетельствуют тот факт, что рентгенограммы до нагревания и после охлаждения расплава

различны. Стоит отметить, что никаких пиков на кривой ДТА, связанных с фазовым переходом в районе 940°C, не наблюдалось.

На Рис. 43 представлены порошковые рентгенограммы $\text{Sm}_{0.78}\text{Sc}_{3.22}(\text{BO}_3)_4$, ступенчато отожжённых при температурах 900-940°C с шагом 5°C. Таким образом, переход $\text{Sm}_{0.78}\text{Sc}_{3.22}(\text{BO}_3)_4$ из моноклинной модификации *C2/c* в тригональную *P321* был определен при температурах $935 \pm 5^\circ\text{C}$. Дополнительно для поиска других модификаций кристаллы отжигались при температурах 600-800°C, но никаких других модификаций обнаружено не было.

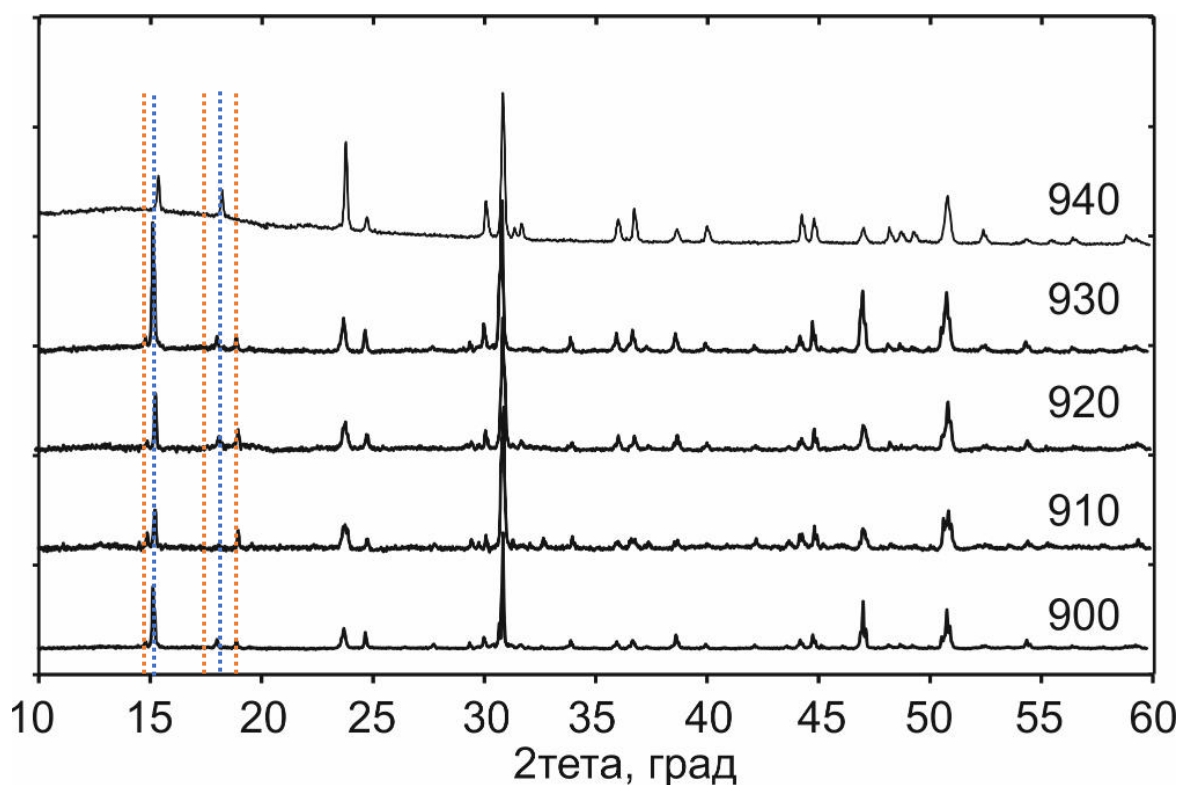


Рис. 43. Порошковые рентгенограммы кристаллов $\text{Sm}_{0.78}\text{Sc}_{3.22}(\text{BO}_3)_4$ ступенчато отожженных при температурах 900-940°C. Линиями показаны отличительные пики моноклинной (оранжевые) и тригональной (синие) фазы.

3.1.3. Структурные модификации $\text{SmSc}_3(\text{BO}_3)_4$

Согласно данным монокристалльного рентгеноструктурного анализа, твердые растворы на основе низкотемпературной фазы $\text{Sm}_x\text{Sc}_{4-x}(\text{BO}_3)_4$

кристаллизуются в моноклинной сингонии. Структура $\text{Sm}_{0.78}\text{Sc}_{3.22}(\text{BO}_3)_4$ удовлетворительно решается в трех моноклинных модификациях ($C2/c$, $C2$ и Cc), которые характерны для семейства $\text{RSc}_3(\text{BO}_3)_4$. Решения структуры в пространственных группах $C2$ и Cc имеют близкие значения R_{wp} -факторов 5.33 и 5.22%, соответственно. Однако для этих решений характерны значения Flack параметра ~ 0.5 , что указывает на наличие двойников или centrosymmetric структуры. При дальнейшем уточнении структуры в модели с рацемическими двойниками, значения R_{wp} -факторов остались выше, чем для centrosymmetric структуры ($R_{\text{wp}}=4.09\%$). Таким образом, в тексте данной диссертации нами указывается только модификация $C2/c$ с параметрами элементарной ячейки $a=7.6908(11)$ Å, $b=9.8066(12)$ Å, $c=12.0022(3)$ Å и $\beta=105.343(16)^\circ$. В данной структуре полиэдры Sm представляют собой искаженные тригональные призмы, в которых верхнее основание слегка развернуто относительно нижнего. Атомы Sc в моноклинной модификации $\text{SmSc}_3(\text{BO}_3)_4$ находятся в октаэдрах, объединенных по ребрам и вытянутых в колонны вдоль диагонали ac . Оба сорта атомов бора расположены в изолированных треугольниках (Рис. 44).

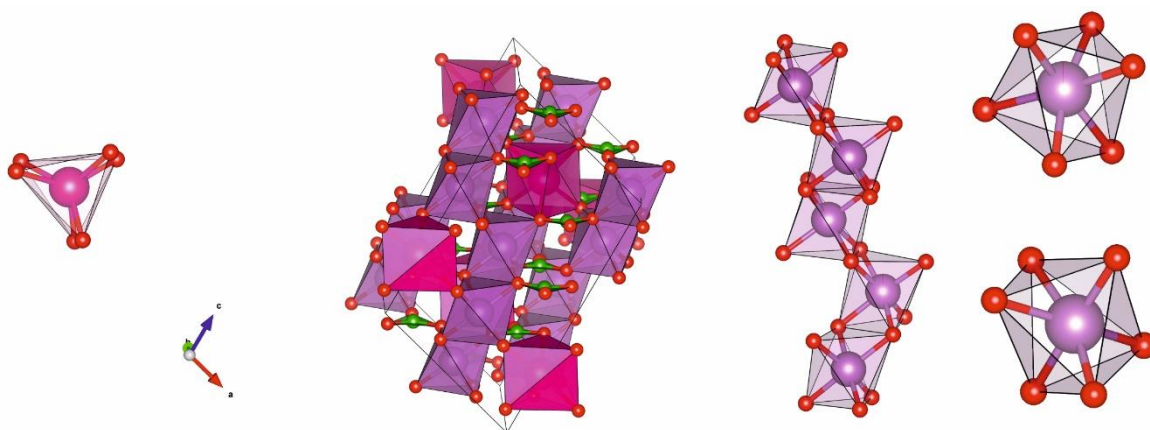


Рис. 44. Проекция кристаллической структуры $\text{SmSc}_3(\text{BO}_3)_4$ $C2/c$ по данным монокристалльного и порошкового рентгеноструктурного анализа. Красным цветом показаны атомы кислорода. Розовым, фиолетовым и зеленым цветом показаны SmO_6 тригональные призмы, ScO_6 октаэдры и $[\text{BO}_3]^{3-}$ -треугольники.

Помимо моноклинной модификации, $\text{SmSc}_3(\text{BO}_3)_4$ может кристаллизоваться в тригональной модификации с пространственной группой $P321$. Вдоль осей 3-

го порядка искаженные тригональные призмы отделены чередующимися с ними вдоль этих же осей изолированными треугольниками бора ($B(1)O_3$). В других направлениях они разделяются октаэдрами ScO_6 . Кислородное окружение Sm индивидуально для каждого иона (Рис. 45), что определяет высокие эффективности лазерных переходов в таких структурах. Октаэдры катионов ScO_6 сочленяются по ребрам и образуют закрученные цепочки, вытянутые параллельно оси c вдоль 3_1 . Между цепочками октаэдров в треугольниках на двойных осях располагаются атомы $B(2)$, образующие «винтовую лестницу» вокруг другого сорта винтовых осей псевдосимметрии (3_2). Различные цепи связаны призмами SmO_6 и треугольниками $B(2)O_3$, причем каждая из этих групп связывает три цепи октаэдров ScO_6 между собой.

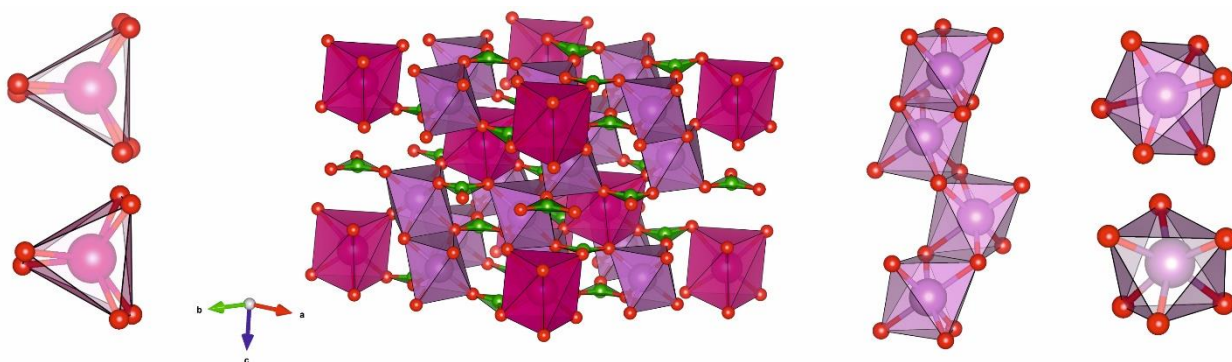


Рис. 45. Проекция кристаллической структуры $SmSc_3(BO_3)_4$ $P321$ по данным монокристалльного и порошкового рентгеноструктурного анализа. Красным цветом показаны атомы кислорода. Розовым, фиолетовым и зеленым цветом показаны $[SmO_6]^{9-}$ тригональные призмы, $[ScO_6]^{9-}$ октаэдры и $[BO_3]^{3-}$ -треугольники.

3.1.4. ИК и КР спектры

Согласно (Fausti D., et.al. 2006), тригональная элементарная ячейка содержит три формульные единицы и для того, чтобы облегчить расчеты фононных колебаний необходимо перейти к примитивной ячейке. Таким образом, примитивная ячейка содержит 20 атомов в отличии от 60 в ромбоэдрической. На Рис. 46 (левый) показаны КР спектры моноклинных

кристаллов $\text{SmSc}_3(\text{BO}_3)_4$ (а), $\text{Sm}_{0.93}\text{Y}_{0.18}\text{Sc}_{2.88}(\text{BO}_3)_4$ (б) и тригональных кристаллов $\text{SmSc}_3(\text{BO}_3)_4$ (в), $\text{Sm}_{0.33}\text{La}_{0.69}\text{Sc}_{2.98}(\text{BO}_3)_4$ (г). Все эти соединения содержат только плоские $[\text{BO}_3]^{3-}$ группы, которые имеют D_{3h} точечную группу с 4 возможными типами колебаний: $\nu_1(A_1)$, $\nu_2(A_2)$, $\nu_3(E)$ и $\nu_4(E)$ на частотах около 950, 700-800, 1250-1400 и 600cm^{-1} , соответственно. ИК спектры полученных образцов представлены на Рис. 46 (правый). Пики на (ν_4 : 1160-1250 cm^{-1} , ν_2 : 759-806 cm^{-1}) соответствуют колебаниям плоских $[\text{BO}_3]^{3-}$ групп ν_4 (внутриплоскостные), ν_2 (вращение).

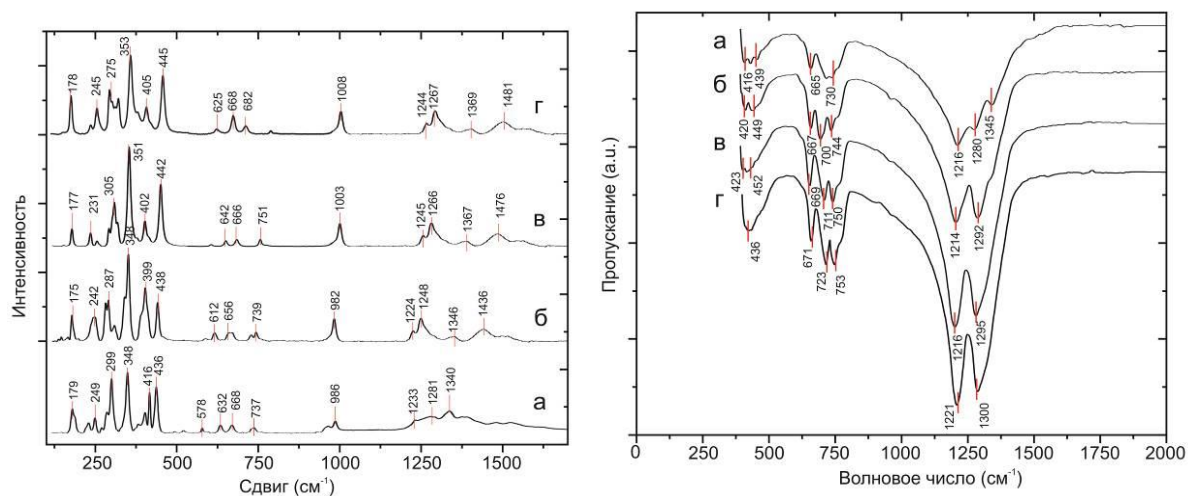


Рис. 46. КР (левый) и ИК (правый) спектры моноклинных кристаллов а) $\text{SmSc}_3(\text{BO}_3)_4$ б) $\text{Sm}_{0.93}\text{Y}_{0.18}\text{Sc}_{2.88}(\text{BO}_3)_4$ и тригональных кристаллов в) $\text{SmSc}_3(\text{BO}_3)_4$, г) $\text{Sm}_{0.33}\text{La}_{0.69}\text{Sc}_{2.98}(\text{BO}_3)_4$

3.1.5. Оптические свойства

Люминесценция

Спектры поглощения и люминесценции для моноклинных ($\text{Sm}_{0.78}\text{Sc}_{3.22}(\text{BO}_3)_4$) и тригональных ($\text{Sm}_{1.04}\text{Sc}_{2.96}(\text{BO}_3)_4$) кристаллов показаны на Рис. 47. Несколько пиков возбуждения расположены на 349 нм (${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{K}_{17/2}$), 366 нм (${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{H}_{7/2}$), 380 нм (${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{7/2}$), 406 нм (${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{7/2}$), 423 нм (${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{5/2}$), 446 нм (${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{9/2}$), 467 нм (${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$) и 481 нм (${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$), которые являются запрещёнными для f-f переходов Sm^{3+} в диапазоне 300-500 нм. Наиболее сильный пик возбуждения соответствует ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{7/2}$ переходу, расположенного на 407 нм. Спектры люминесценции для полученных

кристаллов имеют несколько типичных пиков, расположенных на 566, 602, 645, и 708 нм, которые соответствуют $4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_J$ ($J = 5/2, 7/2, 9/2$ и $11/2$) переходам. Два наиболее сильных пика люминесценции расположены на 602 и 645 нм и соответствуют $4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ и $4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$ переходам. Стоит отметить, что относительная интенсивность люминесценции кристаллов $Sm_{1.04}Sc_{2.96}(BO_3)_4$ на 6% выше, чем для $Sm_{0.78}Sc_{3.22}(BO_3)_4$.

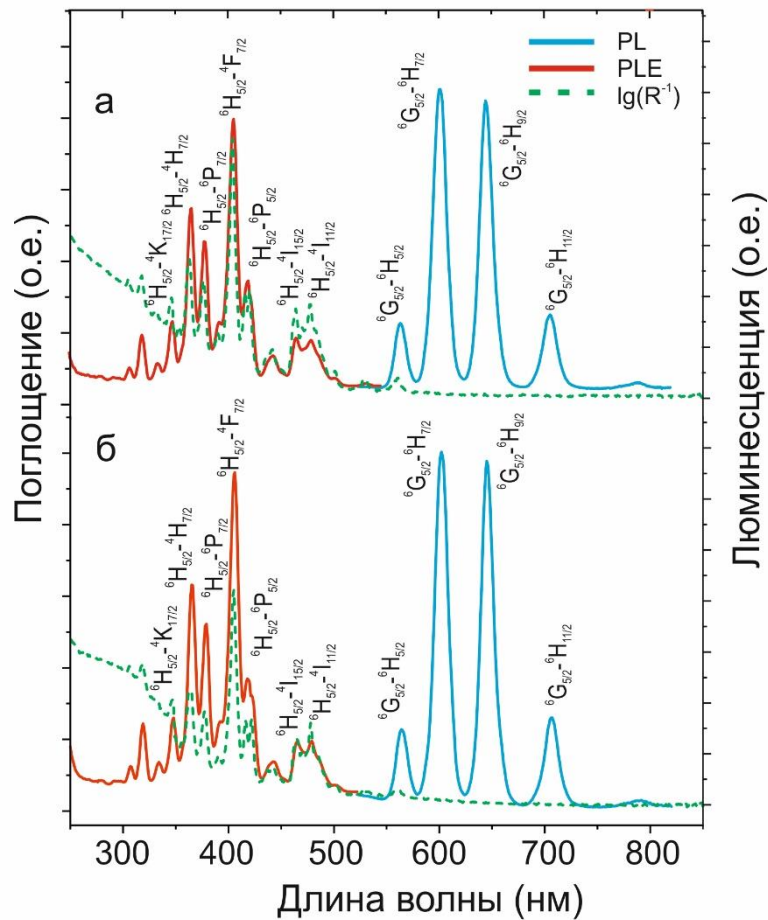


Рис. 47. Поглощение ($F(R)$ – функция) (зеленая пунктирная линия), люминесценция на $\lambda_{ex} = 250$ нм (синяя линия) и спектры возбуждения люминесценции $\lambda_{em} = 545$ нм (зеленая линия) а) моноклинных (опыт 2к) и б) тригональных (опыт 8к) кристаллов $Sm_xSc_{4-x}(BO_3)_4$

Оценка генерации второй гармоники от 1мкм лазера

Интенсивность ГВГ от интенсивности накачки для фракций 50-100 мкм кристаллов $Sm_{0.33}La_{0.69}Sc_{2.98}(BO_3)_4$, $Sm_{0.78}Sc_{3.22}(BO_3)_4$, $Sm_{1.04}Sc_{2.96}(BO_3)_4$ и KDP показаны на Рис.48а. Полученные данные подтверждают, что все полученные

кристаллы имеют коэффициент нелинейности, выше, чем KDP. Кривые интенсивности ГВГ как функция от размера частиц показаны на Рис. 48б. Интенсивность ГВГ для всех образцов увеличивается с увеличением размера частиц, что свидетельствует о выполнении в них условий фазового синхронизма. Полученные данные также позволяют оценить эффективность нелинейного преобразования для выращенных образцов. Так как их интенсивность ГВГ в 2.6 ($\text{Sm}_{0.78}\text{Sc}_{3.22}(\text{BO}_3)_4$), 3.1 ($\text{Sm}_{0.33}\text{La}_{0.69}\text{Sc}_{2.98}(\text{BO}_3)_4$) и 3.5 ($\text{Sm}_{1.04}\text{Sc}_{2.96}(\text{BO}_3)_4$) раза больше, чем у порошка KDP при плотности мощности излучения накачки $\sim 20 \text{ МВт/см}^2$, d_{eff} для них может быть оценена, как 1.6, 1.8 и $2.0 d_{\text{eff}}(\text{KDP})$, соответственно.

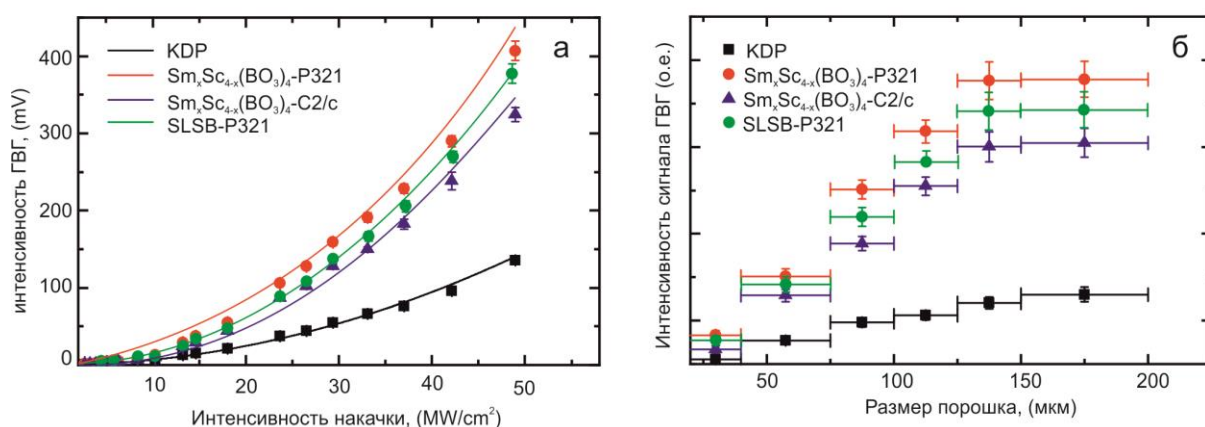


Рис. 48. Измерение на порошках $\text{Sm}_{0.33}\text{La}_{0.69}\text{Sc}_{2.98}(\text{BO}_3)_4$, $\text{Sm}_{0.78}\text{Sc}_{3.22}(\text{BO}_3)_4$, $\text{Sm}_{1.04}\text{Sc}_{2.96}(\text{BO}_3)_4$ и KDP: а) Порог лазерного разрушения от интенсивности накачки, б) Интенсивность генерации второй гармоники от размера частиц.

3.2. КРИСТАЛЛЫ РЯДА $K_7CaR_2(B_5O_{10})_3$

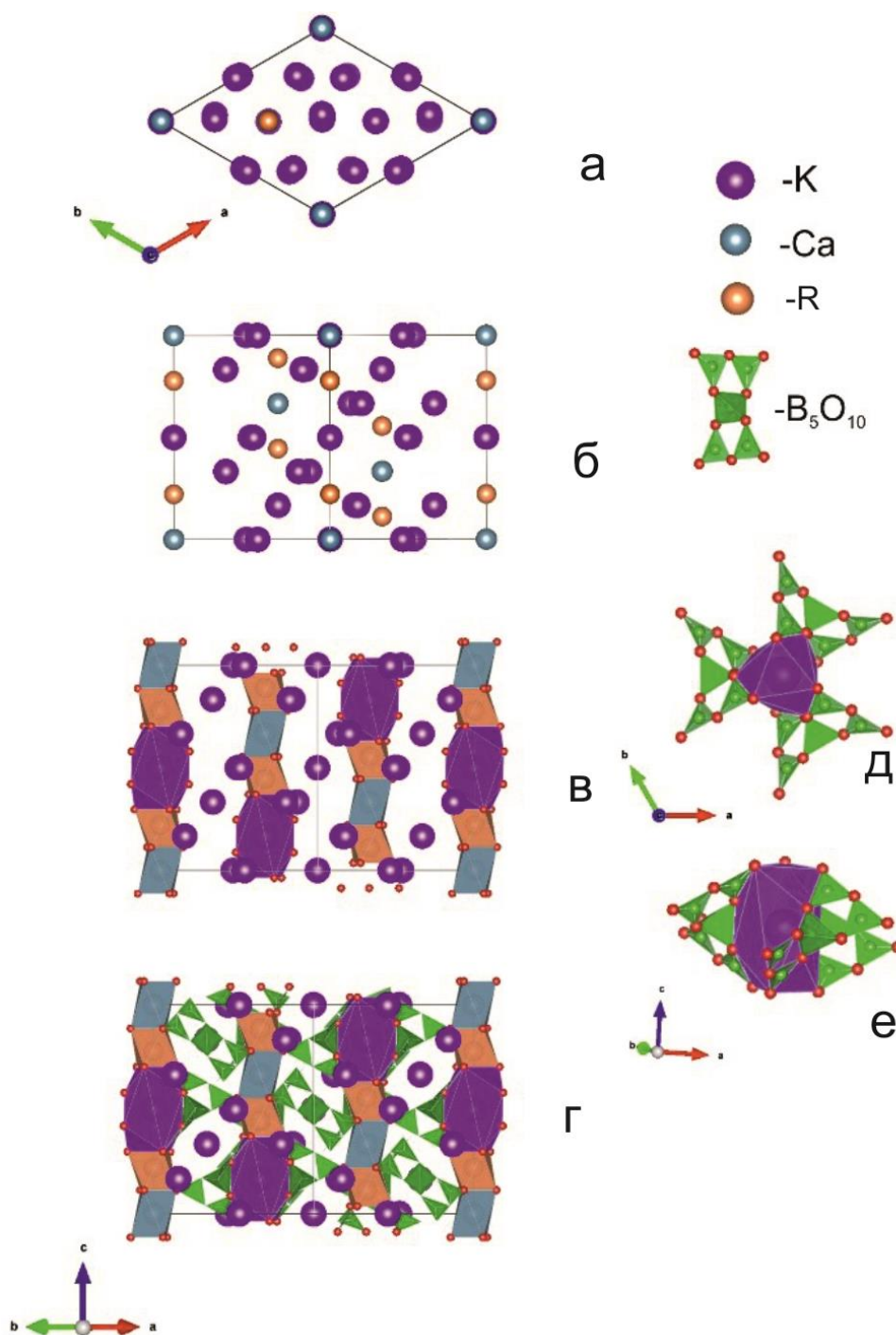


Рис. 49. Проекция кристаллической структуры $K_7CaR_2(B_5O_{10})_3$ (R- Nd, Yb, Y) построена по данным монокристалльного и порошкового рентгеноструктурного анализа. Фиолетовым и красным цветом показаны атомы калия и кислорода, соответственно. Серым, оранжевым, фиолетовым и зеленым цветом показаны RO_8 октаэдры, CaO_8 октаэдры, KO_{12} двенадцативершинники и $[BO_3]^{3-}$ треугольники.

3.2.1. Структура кристаллов

Это соединение кристаллизуется в тригональной системе в пространственной группе $R32$. Основу данной структуры составляют цепочки R-Ca-R-K,

располагающиеся на винтовых осях 3-го порядка (Рис 49а,б,в). В этих цепочках R и Ca находятся в искаженных октаэдрах, а атом K1 располагается в 12-вершиннике с координацией [6+6] (Рис 49г). 12-вершинник калия образован тремя $[B_5O_{10}]^{5-}$ -группами, напоминающими лопасти винта (Рис 49д,е), которые соединяют цепочки R-Ca-R-K между собой (Рис. 49г). В пустотах, образованных $[B_5O_{10}]^{5-}$ -группами, располагаются остальные 6 атомов K в двух позициях неправильных восьмивершинников, B_5O_{10} группа состоит из одного $[BO_4]^{5-}$ тетраэдра, для которого все кислороды являются общими с четырьмя $[BO_3]^{3-}$ -группами.

3.2.2. ИК и Раман спектры

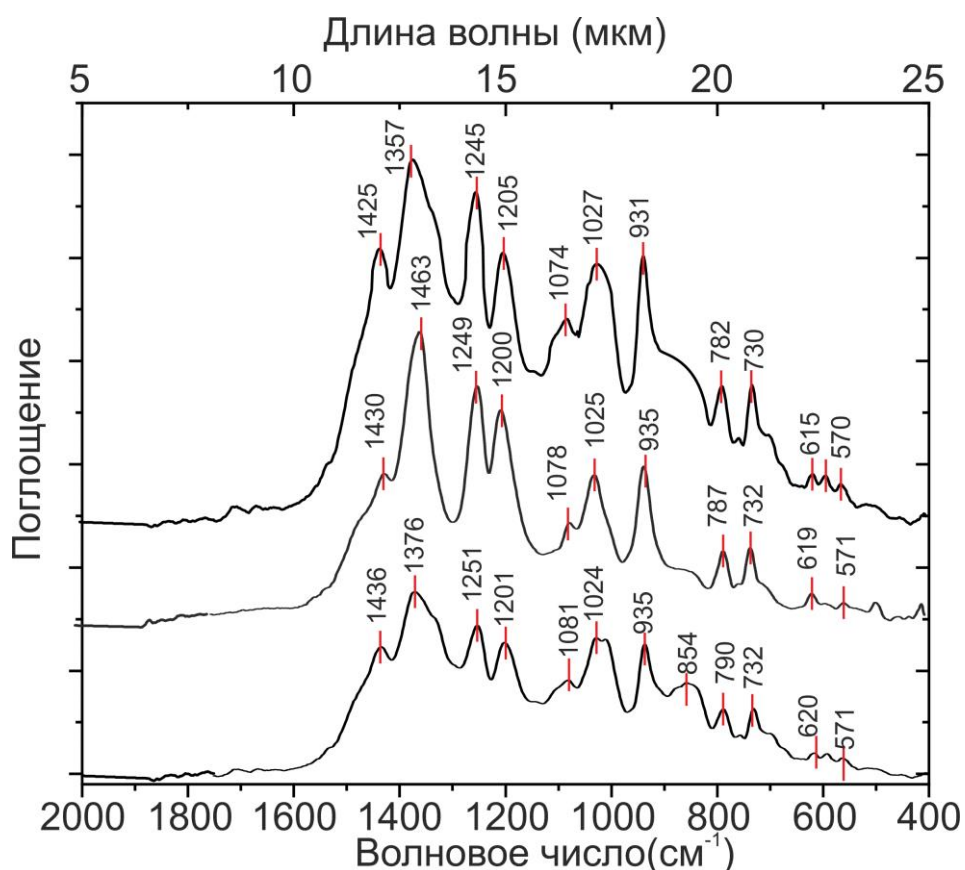


Рис. 50. ИК спектры, а) $K_7CaNd_2(B_5O_{10})_3$, б) $K_7CaYb_2(B_5O_{10})_3$, в) $K_7CaY_2(B_5O_{10})_3$.

Дополнительно образцы в виде порошков были изучены методами ИК и Рамановской спектроскопии, что позволило более детально описать колебательные моды для ряда $K_7CaR_2(B_5O_{10})_3$ (R- Nd, Yb, Y). Однако полностью охарактеризовать колебательные моды структуры $K_7CaR_2(B_5O_{10})_3$

трудно из-за сложности строения. Тем не менее, нами выделены колебания для $[\text{B}_5\text{O}_{10}]^{5-}$ -групп, которые состоят из $[\text{BO}_3]^{3-}$ -треугольников и $[\text{BO}_4]^{5-}$ -тетраэдров. Для $[\text{BO}_3]$ треугольников соответствуют вибрационные моды ν_2 , ν_3 , ν_4 активные для ИК и ν_2 , ν_3 , ν_4 активны для КР спектров, а для $[\text{BO}_4]^{5-}$ -тетраэдров все 4 моды активны как в ИК так и КР спектрах.

На Рис. 50. показаны ИК спектры для кристаллов $\text{K}_7\text{CaR}_2(\text{B}_5\text{O}_{10})_3$. Данными спектрами было подтверждено, что бор находится в двух координациях тройной ν_3 (1208- 1379 cm^{-1}), ν_2 (734, 782 cm^{-1}) и четверной ν_3 (942- 1034 cm^{-1}).

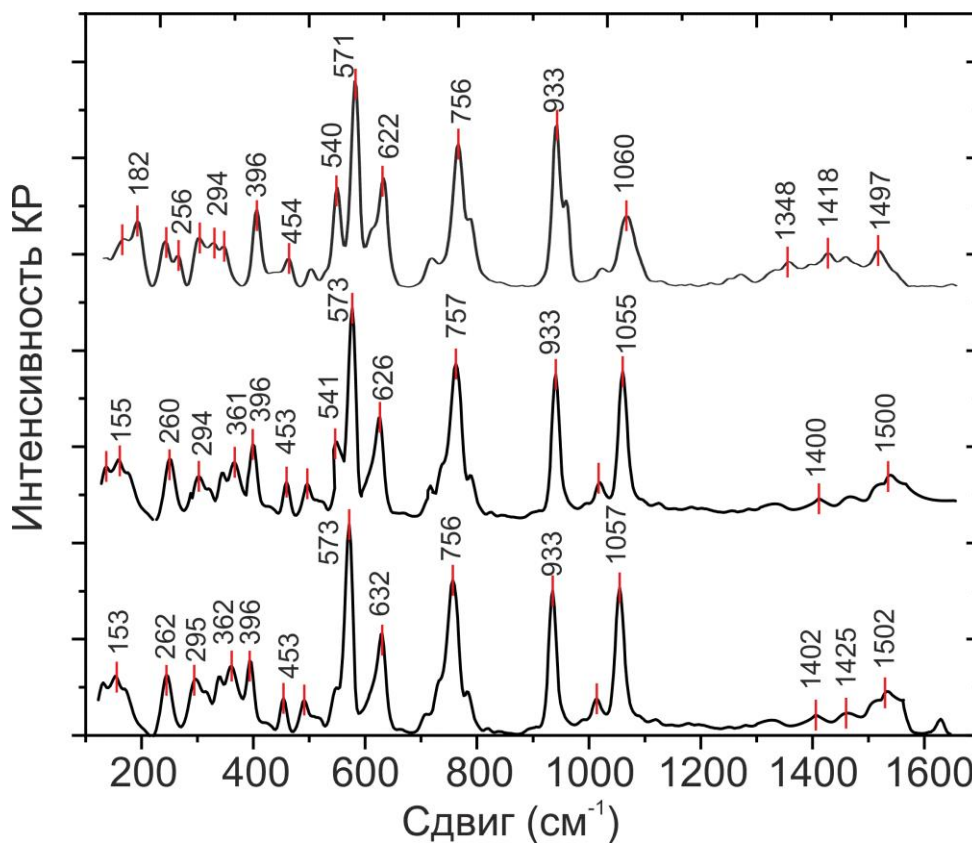


Рис. 51. КР спектры, а) $\text{K}_7\text{CaNd}_2(\text{B}_5\text{O}_{10})_3$, б) $\text{K}_7\text{CaYb}_2(\text{B}_5\text{O}_{10})_3$, в) $\text{K}_7\text{CaY}_2(\text{B}_5\text{O}_{10})_3$.

На Рис. 51 изображены КР спектры для $\text{K}_7\text{CaR}_2(\text{B}_5\text{O}_{10})_3$. На данном спектре колебаниям BO_3 плоским треугольникам соответствуют колебания ν_4 628 cm^{-1} –деформационные ν_2 710-786 cm^{-1} -внеплоскостные, ν_1 937 cm^{-1} -валентные, ν_3 1335-1525 cm^{-1} -валентные ассиметричные колебания, а BO_4 тетраэдрам ν_2 402 cm^{-1} -валентные колебания, ν_4 503 cm^{-1} –деформационные,

ν_1 546 cm^{-1} -симметричные колебания. Колебания на 124-300 cm^{-1} предположительно соответствуют CaO_6 и RO_6 .

3.2.3. Термический анализ

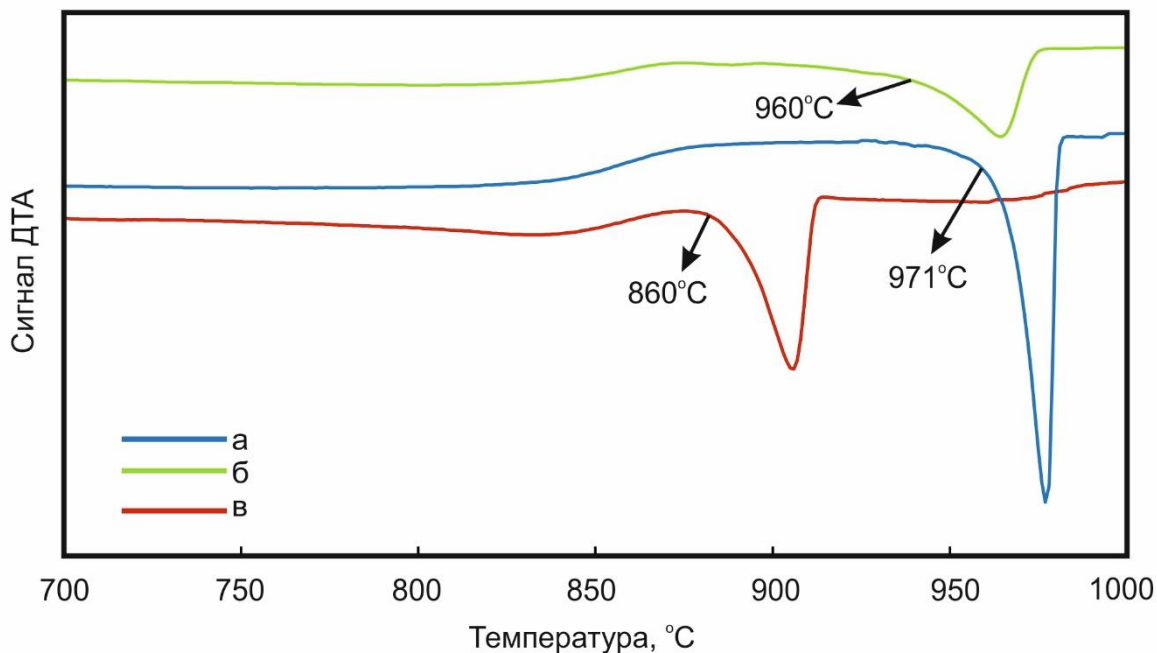


Рис. 52. Термограммы кристаллов при нагреве, а) $\text{K}_7\text{CaYb}_2(\text{B}_5\text{O}_{10})_3$, б) $\text{K}_7\text{CaY}_2(\text{B}_5\text{O}_{10})_3$, в) $\text{K}_7\text{CaNd}_2(\text{B}_5\text{O}_{10})_3$.

На Рис. 52 показана термограмма для кристалла $\text{K}_7\text{CaY}_2(\text{B}_5\text{O}_{10})_3$, который плавится при 960°C (интенсивный эндотермический эффект при нагреве). Плавление происходит инконгруэнтно, о чем можно судить из-за разности рентгенограмм до и после ДТА. Аналогичные кривые наблюдаются и для образцов с Yb и Nd с некоторыми температурными сдвигами. Для кристаллов $\text{K}_7\text{CaYb}_2(\text{B}_5\text{O}_{10})_3$ и $\text{K}_7\text{CaNd}_2(\text{B}_5\text{O}_{10})_3$ температуры плавления составляют 971 и 860°C, соответственно. Стоит отметить, что ввиду высокой концентрации B_2O_3 в расплаве, при охлаждении происходит стеклование расплава.

3.2.4. Оптические измерения

Люминесценция

Изучение спектров поглощения проводилось для порошковых образцов обеих групп кристаллов в широком диапазоне спектра на спектрофотометре Cary 5000 с использованием техники СДО, а также

тестовые измерения на пропускание с монокристаллическими пластинками. Представлены данные в диапазоне 200-1100нм (Рис. 53). Кристаллы соединения с Y прозрачны во всем диапазоне. Тогда как в диапазоне длин волн от 200 до 1000нм спектры кристаллов с Nd и Yb показывают типичные пики поглощения для этих ионов лантаноидов, Рис. 53 и 54, соответственно. Наблюдаемые пики связаны с известными переходами из основного состояния $4F^n$ в возбуждённое Nd^{3+} (более подробно $4I_{9/2} \rightarrow 4G_{9/2}, 4G_{7/2}, 2K_{13/2}$ на 500-550нм, $4I_{9/2} \rightarrow 4G_{5/2}, 2G_{5/2}$ на 585 нм, $4I_{9/2} \rightarrow 4F_{9/2}$ на 683 нм, $4I_{9/2} \rightarrow 4F_{7/2}, 4S_{3/2}$ на 750 нм, и $4I_{9/2} \rightarrow 4F_{5/2}, 2H_{9/2}$ на 805 нм. Менее богатый спектр для Yb^{3+} (две полосы в ИК области – переход между стояниями $2F_{7/2}$ и $2F_{5/2}$).

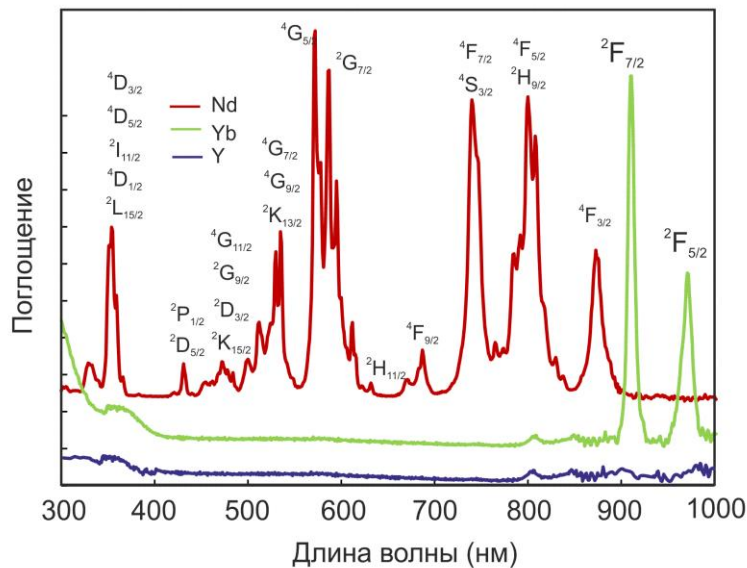


Рис. 53. Спектры поглощения $K_7CaYb_2(B_5O_{10})_3$, $K_7CaY_2(B_5O_{10})_3$, $K_7CaNd_2(B_5O_{10})_3$.

От $\lambda=1100$ нм до 2.2 мкм, кристаллы не имеют полос поглощения. Начиная с ~ 5 мкм проявляются колебательные полосы поглощения соответствующих химических групп (Рис. 50).

Результаты исследования излучательных характеристик синтезированных кристаллов приведены на Рис. 54. В области 870-940 нм находится полоса мощного излучения образца с неодимом - $K_7CaNd_2(B_5O_{10})_3$, относящаяся к известному переходу между состояниями $4F_{3/2} \rightarrow 4I_{9/2}$. На этом переходе работают неодимовые лазеры в квазитрехуровневой схеме (~ 946 нм

в матрице алюмо-иттриевого граната). Более длинноволновый переход $\text{Nd } ^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$, характерный для четырехуровневой схемы генерации (1064 нм в матрице алюмо-иттриевого граната) в исследуемых кристаллах выражен слабо.

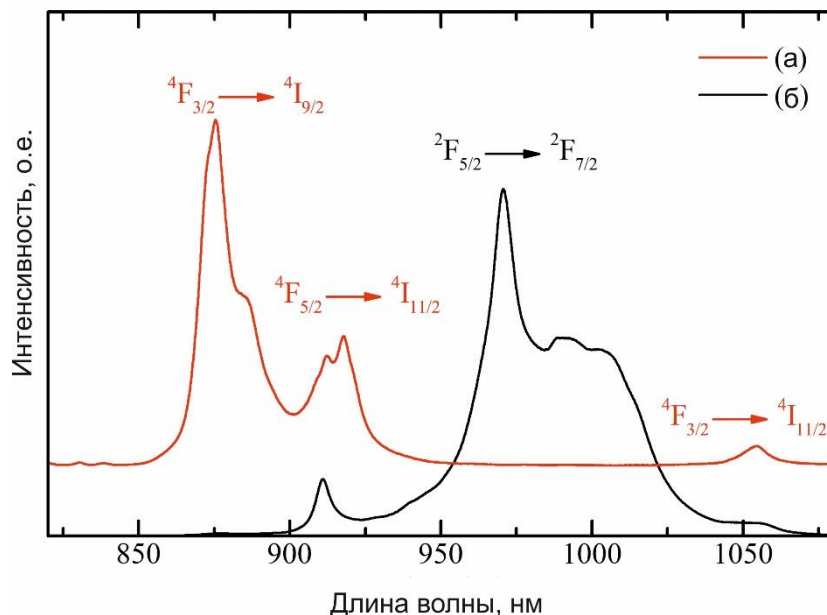


Рис. 54. Спектры излучения кристаллов а) $\text{K}_7\text{CaNd}_2(\text{B}_5\text{O}_{10})_3$, б) $\text{K}_7\text{CaYb}_2(\text{B}_5\text{O}_{10})_3$.

Образец с иттербием $\text{K}_7\text{CaYb}_2(\text{B}_5\text{O}_{10})_3$, имеет характерную полосу излучения в области 950-1050 нм, относящуюся к переходу $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{I}_{7/2}$, которая классически используется для генерации в иттербиевых лазерах, работающих по квазитрехуровневой схеме (~1030 нм в матрице алюмо-иттриевого граната).

Исходя из люминесцентных свойств, для исследования возможности усиления были выбраны монокристаллические образцы $\text{K}_7\text{CaNd}_2(\text{B}_5\text{O}_{10})_3$ и $\text{K}_7\text{CaYb}_2(\text{B}_5\text{O}_{10})_3$ толщиной 5 мм. Образцы облучались непрерывным излучением полупроводниковых диодных лазеров мощностью около 30 мВт с длинами волн 808 и 910 нм, соответственно. В качестве слабого затравочного сигнала была использована часть коллимированного излучения галогенной лампы, выделяемая интерференционными фильтрами в области 880 нм для образцов с Nd и 980 нм для Yb. Тестирование проводилось в квазипродольной схеме возбуждения. На выходе было получено максимальное усиление

затравочного сигнала в 1.5 раза для кристаллов с Yb и в 1.3 раза для кристаллов с Nd.

Оценка интенсивности генерации второй гармоники

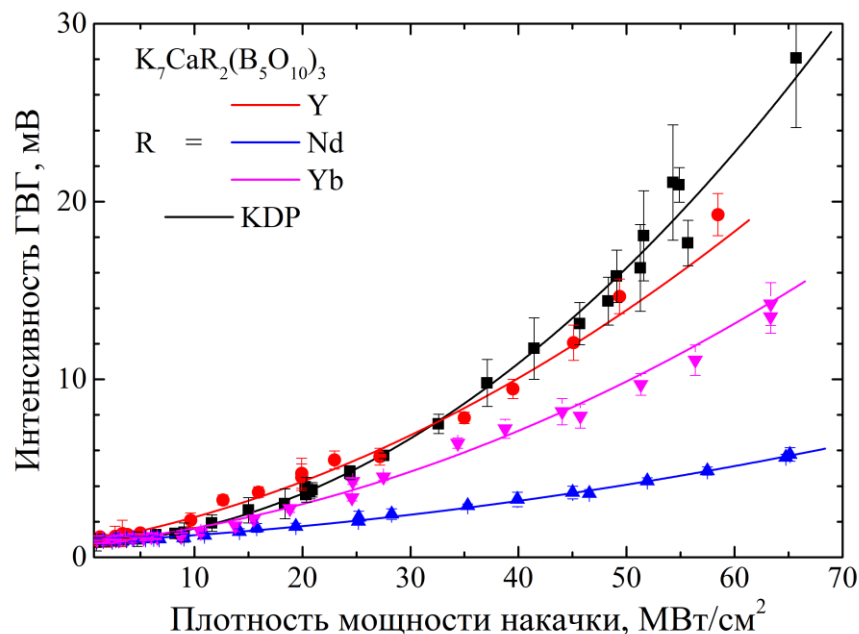


Рис. 55. Интенсивность ГВГ в исследуемых порошках, размер фракции 50-100 мкм.

На Рис. 55 представлено сравнение интенсивности ГВГ в исследуемых порошках $K_7CaR_2(B_5O_{10})_3$, по сравнению с порошком KDP, для фракции 50-100 мкм. Точками изображены экспериментальные данные, сплошные линии – аппроксимация полином 2-ой степени с учётом инструментальной погрешности. По полученным в ходе исследования данным были построены зависимости относительной интенсивности ГВГ $K_7CaR_2(B_5O_{10})_3$, где $R = Y, Nd, Yb$, по сравнению с KDP. Представленные данные демонстрируют, что нелинейный кристалл $K_7CaY_2(B_5O_{10})_3$ обладает сравнимым с KDP коэффициентом эффективной нелинейности, что ранее было отмечено в работе (Mutailiru et. al. 2017). Как показано в работе (Halasyamani et. al. 2017), для типичных боратов, у которых выполняется условие фазового синхронизма, начиная с некоторого размера фракции, интенсивность ГВГ практически не изменяется. С другой стороны, исследуемые порошки с ионами Nd^{3+} и Yb^{3+} проявляют зависимость интенсивности от размера

фракции, типичную для материалов, в которых не выполняется условие фазового синхронизма. Однако, исходя из данных структурного анализа, в исследуемых кристаллах отсутствует центральная симметрия (группа $R32$), соответственно, снижение эффективности ГВГ скорее связано с наличием поглощения на удвоенной частоте накачки и это наиболее сильно сказывается для кристалла с Nd. С другой стороны, как видно из Рис. 56, для фракции 50-100 мкм при малых плотностях мощности накачки, когда влияние поглощения излучения на удвоенной частоте минимально, интенсивность ГВГ в порошках $K_7CaR_2(B_5O_{10})_3$ оказывается сравнимой, с интенсивностью генерируемой порошком KDP.

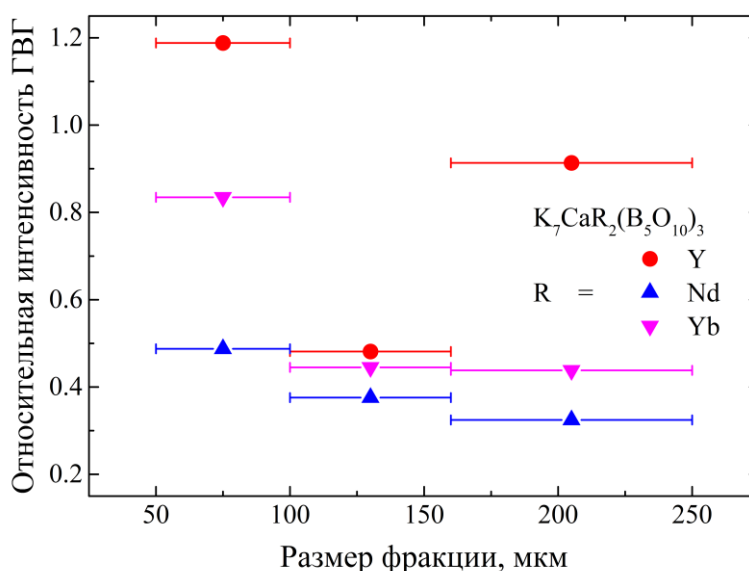


Рис. 56. Относительная интенсивность ГВГ для ряда $K_7CaR_2(B_5O_{10})_3$.

Как показано в работе (Yu et.al. 2016), для создания лазерно-активных сред на самоудвоении частоты не требуется высоких коэффициентов нелинейной восприимчивости, но требуется высокая оптическая стойкость и возможность механической обработки НК. Исследуемые кристаллы удовлетворяют данным параметрам, что позволяет использовать их в качестве активных сред с самоудвоением частоты.

3.3. Кристаллы ряда $\text{KCaLn}(\text{BO}_3)_2$

3.3.1. Синтез соединений $\text{KCaLn}(\text{BO}_3)_2$

Твердофазный синтез проводился из смеси компонентов, взятых в соотношении с формульным составом $\text{KCaLn}(\text{BO}_3)_2$, содержащих, соответственно, мол. %: карбонат калия K_2CO_3 – 12,5%; карбонат кальция CaCO_3 – 25%; борную кислоту H_3BO_3 - 50% и оксид редкоземельного элемента R_2O_3 - 12,5%. Исходную шихту однородной смеси загружали в платиновый тигель, а затем помещали в печь при температуре 650°C и выдерживали в течение суток для удаления H_2O и CO_2 . После отжига шихту тщательно перетирали и прессовали в таблетку. Прессование таблетки производилось на гидравлическом прессе с давлением 50 кг/см^2 . Таблетку (диаметр 10мм, высота 1,5 мм) помещали в тигель и ступенчато повышали температуру с шагом 50°C . Время выдержки составляло 8-12 ч. Синтезированные при разных температурах образцы исследовали с помощью рентгенофазового анализа (РФА).

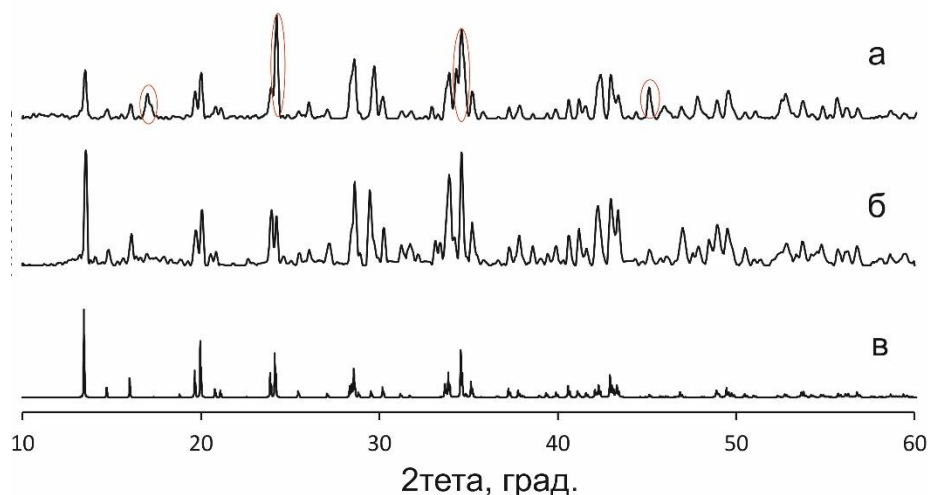


Рис. 57. Порошковые рентгенограммы образцов $\text{KCaNd}(\text{BO}_3)_2$ а) не спрессованный, б) спрессованный порошок, в) расчетная. Примесная фаза обведена красными овалами.

Традиционным методом твердофазного синтеза из исходной смеси компонентов синтезировать $\text{KCaLn}(\text{BO}_3)_2$ не удалось. На рентгенограммах порошков, отожженных при 850°C , наблюдали примеси промежуточных

продуктов реакции, а при 900°C примесь продукта разложения - CaRBO₄ (Рис. 58). Однако при прессовании порошка были получены беспримесные порошки KCaLn(BO₃)₂ (Рис. 57), что связано с увеличением контактной поверхности, что позволяет ускорить взаимодействие между реагирующими компонентами.

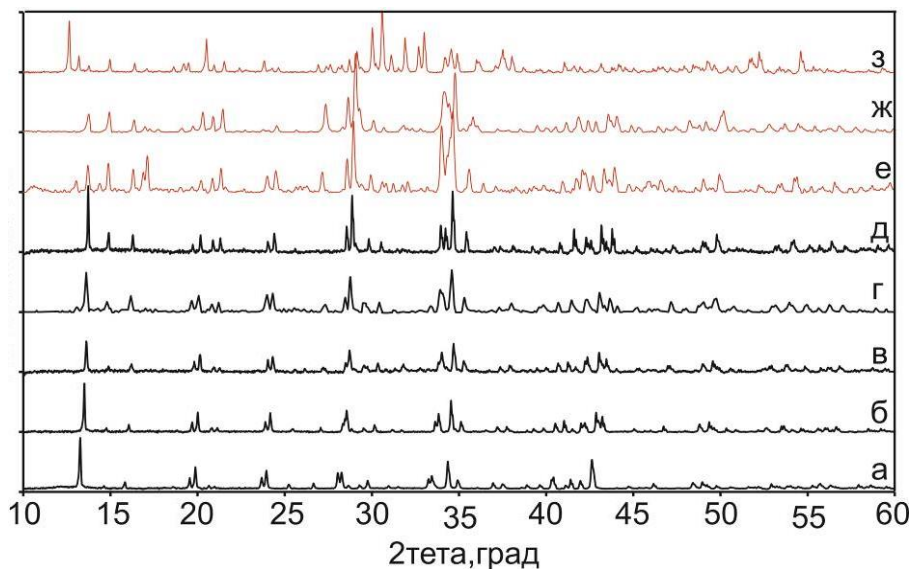
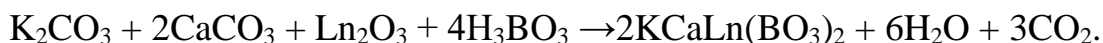


Рис. 58. Порошковые рентгенограммы образцов KCaLn(BO₃)₂, где Ln= La (а), Pr (б), Nd (в), Sm (г), Eu (д), Gd (е), Ho (ж), Yb (з).

На Рис. 58 показаны рентгенограммы образцов KCaLn(BO₃)₂, синтезированных при 850°C по вышеописанной методике. Образцы, содержащие La-Eu, являются изоструктурными и кристаллизуются в пространственной группе *Pbca* с параметрами элементарной ячейки, приведенной в Таблице 9. Таким образом, данные соединения могут быть синтезированы согласно реакции:



Стоит отметить, что соединения с Gd-Lu не формируются, что, вероятно, связано с меньшими радиусами катионов. Реакция в твердой фазе протекает согласно уравнению:

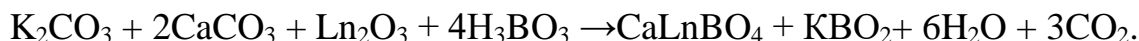


Таблица 9. Параметры ЭЯ для соединений $\text{KCaLn}(\text{BO}_3)_2$, где $\text{R} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$, рассчитанные по данным РФА.

Соединение	a, Å	b, Å	c, Å	V, Å ³
$\text{KCaLa}(\text{BO}_3)_2$	10.279(1)	9.0959(5)	13.3889(7)	1251.88(3)
$\text{KCaPr}(\text{BO}_3)_2$	10.2447(3)	9.0661(4)	13.2242(4)	1228.28(1)
$\text{KCaNd}(\text{BO}_3)_2$	10.1974(9)	9.0266(5)	13.1418(1)	1209.69(3)
$\text{KCaSm}(\text{BO}_3)_2$	10.1576(5)	9.0023(6)	13.0832(1)	1189.89(5)
$\text{KCaEu}(\text{BO}_3)_2$	10.1273(1)	8.9740(5)	13.0478(7)	1176.53(4)

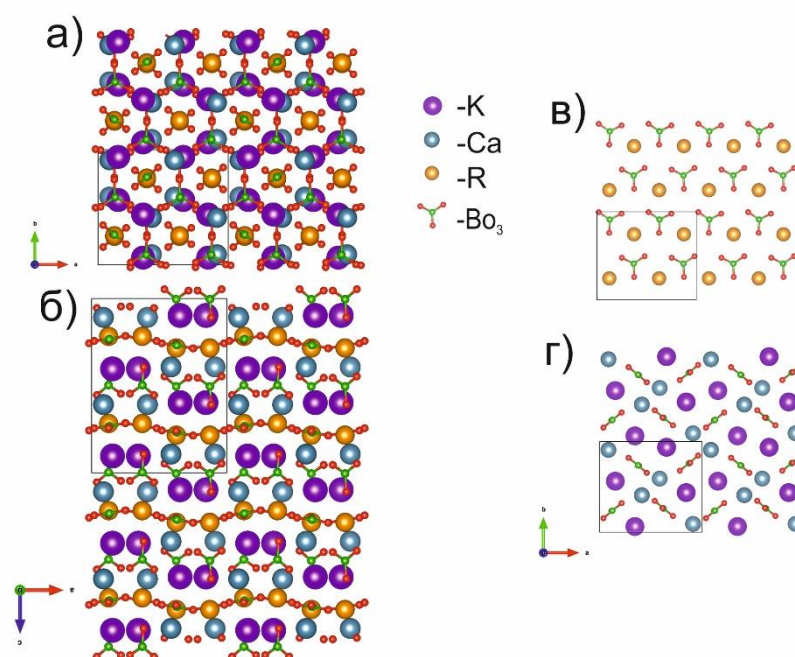


Рис. 59. Проекция кристаллической структуры $\text{KCaLn}(\text{BO}_3)_2$ ($\text{Ln} = \text{La-Eu}$) построена по данным монокристалльного и порошкового рентгеноструктурного анализа. Фиолетовым и красным цветом показаны атомы калия и кислорода, соответственно. Зеленым цветом показаны атомы бора.

3.3.2. Структура кристаллов

Согласно рентгеноструктурному анализу, $\text{KCaLn}(\text{BO}_3)_2$ ($\text{R} = \text{La-Eu}$) кристаллизуются в пространственной группе $Pbca$. Для данных кристаллов характерна 4-х слойная структура, которая показана на Рис. 59. В данной

структуре все атомы имеют тройную координацию и представляют собой изолированные $[\text{BO}_3]^{3-}$ треугольники, ориентированные перпендикулярно c для слоя А и вдоль b - для слоя В (Рис. 59 а,б). Таким образом, первый тип слоев сформирован LnO_9 полиэдрами, соединяющимися друг с другом при помощи VO_3 групп. Цепочки искажённых CaO_6 октаэдров и KO_8 полиэдров, вытянутых вдоль b и соединённые VO_3 группами, формируют второй тип слоев.

Структура $\text{KCaR}(\text{BO}_3)_2$, аналогично структуре бюшлиита, состоит из MO_3 слоев. Слои между собой соединяются полиэдрами Ln. Каждый $[\text{M}(\text{BO}_3)]$ слой формирует одну позицию А катиона. Такое расположение атомов в структуре приводит к формированию двухслойного пакета $\{[\text{M}(\text{BO}_3)]\text{-A-}[\text{M}(\text{BO}_3)]\}$ (Рис. 60). Таким образом, соединение $\text{KCaR}(\text{BO}_3)_2$ имеет инвертированную структуру относительно $\text{NaBaY}(\text{BO}_3)_2$.

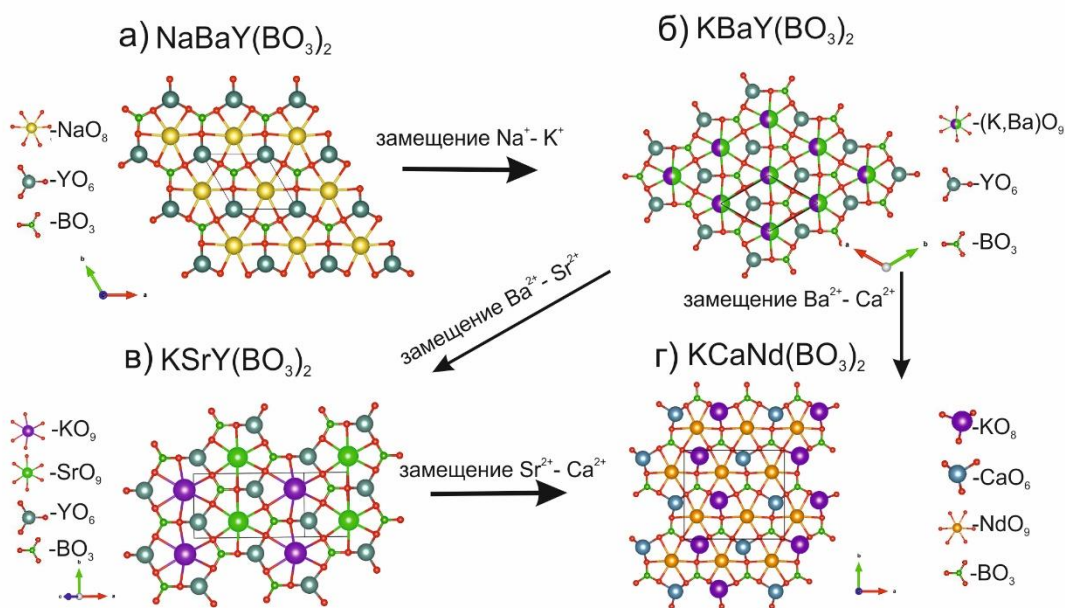


Рис. 60. Структура кристаллов а) $\text{NaBaR}(\text{BO}_3)_2$, б) $\text{KBaY}(\text{BO}_3)_2$, в) $\text{KSrR}(\text{BO}_3)_2$ и г) $\text{KCaR}(\text{BO}_3)_2$.

3.3.3. ИК и КР спектры

Дополнительно образцы в виде порошков были изучены методами ИК и Рамановской спектроскопии, что позволило более детально описать колебательные моды для ряда $\text{KCaLn}(\text{BO}_3)_2$ ($\text{R} = \text{La-Eu}$).

Исходя из имеющихся структурных и литературных данных по схожим соединениям были рассчитаны активные колебательные ИК и КР моды. Колебательное представление для зон Бриллюэна фазы с пространственной группой $Pbca$ выглядит как $36A_g + 36A_u + 36B_{1g} + 36B_{1u} + 36B_{2g} + 36B_{2u} + 36B_{3g} + 36B_{3u}$. Однако полностью охарактеризовать колебательные моды структуры $KCaLn(VO_3)_2$ трудно из-за сложности ее строения. Тем не менее, нами выделены колебания для $[VO_3]^{3-}$ -групп, которые имеют активные вибрационные моды ν_2 и ν_4 , активные для ИК, и ν_2 , ν_3 , ν_4 , активны для КР спектров. ИК спектры соединений $KCaLn(VO_3)_2$ приведены на Рис. 61. Пики на 1208 , 1379 cm^{-1} и 620 , 782 cm^{-1} соответствуют двум главным модам колебаний VO_3 , а именно ν_4 (внутриплоскостные), ν_2 (вращение).

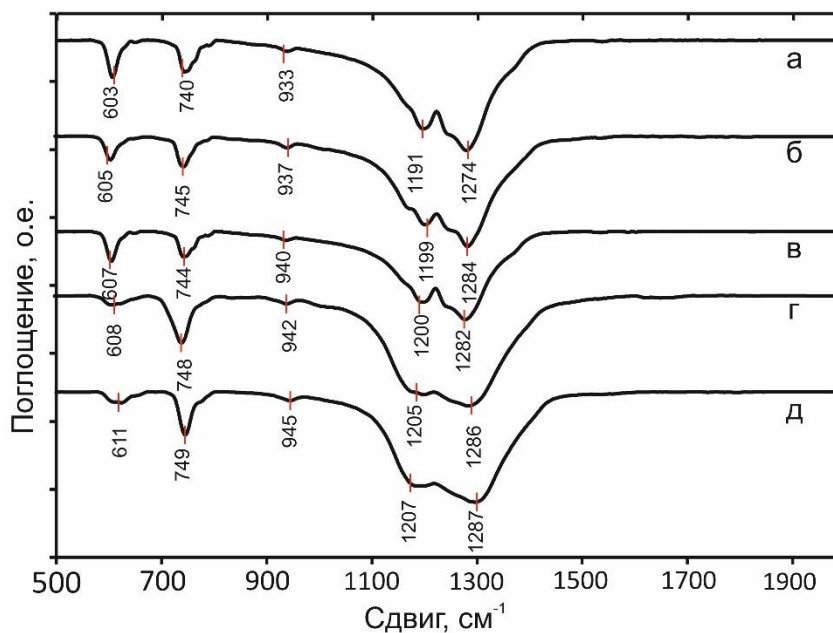


Рис. 61. ИК спектры, а) $KCaLa(VO_3)_2$, б) $KCaPr(VO_3)_2$, в) $KCaNd(VO_3)_2$, г) $KCaSm(VO_3)_2$, д) $KCaEu(VO_3)_2$.

КР спектры приведены на Рис. 62. Пики поглощения на 1335 - 525 , 956 - 959 , и 600 - 650 cm^{-1} , вероятно, соответствуют симметричным валентным, внеплоскостным деформационным и внутриплоскостным деформационным колебаниям VO_3 групп. Пики в диапазоне 100 - 300 cm^{-1} , вероятно, соответствуют колебаниям CaO_6 , KO_8 и LnO_9 полиэдров.

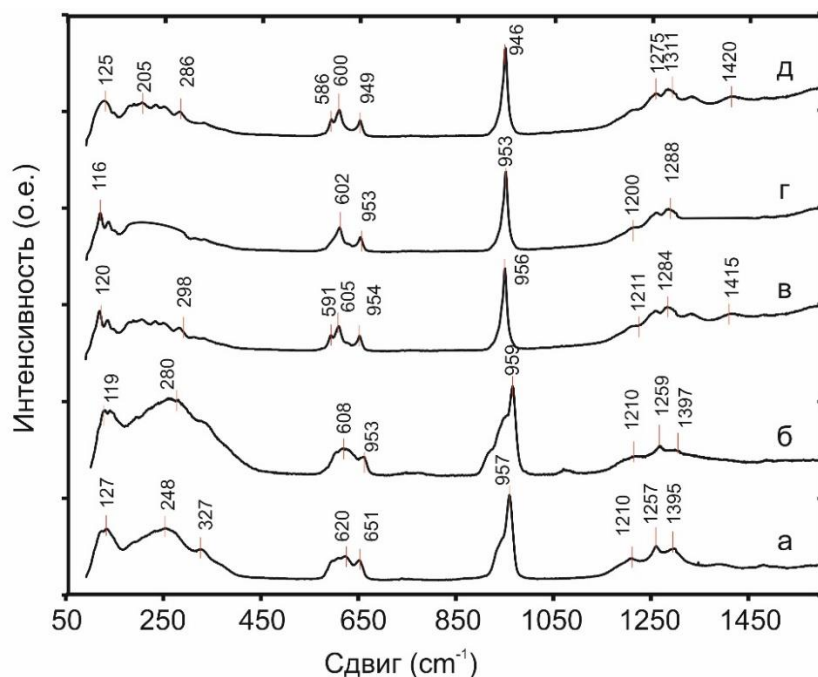


Рис. 62. КР спектры, а) $\text{KCaLa}(\text{BO}_3)_2$, б) $\text{KCaPr}(\text{BO}_3)_2$, в) $\text{KCaNd}(\text{BO}_3)_2$, г) $\text{KCaSm}(\text{BO}_3)_2$, д) $\text{KCaEu}(\text{BO}_3)_2$.

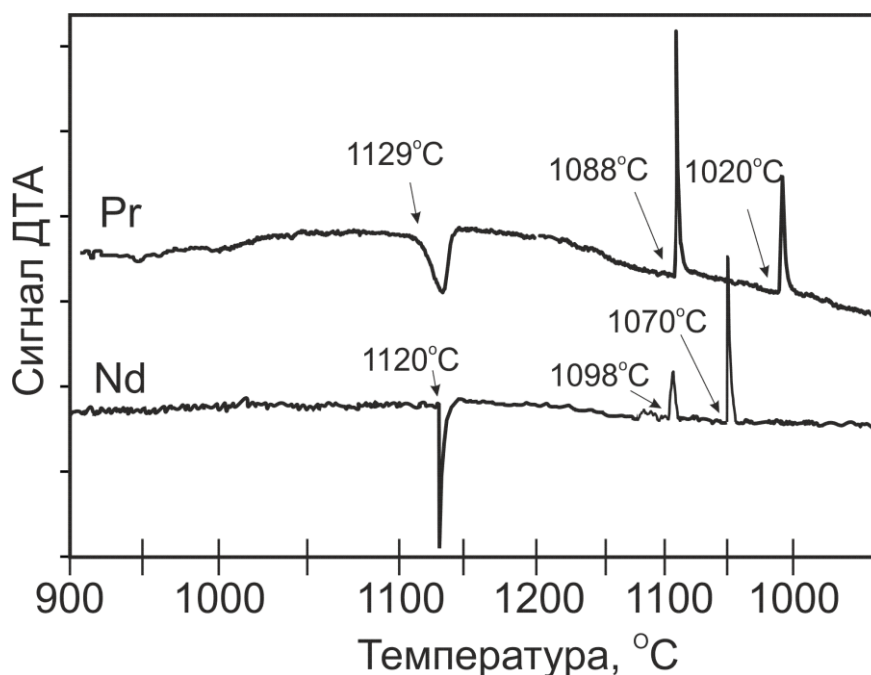


Рис. 63. Кривые ДТА для $\text{KCaNd}(\text{BO}_3)_2$ и $\text{KCaPr}(\text{BO}_3)_2$.

3.3.4. Термический анализ

На рисунке 64 приведены термограммы образцов $\text{KCaNd}(\text{BO}_3)_2$ / $\text{KCaPr}(\text{BO}_3)_2$, наличие одного пика на кривых нагрева при 1120/1104°C и двух пиков на кривых охлаждения при 1098/1085 и 1070/1050°C свидетельствует об инконгруэнтном плавлении вещества и подтверждено РФА. При плавлении данные соединения разлагаются на $\text{Ca}_3\text{Ln}_3\text{B}_5\text{O}_{15}$ и KBO_2 (Рис. 64).

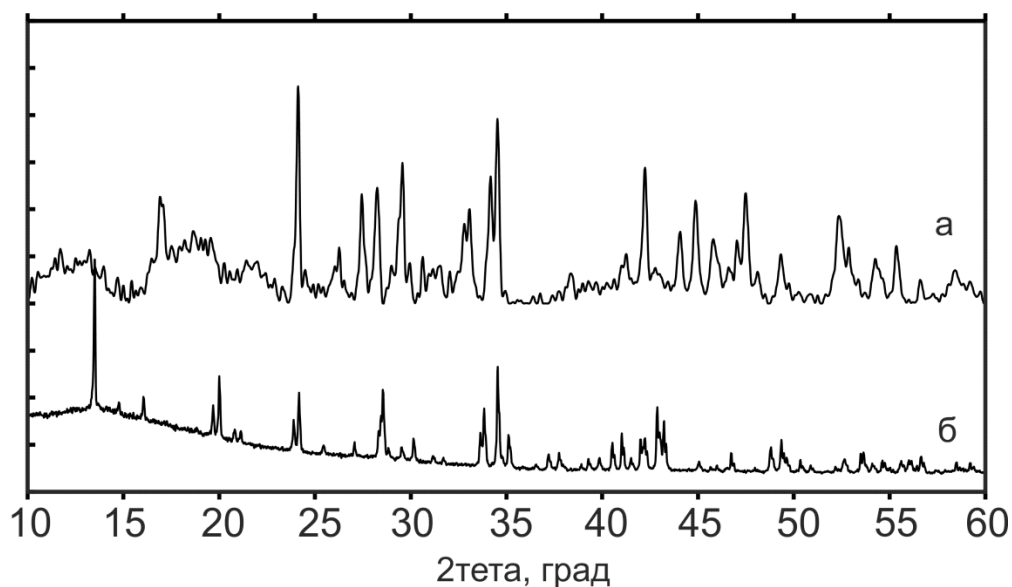


Рис. 64. Рентгенограммы $\text{KCaPr}(\text{VO}_3)_2$: а) после плавления, б) выращенные кристаллы.

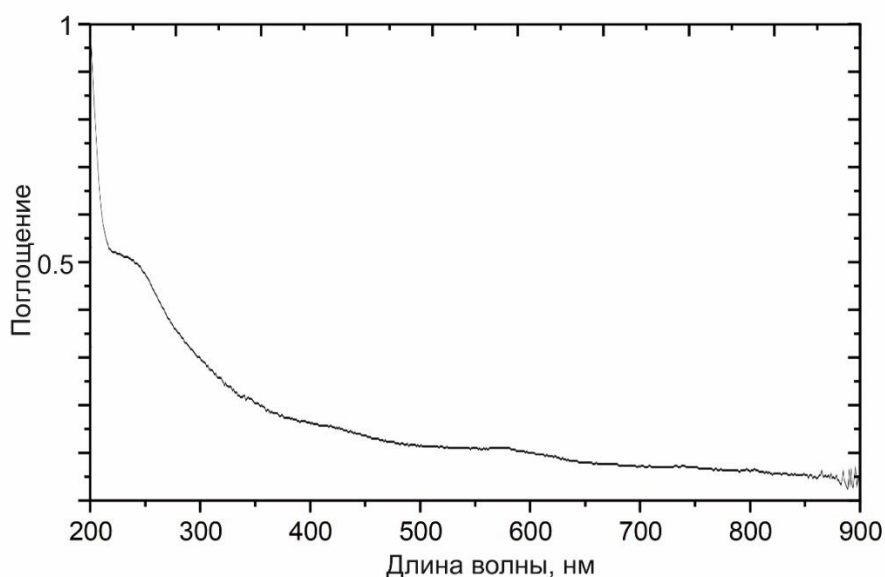


Рис. 65. Поглощение (F(R) – функция) $\text{KCaLa}(\text{VO}_3)_2$.

3.3.5. Оптические свойства

Спектры пропускания и люминесценции $\text{KCaLn}(\text{VO}_3)_2$ ($\text{Ln} = \text{La-Eu}$) от УФ до ИК диапазона показаны на Рис. 65,66. Образцы демонстрируют типичные пики поглощения для образцов, содержащих Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} и Eu^{3+} в диапазоне длин волн 200-900 нм (Рис. 66 (зеленая пунктирная линия)) и отсутствие пиков для образца с La^{3+} (Рис.65). На Рис. 66а наблюдаемые пики связаны с хорошо известными переходами электронов из основного

электронного состояния 3H_4 для Pr^{3+} в возбужденные состояния 3P_2 , $^3P_1+^1I_0$, 3P_0 , и 1D_2 . Для кристаллов, содержащих Nd^{3+} , пики связаны с переходами электронов с основного электронного состояния $^4I_{9/2}$ в возбужденное состояние (более подробно $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{9/2}$, $^4G_{7/2}$, $^2K_{13/2}$ на 500-550 нм, $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}$, $^2G_{5/2}$ на 585 нм, $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$ на 683 нм, $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$, $^4S_{3/2}$ на 750 нм и $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{5/2}$, $^2H_{9/2}$ на 805 нм) (Рис. 67б). На спектре (Рис. 66в) $KCaSm(BO_3)_2$ пики расположены на 349 нм ($^6H_{5/2} \rightarrow ^4K_{17/2}$), 366 нм ($^6H_{5/2} \rightarrow ^4H_{7/2}$), 380 нм ($^6H_{5/2} \rightarrow ^6P_{7/2}$), 406 нм ($^6H_{5/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$), 423 нм ($^6H_{5/2} \rightarrow ^6P_{5/2}$), 446 нм ($^6H_{5/2} \rightarrow ^4G_{9/2}$), 467 нм ($^6H_{5/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) и 481 нм ($^6H_{5/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$), которые являются характерными для Sm^{3+} в диапазоне 300- 500 нм. Спектр поглощения $KCaEu(BO_3)_2$ имеет несколько слабо выраженных пиков на 356, 385, 396, 460 и 545 нм, которые соответствуют переходам $^7F_0 \rightarrow ^5D_3$, $^7F_0 \rightarrow ^5G_{4/2}$, $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$, $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$, $^7F_0 \rightarrow ^5D_1$, соответственно.

Результаты исследования люминесцентных характеристик полученных кристаллов приведены на Рис. 66. Люминесцентный спектр $KCaPr(BO_3)_2$ демонстрирует типичное излучение, которое соответствует переходам электронов в ионах Pr^{3+} (Рис 66а). Эти линии люминесценции в диапазоне длин волн 500-800 нм возникают за счет излучательных переходов $^3P_0 \rightarrow ^3H_5$ (530 нм), 3H_6 (630 нм), 2F_2 (670 нм), 3F_3 (723 нм) и 3F_4 (740 нм). Образец $KCaNd(BO_3)_2$ имеет пики люминесценции на 875 и 1064 нм, которые соответствуют переходам $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ и $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$, соответственно (Рис.66б). Спектр люминесценции для $KCaSm(BO_3)_2$ (Рис. 66в) имеет несколько типичных пиков, расположенных на 566, 602, 645, и 708 нм, которые соответствуют $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_J$ ($J = 5/2, 7/2, 9/2$ и $11/2$) переходам. Пики на спектре люминесценции $KCaEu(BO_3)_2$ (Рис. 66г) расположены на 582, 625, 659 и 712 нм и соответствуют переходам с уровня 5D_0 на уровни 1F_n , где $n=1-4$.

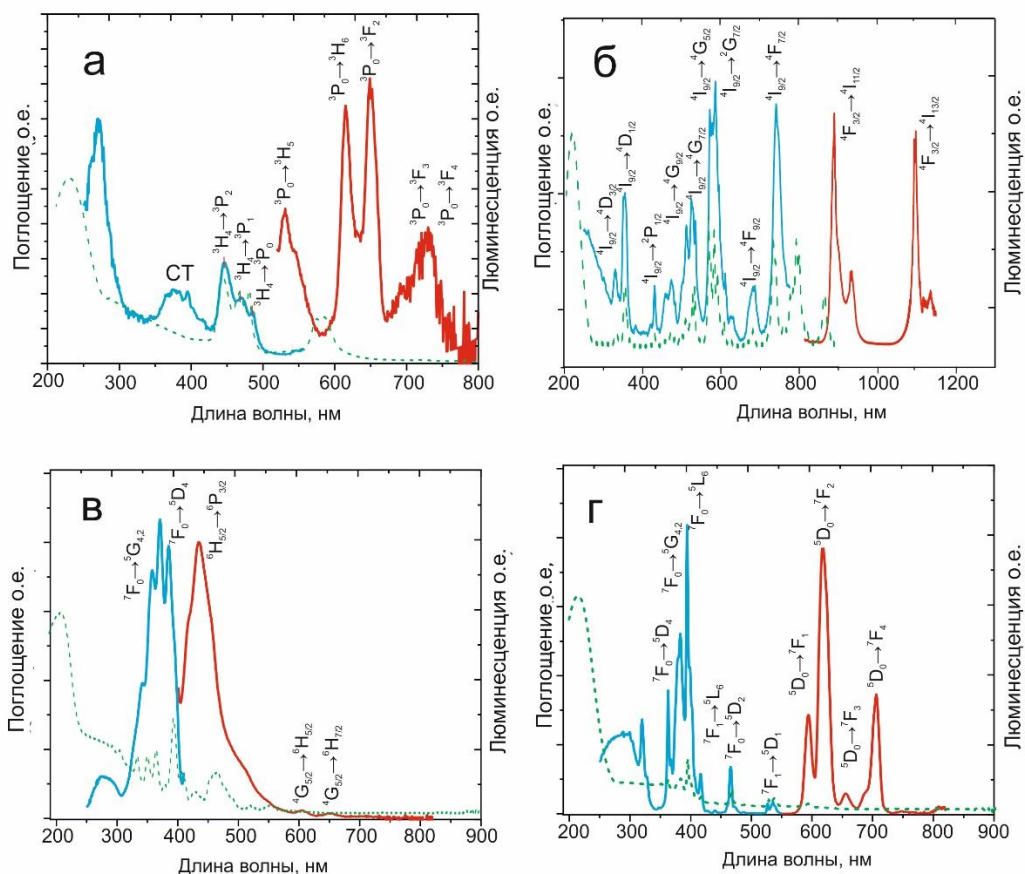


Рис. 66. Поглощение (F(R) – функция) (зеленая пунктирная линия), люминесценция на $\lambda_{\text{ex}} = 250$ нм (красная линия) и спектры возбуждения люминесценции $\lambda_{\text{em}} = 545$ нм (синяя линия) для кристаллов $\text{KCaLn}(\text{BO}_3)_2$: а) $\text{Ln}=\text{Pr}$, б) $\text{Ln}=\text{Nd}$, в) $\text{Ln}=\text{Sm}$, г) $\text{Ln}=\text{Eu}$.

3.4. Кристаллы $\text{Li}_3\text{Ba}_4\text{Sc}_3\text{V}_8\text{O}_{22}$

3.4.1. Структура

Согласно данным монокристаллической съемки, соединения $\text{Li}_3\text{Ba}_4\text{Sc}_3\text{V}_8\text{O}_{22}$ и $\text{Li}_3\text{Ba}_4\text{Sc}_{2,85}\text{Tb}_{0,15}\text{V}_8\text{O}_{22}$ (структура уточнена методом Ритвельда) кристаллизуются в пространственной группе $P\bar{1}$ с параметрами элементарной ячейки $a = 5.2230(4)$ Å, $b = 8.5609(3)$ Å, $c = 11.4157(2)$ Å, $\alpha = 73.37(5)^\circ$, $\beta = 78.50(2)^\circ$, $\gamma = 87.05(2)^\circ$ и $V = 479.27$ Å³ (для $\text{Li}_3\text{Ba}_4\text{Sc}_3\text{V}_8\text{O}_{22}$). Химический состав ЕДС СЭМ, а точнее соотношение Ba и Sc, согласуется с данными монокристаллической съемки.

Структура $\text{Li}_3\text{Ba}_4\text{Sc}_3\text{V}_8\text{O}_{22}$ состоит из 2 слоев, сформированных одиночными $[\text{VO}_3]^{3-}$ и двойными $[\text{V}_2\text{O}_5]^{4-}$ -треугольниками, ScO_6 октаэдрами,

BaO_9 полиэдрами и LiO_4 искаженными тетраэдрами или квадратами. Данная структура может быть описана как комбинация мотивов $\text{Sr}_2\text{ScLiB}_4\text{O}_{10}$ (Рис. 67d) и $\text{LiBaR}_2(\text{VO}_3)_3$ (Рис. 67c)). Структура $\text{Li}_3\text{Ba}_4\text{Sc}_3\text{V}_8\text{O}_{22}$ имеет слои VO_3 и V_2O_5 , которые параллельны направлению $(01\bar{1})$. Средняя длина В-О для $[\text{V}_2\text{O}_5]^{4-}$ равна 1,356(10)-1,426(8) Å, а угол О-В-О равен 137,6°, что незначительно превосходит значения характерные для $\text{Sr}_2\text{ScLiB}_4\text{O}_{10}$. Однако, длины связей для изолированных $[\text{VO}_3]^{3-}$ -групп равны 1,340(14)-1,418(15) Å и схожи с теми, что наблюдаются для соединения $\text{LiBaR}_2(\text{VO}_3)_3$. В свою очередь, атомы бария занимают искаженные 9 (как Sr в структуре $\text{Sr}_2\text{ScLiB}_4\text{O}_{10}$) или 10 (как Ba в структуре $\text{LiBaR}_2(\text{VO}_3)_3$) координированные позиции. Li занимает разупорядоченные позиции, координированные четырьмя атомами О, которые формируют искаженные тетраэдры и плоский квадраты. Эти атомы располагаются между двумя пироборатными группами и соединяют цепочки атомов скандия. В свою очередь, атомы Sc располагаются в искаженных октаэдрах с средним расстоянием связи Sc-О равным 2.12 (5), что сравнимо с расстояниями для ScVO_3 . Однако, в отличие от ScVO_3 , расстояние Sc-Sc значительно больше и равно 5.215(6).

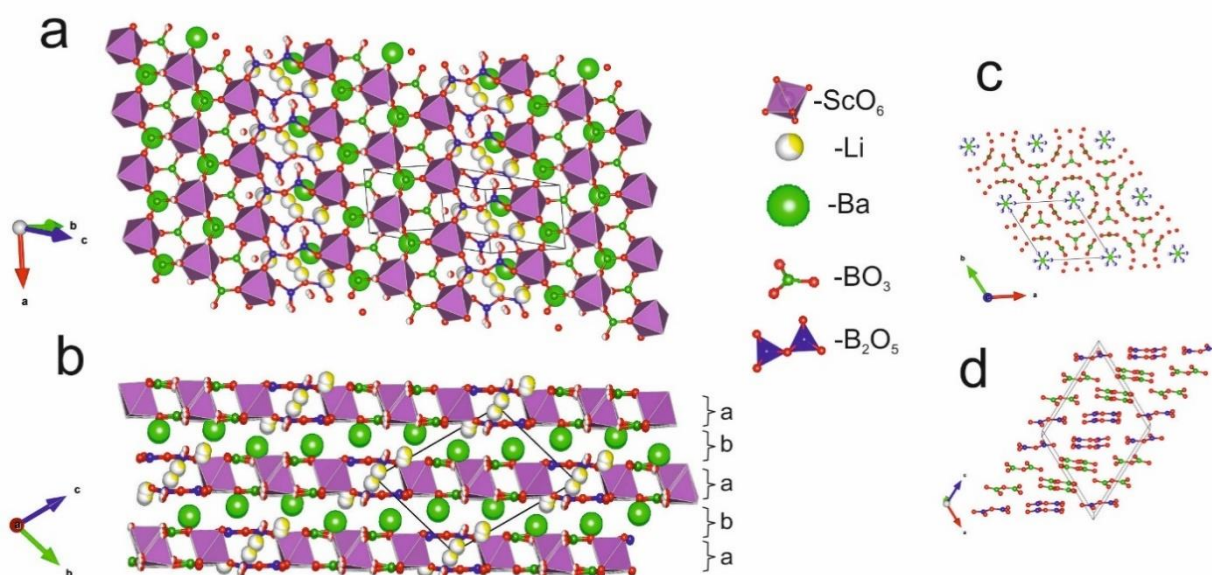


Рис. 67. Структуры a,b) $\text{Li}_3\text{Ba}_4\text{Sc}_3\text{V}_8\text{O}_{22}$, c) VO_3 , формирующие $\text{LiBaR}_2(\text{VO}_3)_3$, d) V_2O_5 , формирующие $\text{Sr}_2\text{ScLiB}_4\text{O}_{10}$

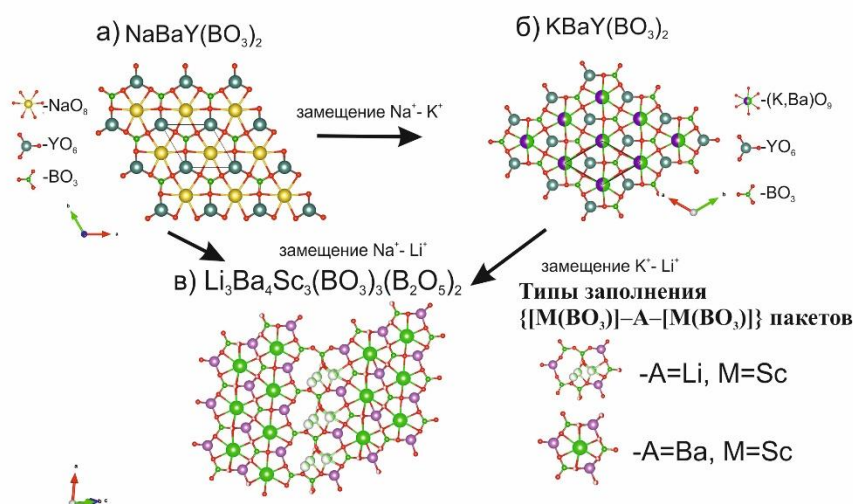


Рис. 68. Структуры кристаллов а) $\text{NaBaY}(\text{BO}_3)_2$, б) $\text{KBaY}(\text{BO}_3)_2$ и в) $\text{Li}_3\text{Ba}_4\text{Sc}_3\text{B}_8\text{O}_{22}$.

С другой стороны, структуру $\text{Li}_3\text{Ba}_4\text{Sc}_3\text{B}_8\text{O}_{22}$ можно представить, как плотнейшую упаковку, состоящую из MO_3 слоев, где М – скандий. Слои между собой соединяются полиэдрами бария и лития. Каждый $[\text{M}(\text{BO}_3)]$ слой формирует одну позицию А катиона в случае Ва и две А позиции для Li. Такое расположение атомов приводит к формированию двухслойного пакета $\{[\text{M}(\text{BO}_3)]-\text{A}-[\text{M}(\text{BO}_3)]\}$, слои которого удерживаются вместе благодаря слегка смещённым катионам Ва и Li (Рис. 68.). Таким образом, соединение $\text{Li}_3\text{Ba}_4\text{Sc}_3\text{B}_8\text{O}_{22}$ имеет структуру изотипную бючлиту, также как $\text{NaBaY}(\text{BO}_3)_2$.

3.4.2. Спектры комбинационного рассеяния

На Рис. 69 показан КР спектр $\text{Li}_3\text{Ba}_4\text{Sc}_3\text{B}_8\text{O}_{22}$. Исходя из имеющихся структурных и литературных данных по схожим соединениям были установлено отношение пиков ИК и КР модам. Полностью охарактеризовать колебательные моды структуры $\text{Li}_3\text{Ba}_4\text{Sc}_3\text{B}_8\text{O}_{22}$ трудно из-за сложности ее строения. Тем не менее, нами выделены колебания для $[\text{BO}_3]^{3-}$ групп. Изолированным плоским $[\text{BO}_3]^{3-}$ треугольникам, имеющим точечную группу D_{3h} , соответствуют 4 вибрационные моды: ν_1 - симметричные (A_1), ν_2 -

внеплоскостные (A_2), ν_3 -асимметричные (E), and ν_4 -внутриплоскостные (E) на частотах 988, 725-820, 1250-1400 и 520-620 см^{-1} . Поскольку в пироборатной группе связи не эквивалентны, то и симметрия отсутствует. Таким образом, пики на 954 и 1129 см^{-1} связаны с колебаниями В-О-В в пироборатных группах. Эти характерные пики могут подтверждать существование двух различных боратных групп в структуре.

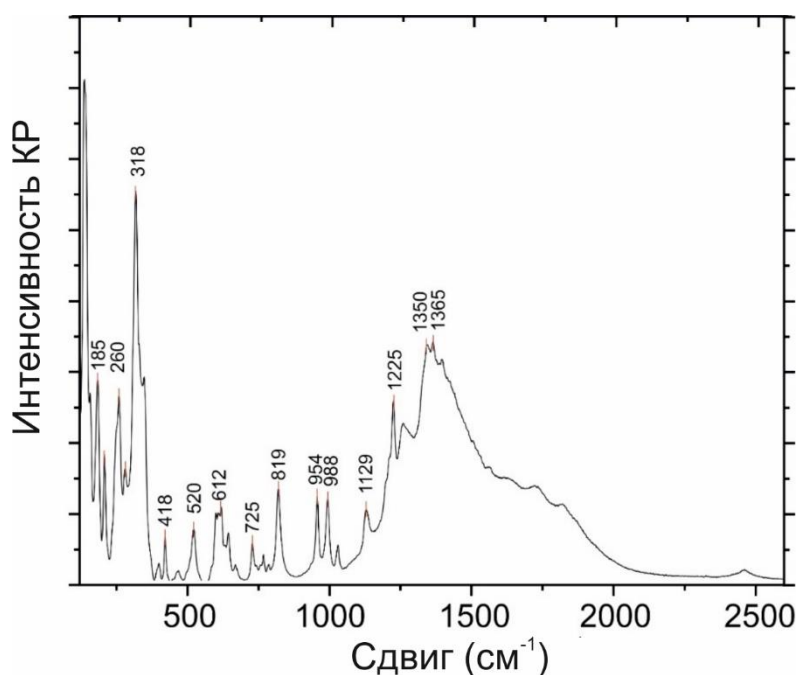


Рис. 69. Спектры комбинационного рассеяния соединения $\text{Li}_3\text{Ba}_4\text{Sc}_3\text{B}_8\text{O}_{22}$.

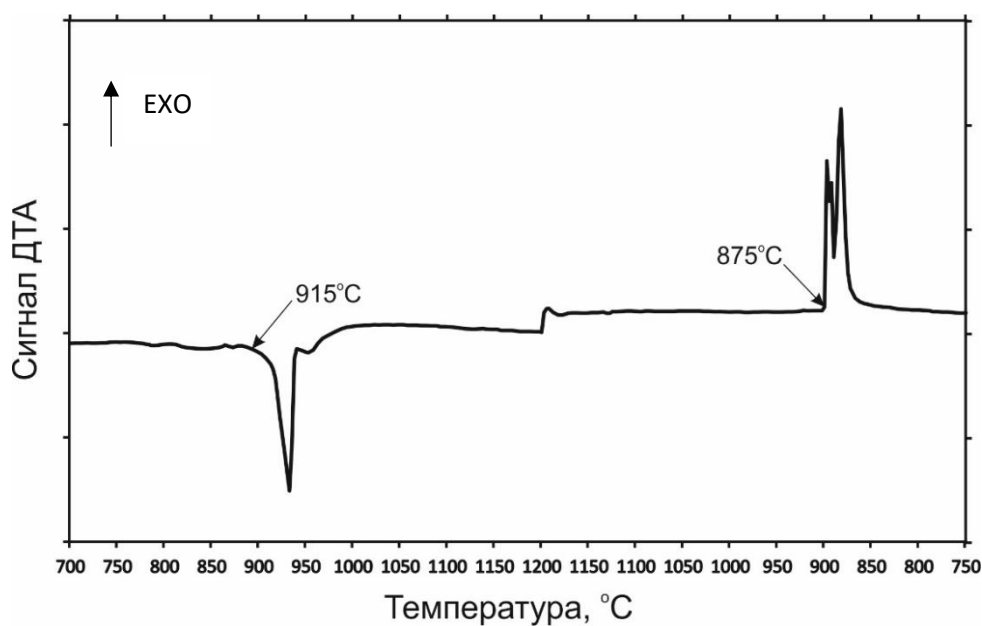


Рис. 70. Термограмма $\text{Li}_3\text{Ba}_4\text{Sc}_3\text{B}_8\text{O}_{22}$.

3.4.3. Термический анализ

Как можно видеть на Рис. 70, термограмма $\text{Li}_3\text{Ba}_4\text{Sc}_3\text{V}_8\text{O}_{22}$ имеет один эндотермический пик при 915°C на кривой нагрева и два экзотермических пика при 875 и 860°C на кривой охлаждения, что свидетельствует о инконгруэнтном характере плавления вещества. Также это подтверждается анализом вещества после плавления методом порошковой рентгенографии. Согласно этому методу, при нагреве $\text{Li}_3\text{Ba}_4\text{Sc}_3\text{V}_8\text{O}_{22}$ разлагается на $\text{Ba}_3\text{Sc}(\text{VO}_3)_3$, LiBaVO_3 , ScVO_3 (Рис. 71).

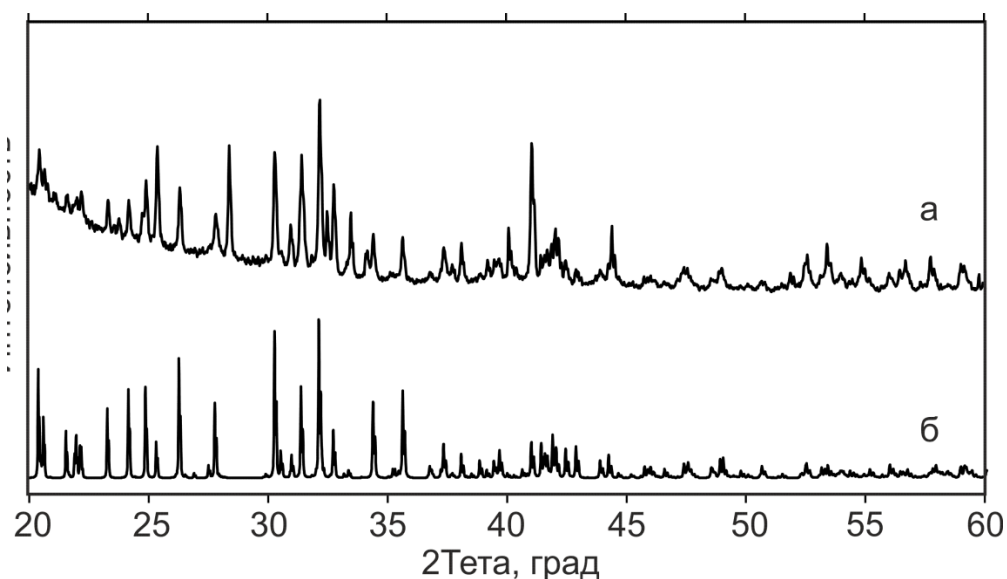


Рис. 71. Рентгенограммы $\text{Li}_3\text{Ba}_4\text{Sc}_3\text{V}_8\text{O}_{22}$: а) после ДТА, б) синтезированный образец.

3.4.4. Оптические свойства

Спектры диффузного отражения для кристаллов $\text{Li}_3\text{Ba}_4\text{Sc}_3\text{V}_8\text{O}_{22}:\text{Tb}^{3+}$ были измерены в диапазоне $250\text{-}900$ нм, преобразованы по формуле Kubelka-Munk (Alcaraz de la Osa, R., et.al. 2020) и показаны на Рис. 72 (красная линия). Во всем исследованном диапазоне для образцов не наблюдается интенсивного поглощения ни матрицей, ни ионами тербия. В спектральной области $270\text{-}350$ нм, как в допированных, так и не допированных образцах, присутствует малоинтенсивная бесструктурная полоса, которую можно отнести к примесному поглощению матрицы (Zorenko, Y. V., 2009). Спектр возбуждения люминесценции Рис. 72 (зеленая линия) позволяет определить состояния Tb^{3+} , которые не проявляются в спектрах поглощения. Самая коротковолновая

полоса (короче 250 нм) образована группой полос, соответствующих $4f-5d$ переходов катионов Tb^{3+} , в том числе запрещенных по спину (Sardar, D. K., 2006), поэтому не проявляющихся в поглощении, но интенсивных в спектре возбуждения. Целый ряд структурных полос в диапазоне 300-400 нм (вкладка II) обусловлены переходами с уровня 7F_6 основного электронного состояния на ряд термов $4f$ оболочки катиона Tb^{3+} ($^5L_{9,10}$, $^5G_{4,5}$, 5D_2 , $^5G_6+^5D_3$) (Dorenbos, P., 2000) и другие термы. Отдельно в спектре возбуждения проявляется длинноволновая полоса в области 480 нм, относящаяся к переходу $^7F_6 \rightarrow ^5D_4$.

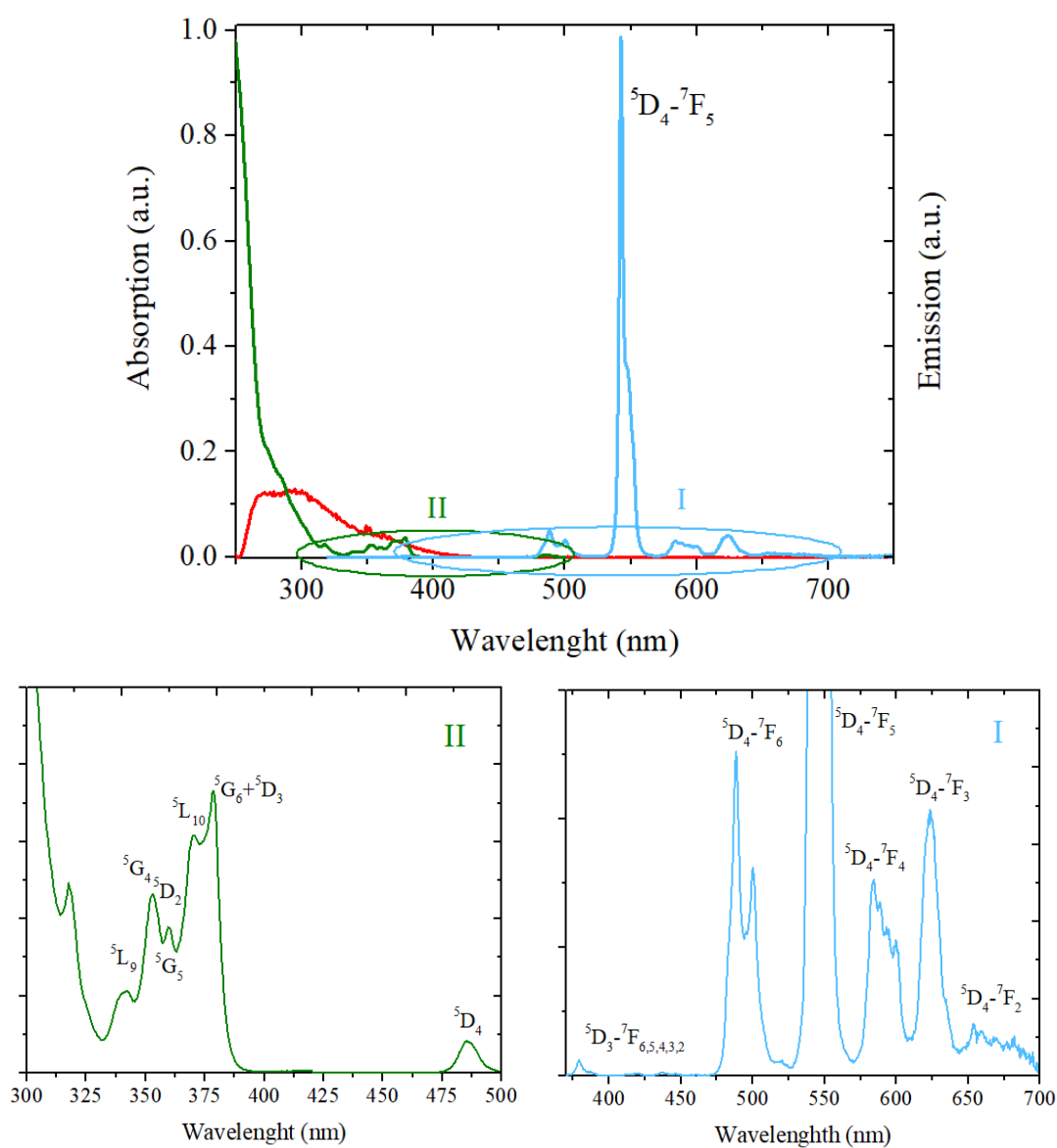


Рис. 72. Поглощение ($F(R)$ – функция) (красная линия), люминесценция на $\lambda_x = 250$ нм (синяя линия) и спектры возбуждения люминесценции $\lambda_{em} = 545$ нм (зеленая линия) $Li_3Ba_4Sc_3V_8O_{22}: Tb^{3+}$.

Спектр люминесценции на Рис. 72 (синяя линия) имеет целый ряд характерных узких полос, принадлежащих электронным переходам ионов тербия Tb^{3+} и подробно описанных в литературе (Zorenko, Y. V., 2009; Sardar, D. K., 2006; Dorenbos, P., 2000). На фоне наиболее интенсивного перехода $^5D_3 \rightarrow ^7F_6$ с максимумом на 545 нм, остальные переходы малозаметны, поэтому приведены на вкладке (I) в увеличенном масштабе. Набор слабых полос флуоресценции в диапазоне 360-470 нм обусловлен переходами с уровня 5D_4 на уровни 7F_i , где $i=2,3,4,5,6$. Более длинноволновые и интенсивные полосы в видимой области спектра формируют переходы более низколежащего уровня 5D_3 на те же уровни 7F_i .

Заключение к главе 3

Проведенные синтезы соединений состава $SmSc_3(BO_3)_4$ показали, что структура хантита 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 ($C2/c \rightarrow P321$), об этом свидетельствует исчезновение некоторых пиков на дифрактограмме, которые мы интерпретируем как моноклинная фаза. 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 $Sm_{0.93}Y_{0.18}Sc_{2.88}(BO_3)_4$, а также кристаллы $SmSc_3(BO_3)_4$, $Sm_{0.33}La_{0.69}Sc_{2.98}(BO_3)_4$ с тригональной структурой ($P321$). Таким образом, кристаллы, выращенные из начального состава $0.3 SmBO_3/(ScBO_3+SmBO_3)$ (при температуре $< 940^\circ C$) и $0.25 SmBO_3/(ScBO_3+SmBO_3)$ ($> 940^\circ C$), имеют наибольшее отклонение от

стехиометрии. Дополнительно, для кристаллов $\text{SmSc}_3(\text{BO}_3)_4$ были изучены спектры люминесценции, которые имеют несколько типичных характерных пиков для 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.

В системе $\text{K}_2\text{O-CaO-R}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ обнаружены новые соединения состава $\text{K}_7\text{CaR}_2(\text{B}_3\text{O}_{10})_3$, изучены их фазообразование в системе с растворителем, температурная стабильность, определены кристаллические структуры. Для выращивания боратов $\text{K}_7\text{CaR}_2(\text{B}_3\text{O}_{10})_3$ был разработан новый метод выращивания кристаллов с использованием растворителя состава $\text{K}_2\text{O-CaF}_2\text{-B}_2\text{O}_3$. Соединение кристаллизуется в тригональной системе в пространственной группе $R\bar{3}2$.

Изучение оптических свойств соединений $\text{K}_7\text{CaR}_2(\text{B}_3\text{O}_{10})_3$ 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 $\text{K}_7\text{CaNd}_2(\text{B}_3\text{O}_{10})_3$ и $\text{K}_7\text{CaYb}_2(\text{B}_3\text{O}_{10})_3$ демонстрируют типичное излучение, которое возникает за счет излучательных переходов ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ и ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ (Nd^{3+}) и переходу ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{I}_{7/2}$ (Yb^{3+}). 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 $R = \text{Y, Nd, Yb}$, по сравнению с интенсивностью ГВГ в порошке KDP от размера фракции. Представленные данные демонстрируют, что нелинейный кристалл $\text{K}_7\text{CaY}_2(\text{B}_5\text{O}_{10})_3$ обладает сравнимым с KDP коэффициентом эффективной нелинейности.

Также, в системе $\text{K}_2\text{O-CaO-R}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ обнаружены новые соединения состава $\text{KCaR}(\text{BO}_3)_2$, изучены их фазообразование и стабильность,

расшифрованы кристаллические структуры. $\text{KCaR}(\text{BO}_3)_2$ бораты были синтезированы методом твердофазного синтеза и выращены с использованием растворителя состава KVO_2 .

Изучение оптических свойств соединений $\text{KCaR}(\text{BO}_3)_2$ показало, что соединение с La имеет диапазон прозрачности от 200 до 900 нм. Однако образцы, содержащие Pr^{3+} , Nd^{3+} демонстрируют типичные пики поглощения в диапазоне длин волн 200-900 нм. Спектры люминесценции соединений $\text{KCaNd}(\text{BO}_3)_2$ и $\text{KCaPr}(\text{BO}_3)_2$ демонстрируют типичное излучение, которое возникает за счет излучательных переходов $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ и $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ (Nd^{3+}) и переходов $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_5$ (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) (Pr^{3+}).

В системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{Sc}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_5$ обнаружено новое соединение состава $\text{Li}_3\text{Ba}_4\text{Sc}_3\text{V}_8\text{O}_{22}$, изучена его стабильность, расшифрована кристаллическая структура. $\text{Li}_3\text{Ba}_4\text{Sc}_3\text{V}_8\text{O}_{22}$ борат, допированный Tb^{3+} был синтезирован методом твердофазного синтеза. Для выращивания кристаллов $\text{Li}_3\text{Ba}_4\text{Sc}_3\text{V}_8\text{O}_{22}$ использовался растворитель LiVO_2 . Методом визуально политермического анализа был построен ликвидус системы кристалл-растворитель.

Известно, что ионы Tb^{3+} действуют как эффективный сенсбилизатор, передавая энергию другим редкоземельным катионам. В частности, люминофор состава $\text{LiBaVO}_3: 1\text{at}\% \text{Tb}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$, имеющий зеленое свечение, был получен в (Li et al., 2009). Таким образом, поиск и синтез литий-барий редкоземельных боратов, где редкоземельный катион имеет собственную позицию в кристаллической решетке, с целью увеличения его концентрации, остается открытым. Во всем исследованном диапазоне для кристаллов $\text{Li}_3\text{Ba}_4\text{Sc}_3\text{V}_8\text{O}_{22}$ и $\text{Li}_3\text{Ba}_4\text{Sc}_3\text{V}_8\text{O}_{22}:\text{Tb}^{3+}$ 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.

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 LiBO_2-LiF обеспечивает получение монокристаллов $\text{Sm}_x\text{Sc}_{4-x}(\text{BO}_3)_4$ в интервале температур $800-1000^\circ\text{C}$ при концентрациях кристаллообразующего компонента в исходной шихте на уровне 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 $\text{K}_7\text{CaR}_2(\text{B}_5\text{O}_{10})_3$ из растворителя состава $\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{CaF}_2$.

8. В четверной системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{Sc}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ открыто новое соединение $\text{Li}_3\text{Ba}_4\text{Sc}_3\text{B}_8\text{O}_{22}$, для которого расшифрована кристаллическая структура и исследована возможность его допирования РЗЭ с целью получения люминесцентного материала. В структуре $\text{Li}_3\text{Ba}_4\text{Sc}_3\text{B}_8\text{O}_{22}$ выявлено одновременное присутствие BO_3 и B_2O_5 анионных групп.

9. Использование комплексного растворителя на основе LiBO_2 обеспечивает получение монокристаллов $\text{Li}_3\text{Ba}_4\text{Sc}_3\text{B}_8\text{O}_{22}$ в интервале температур $920-790^\circ\text{C}$ при концентрациях кристаллообразующего компонента в исходной шихте на уровне 90-50 ат. %.

10. Показано родство строения минерала бючлиит $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_3$ и соединений $\text{Li}_3\text{Ba}_4\text{Sc}_3\text{B}_8\text{O}_{22}$, $\text{KCaR}(\text{BO}_3)_2$.

11. Рассмотрено влияние ионных радиусов на формирование структур на примере $\text{Li}_3\text{Ba}_4\text{Sc}_3\text{B}_8\text{O}_{22}$, $\text{KCaR}(\text{BO}_3)_2$, $\text{KBaR}(\text{BO}_3)_2$, $\text{KSrR}(\text{BO}_3)_2$.

Список литературы

1. Alcaraz de la Osa, R., Iparragirre, I., Ortiz, D. *et al.* The extended Kubelka–Munk theory and its application to spectroscopy// ChemTexts.- 2020.- №.6.- P. 2-15.
2. Atuchin V. V., Subanakov A. K., Aleksandrovsky A. S., Bazarov B. G., Bazarova J. G., Dorzhieva S. G., Gavrilova T. A., Krylov A. S., Molokeev M. S., Oreshonkov A. S., Pugachev A. M., Tushinova Yu. L., Yelisseyev A. P. Exploration of structural, thermal, vibrational and spectroscopic properties of new noncentrosymmetric double borate $\text{Rb}_3\text{NdB}_6\text{O}_{12}$ // Powder Technol.- 2017.- №.28.- P.1309–1315.
3. Atuchin V. V., Subanakov A. K., Aleksandrovsky A. S., Bazarov B. G., Bazarova J. G., Gavrilova T. A., Krylov A. S., Molokeev M. S., Oreshonkov A. S., Stefanovich S. Yu. Structural and spectroscopic properties of new noncentrosymmetric selfactivated borate $\text{Rb}_3\text{EuB}_6\text{O}_{12}$ with B_5O_{10} units // Materials and design. - 2018.- №.140.- P. 488–494.
4. Bazarov, B. G., Grossman, V. G., Bazarova, Ts. T., Subanakov, A. K., Bazarova, Zh. G., New group of nonlinear optical borates with composition $\text{MeLiAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$ (Me = K, Rb, Cs, Tl, Ag). Synthesis, growth and properties // Vestnik Buryat State Univ. -2011. -V. 3. -P. 34-37.
5. BORON: Mineralogy, petrology and geochemistry. Mineralogical society of America, 1996. – V.33. – 892 p
6. Bourezzou, M.; Maillard, A.; Maillard, R.; Villeval, P.; Aka, G.; Lejay, J.; Loiseau, P.; Rytz, D. Crystal defects revealed by Schlieren photography and chemical etching in nonlinear single crystal LYSB// Opt. Mater. Express.- 2011.- V.1.- P.1569–1576.
7. Buchen, J., Wesemann, V., Dehmelt, S., Gross, A., & Rytz, D. Twins in $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ and $\text{K}_2\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$ Crystals as Revealed by Changes in Optical Activity// Crystals.- 2019.- V.9.- №1.- P.8.

8. Burns P.C, Grice J.D., Hawthorne F.C. Borate Minerals. I, Polyhedral clusters and fundamental building blocks // *Canad. Miner.* – 1995. – V.33. – P. 1131–1151.
9. Chen C., Sasaki T., Li R., Wu Z., Lin Z., Mori Y., Hu Z., Wang J., Uda S., Yoshimura M., Kaneda Y. Nonlinear Optical Borate Crystals, Principles and Applications.// *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.* 2012. – P. 387.
10. Chen C., Xu Z., Deng D., Zhang J., Wong G.K.L., Wu Y., Ye N., D. Tang. The vacuum ultraviolet phase-matching characteristics of nonlinear optical $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ crystal // *Appl. Phys. Lett.* – 1996. – V. 68. – P. 2930.
11. Chen C.T., Luo S.Y., Wang X.Y., Wen X.H., Wu H.X., Zhang X., Xu Z.Y. Deep UV nonlinear optical crystal: $\text{RbBe}_2(\text{BO}_3)\text{F}_2$ // *J. Opt. Soc. Am. B.* – 2009. – V.26, №8. – P. 1519–1525
12. Chen C.T., Wang Y.B., Wu B.C., Wu K., Zeng W., Yu L.H. Design and synthesis of an ultraviolet transparent nonlinear optical crystal $\text{Sr}_2\text{Be}_2\text{B}_2\text{O}_7$ // *Nature.* – 1995b. – V.373. – P. 322–324.
13. Chen C.T., Wang Y.B., Wu B.C., Wu K., Zeng W., Yu L.H. Design and synthesis of an ultraviolet transparent nonlinear optical crystal $\text{Sr}_2\text{Be}_2\text{B}_2\text{O}_7$ // *Nature.* – 1995b. – V.373. – P. 322–324.
14. Chen C.T., Wang Y.B., Xia Y.N., Wu B.C., Tang D.Y., Wu K.C., Zeng W.R., Yu L.H. New development of nonlinear optical crystals for the ultraviolet region with molecular engineering approach // *J. App. Phys.* – 1995a. – V.77, № 6. – P. 2268–2272
15. Chen C.T., Wu B.C., Jiang A.D., You G.M. A new ultra-violet SHG crystal: $\text{-BaB}_2\text{O}_4$ // *Sci. Sin. B.* – 1985. – V.28. – P.235–243
16. Chen C.T., Wu Y., Li R. The anionic group theory of the non-linear optical effect and its applications in the development of new high-quality NLO crystals in the borate series // *Int. Rev. Phys. Chem.* – 1989b. – V. 8, №1. – P. 65–91.

17. Chen C.T., Wu Y.C., Jiang A.D., Wu B.C., You G., Li R.K., Lin S.J. New nonlinear optical crystal LiB_3O_5 // J. Opt.Soc. Am. B. – 1989a. – V.6, №4. – P.616–621
18. Chen P., Xia M., Li R.K., A terbium rich orthoborate $\text{LiSrTb}_2(\text{BO}_3)_3$ and its analogues// New Journal of Chemistry. 2015.- V.39.- P.9389-9395.
19. Christ C.L. Crystal chemistry and systematic classification of hydrated borate minerals // Amer. Miner. – 1960. – V. 45. – P. 334–340.
20. Christ C.L., Clark J.P. A crystal-chemical classification of borate structures with emphasis on hydrated borates // Phys. Chem. Miner. – 1977. – V.2. – P. 41–116.
21. Chryssikos G.D., BOND LENGTH - RAMAN FREQUENCY CORRELATIONS IN BORATE CRYSTALS// J. Raman Spectrosc.- 1991.- V.22.- P.645-650.
22. Cox J.R., Keszler D.A., Huang J., The Layered Borates $\text{Ba}_3\text{M}(\text{BO}_3)_3$ (M = Dy, Ho, Y, Er, Tm, Yb, Lu, and Sc)// Chemistry of Materials.- 1994.- V.6.- P. 2008-2013.
23. Dobretsova E.A., Boldyrev K.N., Popova M.N., Gavrilkin S.Yu., Mukhin A.A., Ivanov V.Yu., Mal'tsev V.V., Leonyuk N.I., and Malkin B.Z. Phase transitions and exchange interactions in the $\text{SmCr}_3(\text{BO}_3)_4$ //crystal EPJ Web of Conferences, 0, 2017
24. Dorenbos, P. The $4f \leftrightarrow 4f - 15d$ transitions of the trivalent lanthanides in halogenides and chalcogenides// Journal of Luminescence. -2000.- V.91.- P.91-106.
25. Durmanov S.T., Kuzmin O.V., Kuzmicheva G.M., Kutovoi S.A., Martynov A.A., Nesynov E.K., Panytin V.L., Rudnitsky Yu.P., Smirnov G.V., Hait V.L., Chizhikov V.I., Binary rare-earth scandium borates for diode-pumped lasers// Opt. Materials. - 2001.- V.18.- P.243.
26. Fausti D., Nugroho, A.A., Loosdrecht, P. Raman scattering from phonons and magnons in $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ // Phys. Rev. B. - 2006. - №74. - C. 1.

27. Geng W., Zhou X., Ding J., Wang Y., NaBaY(BO₃)₂:Ce³⁺, Tb³⁺: A novel sharp green-emitting phosphor used for WLED and FEDs// *Journal of the American Ceramic Society*.- 2018.- V.101.- P.4560-4571.
28. Giesber H., Ballato J., Chumanov G., Kolis J., Dejneka M., Spectroscopic properties of Er³⁺ and Eu³⁺ doped acentric LaBO₃ and GdBO₃// *Journal of Applied Physics*.- 2003.- V. 93.- P. 8987-8994.
29. Hammons, D. A., Eichenholz, J. M., Ye, Q., Chai, B. H. T., Shah, L., Peale, R. E., Qiu, H. Laser action in Yb³⁺:YCOB (Yb³⁺:YCa₄O(BO₃)₃)// *Optics Communications*.- 1998.- V.156.- P.327–330.
30. Han B., Liu B., Du J., Dai Y., Zhang J., Shi H., K₃YB₆O₁₂:Ce³⁺, Tb³⁺: A near-ultraviolet-excitable emission-tunable phosphor for white light-emitting diodes// *Optics & Laser Technology*.- 2019.- V.113.- P.211-216.
31. Han B., Liu B., Zhang J., Dai Y., K₃YB₆O₁₂:Sm³⁺: A novel orange-red emitting phosphor for white light emitting diodes// *Optics*.- 2019.- V.179.- P.346-350.
32. Hawthorne F.C., Burnce P.C., Grice J.D. The crystal chemistry of boron // *Rev. Miner.* – 1996. – V.33. – P.41–116.
33. He M., Wang G., Lin Zh., Chen W., Lu Sh., Wu Q.. Structure of medium temperature phase β-LaSc₃(BO₃)₄ crystal. // *Materials Research Innovations*.- 1999.- V.2.- P.345-348
34. Huang H., Chen C.T., Chen C., Wang X., Zhu Y., Wang G., Zhang X., Wang L., and Yao J. Ultraviolet nonlinear optical crystal: CsBe₂BO₃F₂ // *J. Opt. Soc. Am. B.* – 2011. – V.28 – P. 2186–2196.
35. Ito K., Marumo F., Ohgaki M., Tanaka K. Structure refinement of beta-BaB₂O₄ // *Research Lab. on Eng. Materials: Tokyo Institute of Technology Report*.- 1990. - V.15. - P. 1–11.
36. Jiang Y. J., Wang Y., and Zeng L. Z., Raman study of phonons in bismuth triborate BiB₃O₆ crystal//*J. Raman Spectroscopy*. -1996. -V.27. -P. 601.
37. Kissick, J. L., Keszler, D. A., Rb₂Al₂B₂O₇// *Acta Crystallography E*. -2002. V.58. -P. i85-i87

38. Klimin S.A., Fausti D., Mustma A. Bezmaternykh L. N. Evidence for structure differentiation in the iron-helicoïdal-chain in $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ // *Acta Crystallogr. Sect. B.* - 2005 г. - 61. - стр. 481.
39. Kokh A.E., Kononova N.G., Shevchenko V.S., Seryotkin Y.V., Bolatov A.K., Abdullin K.A., Uralbekov B.M., Burkitbayev M., Syntheses, crystal structure and luminescence properties of the novel isostructural $\text{KSrR}(\text{BO}_3)_2$ with $\text{R} = \text{Y}, \text{Yb}, \text{Tb}$ // *Journal of Alloys and Compounds.*- 2017.- V.711.- P.440-445.
40. König H., Hoppe R. On borates of the alkaline metals. II. On the knowledge of LiB_3O_5 // *Z. Anorg. Allg. Chem.* - 1979. – V.449, №2. - P. 91–101.
41. Kononova N., Shevchenko V., Kokh A., Nabeeva T., Chapron D., Maillard A., Bolatov A., Uralbekov B., Synthesis of New Isostructural Orthoborates $\text{NaBaR}(\text{BO}_3)_2$ with $\text{R} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$ and Lu // *Materials research.*- 2016.- V.19.- №.4.- P.834-838.
42. Kurtz S.K., Perry T.T., A Powder Technique for the Evaluation of Nonlinear Optical Materials // *Journal of Applied Physics.*- 1968.- V.39.- P.3798-3813.
43. Kuz'micheva, G. M., Kaurova, I. A., Rybakov, V. B., Podbel'sky, V. V., & Chuykin, N. K. Structural Instability in Single-Crystal Rare-Earth Scandium Borates $\text{RESc}_3(\text{BO}_3)_4$ // *Crystal Growth & Design.*- 2018.- V.18.- №3.- P.1571–1580.
44. Kuznetsov A., Ezhov D., Kononova N., Kokh A., Uralbekov B. Growth and structural study of the new lithium barium borate $\text{Li}_3\text{Ba}_4\text{Sc}_3\text{B}_8\text{O}_{22}$ // International conference. Mechanisms and non-linear problems of nucleation and growth of crystals and thin films.- Saint-Petersburg, Russia.- 1-5 July 2019.
45. Kuznetsov A.B., Kokh K.A., Kononova N.G., Shevchenko V.S., Raschenko S.V., Pestryakov E.V., Kokh A.E. Growth and properties of new nonlinear crystals family $\text{K}_7\text{CaR}_2(\text{B}_5\text{O}_{10})_3$ ($\text{R} = \text{Nd}, \text{Yb}, \text{Y}$) // Abstracts of Conference: Geology and mineral genesis of North Eurasia.- October 3-5, 2017. P.121.

46. Le Henaff C., Hansen N. K., Protas J., Marnier, G. Electron Density Distribution in LiB_3O_5 at 293 K // *Acta Crystallographica Section B.*- 1997.- V.6.- P. 870–879.
47. Leonyuk N.I., Filimonov A.A. Nonlinear optical properties of isomorphic family of crystals with yttrium-aluminium borate (YAB) structure // *Kristal. Tech.* -1974. - V.9, №1. - P. 63– 66
48. Leonyuk N.I., Koporulina E.V., Maltsev V.V., Mokhov A.V., Pilipenko O.V. High temperature crystallization of $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ and $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ doped with Sc^{3+} and Ga^{3+} // *J. Cryst. Growth.* – 2005. – V.281, №2–4. – P. 587–591
49. Li L, Pang B, Wang J, Yang P, Guo L, Li X. Luminescent characteristics of $\text{LiBaBO}_3:\text{Tb}^{3+}$ green phosphor for white LED// *Journal of Alloys and Compounds.*- 2009.- V.478.- №1-2.- P.813.
50. Li P, Wang J, Guo L, Yang P, Li X, Teng F. Luminescence, energy transfer and thermal stability of $\text{LiBaB}_9\text{O}_{15}:\text{Sm}^{3+}$, Eu^{3+} for white LEDs// *Materials Research Bulletin.*- 2015.- V.70.- P.789-94.
51. Li T, Wang ZJ, Li PL, Xu SC, Bai QY, Yang ZP. A novel red emitting phosphor $\text{LiBaB}_9\text{O}_{15}:\text{Sm}^{2+}/\text{Sm}^{3+}$, with broad excitation band for white LEDs// *Luminescence.*- 2018.- V.33.-№ 2.- P.438-442
52. Li, L. X., Guo, M., Jiang, H. D., Hu, X. B., Shao, Z. S., Wang, J. Y., ... Xia, H. R.. Growth and Spectra of YCOB and Nd:YCOB Crystals// *Crystal Research and Technology.*- 2000.- V.35.- №11-12.- P.1361–1371.
53. Liu L., Liu C., Wang X., Hu Z.G., Li R.K., Chen C.T. Impact of Fe^{3+} on UV absorption of $\text{K}_2\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$ crystals // *Solid State Sciences.* -2009 -V.11. -P. 841–844
54. Lou Y.F., Wang W.Y., Cai G.M., Sun Y.P., Wang C. Crystal structure determination of new compounds $\text{Li}_6\text{MB}_3\text{O}_9$ (M=Nd, Sm, Eu, Tm, Er)// *Powder Diffraction.*- 2008.- V.23.- №1.- P.3-9
55. Maczka M., Waskowska A., Majchrowski A., Kisielewski J., Szyrski W., Hanuza J., Crystal structure and lattice dynamics of $\text{Sr}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ // *J. Solid State Chem.*- 2008.- V.181.- P.3211

56. Malashkevich G.E., Sigaev V.N., Golubev N.V., Mamadzhanova E. Kh., Danil'chik A.V., Zubelevich V.Z., Lutsenko E.V., Rearrangement of optical centers and stimulated radiation of Eu^{3+} in polycrystalline huntite under optical and electron-beam excitation// *JETP Lett.*- 2010.- V.92.- P.497.
57. Mei L.F., He C.Z., Chen C.T. Flux growth of $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ // *J. Cryst. Growth.* -2005 – V. 132(3-4). – P. 609–610
58. Meng X., Xia M., Li R., $\text{Li}_3\text{Ba}_4\text{Sc}_3(\text{BO}_3)_4(\text{B}_2\text{O}_5)_2$: featuring the coexistence of isolated BO_3 and B_2O_5 units// *New Journal of Chemistry.*- 2019.- V.43.- P.11469-11472.
59. Mighell A.D., Perloff A., Block S. The crystal structure of the high temperature form of barium borate, $\text{BaO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ // *Acta Crystallogr.* – 1966. – V. 20. – P. 819– 823
60. Mills A.D. Crystallographic data for new rare earth borate compounds, $\text{RX}_3(\text{BO}_3)_4$ // *Inorgan. Chem.*. - 1962 г. - 1. - стр. 960.
61. Mougel, F., Kahn-harari, A., Aka, G., & Pelenc, D. Structural and thermal stability of Czochralski grown GdCOB oxoborate single crystals// *Journal of Materials Chemistry.*- 1998.- V.8.- №7.- P.1619–1623.
62. Mutailipu M., Xie Z., Su X., Zhang M., Wang Y., Yang Z., Janjua M.R.S.A, Pan S., Chemical Cosubstitution-Oriented Design of Rare-Earth Borates as Potential Ultraviolet Nonlinear Optical Materials// *Journal of the American Chemical Society.*- 2017.- V.139.- P.18397-18405.
63. Ostroumov V., Jensen T., Meyn J.-P., and Huber G. Study of luminescence concentration quenching and energy transfer upconversion in Nd-doped $\text{LaSc}_3(\text{BO}_3)_4$ and GdVO_4 laser crystals// *J. Opt. Soc. Am. B.*- 1998.- V.15.- P.3.
64. Pan W., Wang P., Xu Y., Liu R. Electrodeposition and luminescent properties of $\text{YBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ and $\text{Y}_3\text{BO}_6:\text{Eu}^{3+}$ films//*Thin Solid Films.*- 2015.- V.578.- P.69–75

65. Plachinda P.A., Belokoneva E.L. High temperature synthesis and crystal structure of new representatives of the huntite family // *Cryst. Res. Technol.* - 2008. – V.48. - P.157-165.
66. Qi H., Chen C.T. A new UV-nonlinear optical material $Ba_2Be_2B_2O_7$ // *Chem. Lett.* – 2001. – V.30, №1. – P. 354–356.
67. Reidel E.P. Effect of temperature on the quantum efficiency of Eu^{3+} fluorescence in Y_2O_3 , $ScBO_3$ and $LaBO_3$ // *Journal of Luminescence.* - 1970.- V.1,2.- P.176-190.
68. Rybakov V. B., Kuzmicheva G. M., Zharikov E. V. Crystal structure of $NdSc_3(BO_3)_4$ // *Zhurnal neorganicheskoi khimii.* - 1997.- V.42.- №10.- P.1594–1601.
69. Sanders M.B., Cevallos F.A., Cava R.J., Magnetism in the $KBaRE(BO_3)_2$ (RE = Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) series: materials with a triangular rare earth lattice // *Materials Research Express.* - 2017.- V.4.- P.036102.
70. Sardar, D. K. et al. Absorption intensities and emission cross sections of Tb^{3+} (4f_8) in $TbAlO_3$ // *Journal of Applied Physics.* - 2006.- V.100.- P.083108.
71. Seryotkin Y., Bakakin V., Kokh A., Kononova N., Svetlyakova (Nabeeva) T., Kokh K., Drebuschak T. Synthesis and crystal structure of new layered $BaNaSc(BO_3)_2$ and $BaNaY(BO_3)_2$ orthoborates // *Solid State Chem.* - 2010.- V. 183.- P.1200.
72. Shevchenko V.S., Kononova N.G., Kokh A.E., Bolatov A.K., Uralbekov B.M., Burkitbaev M.M., $KBaR(BO_3)_2$ orthoborates (R = REE): Synthesis and study // *Russian Journal of Inorganic Chemistry.* - 2017.- V.62.- P.1177-1181.
73. Smith, R. W., Kennard, M. A., Dudik, M. J., “Structure and properties of the noncentrosymmetric oxide borate $K_2Ga_2O(BO_3)_2$ // *Mater. Res. Bull.* -1997.- V.32,- №6. -P. 649-656
74. Thompson P.D., Keszler D.A., The pyroborate $Sr_2ScLiB_4O_{10}$, a new structural type // *Solid State Ionics.* - 1989.- V.32-33.- P.521-527.

75. Tukia M., Hölsä J., Lastusaari M., Niittykoski J., Eu³⁺ doped rare earth orthoborates, RBO₃ (R=Y, La and Gd), obtained by combustion synthesis// *Optical Materials*.- 2005.- V.27.- P.1516-1522.
76. Wang Y., Li R.K. d–d Transitions of Fe³⁺ ions in Fe-doped K₂Al₂B₂O₇ crystal// *Optical Materials*. -2010. -V.32. -P. 1313–1316.
77. Wang, Y. G., Li, R. K., K₂Fe₂B₂O₇: a transparent nonlinear optical crystal with frustrated magnetism// *J. Solid State Chem*. -2010. -V.183. -P. 1221-1225.
78. Wen D. and Shi J. A novel narrow-line red emitting Na₂Y₂B₂O₇:Ce³⁺,Tb³⁺,Eu³⁺ phosphor with high efficiency activated by terbium chain for near-UV white LEDs// *Dalton Transactions*.- 2013.- V.47.- P.2013
79. Xu S, Li P, Wang Z, Li T, Bai Y, Sun J, et al. Tunable emission colors via energy transfer in LiBaBO₃:X (X = Ce³⁺, Eu²⁺, Mn²⁺, Dy³⁺, Sm³⁺, Tb³⁺) phosphors// *Journal of Materials Science*.- 2017.- V.52.- №4.- P.2021-2034
80. Yan, J.F. and H.Y.P. Hong, Crystal structure of a new mini-laser material, Nd₂Ba₃(BO₃)₄// *Materials Research Bulletin*.- 1987.- V.22.- №10.- P.1347-1353.
81. Yang L., Wan Y., Weng H., Huang Y., Chen C., Seo H.J., Luminescence and color center distributions in K₃YB₆O₁₂:Ce³⁺ phosphor// *Journal of Physics D: Applied Physics*.- 2016.- V.49.- P.325303.
82. Ye N., Tang D.Y. Hydrothermal growth of KBe₂(BO₃)F₂ crystals // *J. Cryst. Growth*. -2001. – V.293. – P. 233–235.
83. Ye N., Zeng W.L., Wu B.C., Chen C.T. New nonlinear optical crystal K₂Al₂B₂O₇ // *Opt. Soc. Am. B*. 1997 – V.17, №5. – P. 764–768
84. Ye N., Zeng W.L., Wu B.C., Chen C.T. Two new nonlinear optical crystals: BaAl₂B₂O₇ and K₂Al₂B₂O₇. // *Proc. SPIE*, -1998. -V.3556. -P. 21–23.
85. Ye, Q., Shah, L., Eichenholz, J., Hammons, D., Peale, R., Richardson, M., Chai, B. H. Investigation of diode-pumped, self-frequency doubled RGB

- lasers from Nd:YCOB crystals// Optics Communications.- 1999.- V.164.- №1-3.- P.33–37.
- 86.Zhang, Y., et al., Synthesis and structural study of new rare earth sodium borates $\text{Na}_3\text{Ln}(\text{BO}_3)_2$ (Ln=Y, Gd)// Journal of Alloys and Compounds.- 2002.- V.333.- №1.- P. 72-75.
- 87.Zhao D., Ma F., Zhang R., Wei W., Yang J., Li Y.. A new rare-earth borate $\text{K}_3\text{LuB}_6\text{O}_{12}$: crystal and electronic structure, and luminescent properties activated by Eu^{3+} // Mater Sci: Mater Electron.- 2017.- V.38.- P. 1–9.
- 88.Zhao D., Nie C., Tian Y., Liu B., Fan Y., Zhao J.. A new luminescent host material $\text{K}_3\text{GdB}_6\text{O}_{12}$: synthesis, crystal structure and luminescent properties activated by Sm^{3+} // Kristallogr.- 2018.- V.233.- P. 411–419.
89. Zhao S., Zhang G., Yao J., Wu Y., $\text{K}_3\text{YB}_6\text{O}_{12}$: A new nonlinear optical crystal with a short UV cutoff edge// Materials Research Bulletin.- 2012.-V.47 P.3810-3813.
- 90.Zhao S., Zhang G., Yao J., Wu Y., $\text{K}_6\text{Li}_3\text{Sc}_2\text{B}_{15}\text{O}_{30}$: A new nonlinear optical crystal with a short absorption edge// CrystEngComm.- 2012.- V.14.- P.5209-5214.
- 91.Zhou Y., Yue Y.C., Wang J.N., Yang F., Cheng X.K., Cui D.F., Peng Q.J., Hu Z.G., Xu Z.Y. Nonlinear optical properties of $\text{BaAlBO}_3\text{F}_2$ crystal // Opt. Exp. – 2009. – V.17. – P. 20033– 20038
- 92.Zorenko, Y. V. & Gorbenko, V. I. Growth and luminescence properties of single-crystalline films of RAlO_3 (R = Lu, Lu-Y, Y, Tb) perovskite// Physics of the Solid State.- 2009.- V.51.- P.1800-1808.
- 93.Белоконева Е.Л., Леонюк Н.И., Пашкова А.В., Тимченко Т.И. Новые модификации редкоземельно-алюминиевых боратов. - : Кристаллография, 1988 г. - 5 : Т. 33. - С. 1287-1288.
- 94.Белоконева Е.Л., Тимченко Т.И. Политипные соотношения в структурах боратов с общей формулой $\text{RaAl}_3(\text{BO}_3)_4$, R=Y, Nd, Gd // Кристаллография. - 1983 г. - 5 : Т. 28. - С. 1118.

- 95.Бокий Г.Б., Кравченко В.Б. Кристаллохимическая классификация боратов // Журн. структ. химии. – 1966. – Т.7, №6. – С. 920–937.
- 96.Бубнова Р.С., Филатов С.К. Высокотемпературная кристаллохимия боратов и боросиликатов. – СПб.: Наука, 2008. – 760 с.
- 97.Костов И. «минералогия», Мир, Москва, 1971, 584с
- 98.Леонюк Н. И. Выращивание новых оптических кристаллов из борсодержащих растворов-расплавов// Кристаллография. - 2008 г. - 3 : Т. 53. - С. 546-554.
- 99.Леонюк Н.И. Леонюк Л.И. Кристаллохимия безводных боратов. - Москва : МГУ, 1983.
100. Федорова М. В., Кононова Н. Г., Кох А. Е., Шевченко В. С. Выращивание кристаллов MBO_3 (M – La, Y, Sc) и $LaSc_3(BO_3)_4$ из раствор-расплавов системы $LiBO_2-LiF$ //Неорганические материалы.- 2013.- Т.49.- №5.- С.505–509

Приложение

Таблица 1. Параметры монокристалльной съемки и уточнения структуры

Формула	$K_7CaY_2(B_5O_{10})_3$	$KCaNd(BO_3)_2$	$Sm_{0.78}Sc_{3.22}(BO_3)_4$	$Li_3Ba_4Sc_3B_8O_{22}$
Формульный вес	1133.75	341,04	520.47	1143.54
Пространственная группа	R32 (No. 155)	Pbca (No. 61)	C2/c(No.15)	P -1 (No. 2)
a(Å)	13.2516(2)	10.2069(5)	7.6908(11)	5.2230(4)
b(Å)	13.2516(2)	9.0293(4)	9.8066(12)	8.5609(6)
c (Å)	14.9679(3)	13.1634(5)	12.0022(3)	11.4157(8)
α (°)	90	90	90	73.375(6)
β °	120	90	105.343(16)	78.502(6)
γ (°)	90	90	90	87.052(6)
V(Å ³)	2276.29(8)	1213.15(9)	871.86(2)	479.28(6)
Z	3	8	4	1
Расчетная плотность (г/см ³)	2.481	3.734	3.965	3.962
Коэффициент поглощения (мм ⁻¹)	5.050	10.055	8.945	9.192
F(000)	1638	1256	964	512
Диапазон θ (°)	2.236-29.581	3.095- 45.432	3.446-29.571	3.526-32.311
hkl	-18 < h < 18, - 18 < k < 18, - 20 < l < 20	-20<h<20, - 18<k<18, - 20<l<26	-10<h<10, - 13<k<13, -16<l<16	-7 < h < 7, - 12 < k < 12, - 17 < l < 17
Измеренные рефлексы	30718	49469	16277	24161
Уникальные рефлексы	1435	5087	1226	3414
Рефлексы с I>2 δ (I)	1434	4443	1199	2894
R _{int}	0.0803	0.0892	0.0506	0.0726
Уточненные параметры	87	102	93	178
Flack параметр	-0.008(4)	-	-	-
R фактор(I>2 δ (I))	R1 = 0.0315 wR2 = 0.0729	R1=0.0351 wR2=0.0735	R1= 0.0158 wR2= 0.0409	R1 = 0.0654 wR2 = 0.0536

R фактор (all data)	R1 = 0.0317 wR2 = 0.0727	R1=0.0274 wR2=0.0702	R1= 0.0162 wR2= 0.0411	R1 = 0.1406 wR2 = 0.1283
Остаточная электронная плотность (e Å ⁻³)	Max = 0.752, min = -0.862, av = 0.134	Max= 2.262 min - 3,151av= 0.315	Max= 0.723 min -0.842av= 0.142	Max = 3.316, min = - 3.475, av = 0.424

Таблица 2 Позиции атомов и анизотропные параметры структуры Sm_{0.78}Sc_{3.22}(BO₃)₄ (Cc)

Atom	x	y	z	Uiso or equiv	occupancy
Sm1	0.7892(3)	0.03213(2)	0.2451(2)	0.00812(10)	0.972(5)
Sc4	0.7892(3)	0.03213(2)	0.2451(2)	0.00812(10)	0.028(5)
Sc1	0.2421(2)	0.7486(4)	- 0.02955(13)	0.0067(5)	1
Sc2	0.83560(18)	0.7511(4)	0.01949(12)	0.0052(5)	1
Sc3	0.7893(9)	0.57159(9)	0.2453(6)	0.0050(2)	1
B1	0.586(3)	0.2993(15)	0.2694(16)	0.005(3)	1
B2	0.044(2)	0.4763(17)	-0.0061(14)	0.005(4)	1
B3	0.990(3)	0.6968(17)	0.7220(19)	0.010(4)	1
B4	0.533(3)	0.5238(19)	-0.0076(15)	0.010(4)	1
O1	0.5828(14)	0.4402(13)	0.2540(9)	0.009(2)	1
O2	0.3838(19)	0.5871(12)	-0.0764(12)	0.007(2)	1
O3	0.9909(15)	0.5591(13)	0.7295(9)	0.011(2)	1
O4	0.1394(11)	0.7669(8)	0.7891(7)	0.0125(18)	1
O5	0.9037(19)	0.4013(13)	-0.0716(13)	0.009(3)	1
O6	0.7223(15)	0.2335(12)	0.3463(10)	0.009(2)	1
O7	0.4579(10)	0.2203(8)	0.1976(7)	0.0076(16)	1
O8	0.195(2)	0.4142(13)	0.0654(14)	0.013(3)	1
O9	0.0430(12)	0.6150(11)	0.0038(8)	0.011(2)	1
O10	0.5430(12)	0.3828(11)	-0.0022(7)	0.008(2)	1
O11	0.8601(16)	0.7729(12)	0.6467(10)	0.012(2)	1
O12	0.674(2)	0.5961(13)	0.0635(13)	0.010(3)	1

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Sm1	0.00857(14)	0.00846(14)	0.00768(14)	0.0005(4)	0.00273(9)	-0.0001(4)
Sc4	0.00857(14)	0.00846(14)	0.00768(14)	0.0005(4)	0.00273(9)	-0.0001(4)
Sc1	0.0066(11)	0.0059(13)	0.0077(10)	0.0005(17)	0.0023(9)	0.0006(16)
Sc2	0.0049(11)	0.0053(13)	0.0048(9)	0.0000(16)	0.0003(8)	- 0.0009(15)
Sc3	0.0045(4)	0.0056(4)	0.0048(4)	- 0.0004(18)	0.0013(3)	- 0.0004(17)

Таблица 3

Позиции атомов и анизотропные параметры структуры $K_7CaY_2(B_5O_{10})_3$

Atom	Wyckoff	x	y	z	U _{eq}	
Y	6c	0.6667	0.3333	-0.44474(4)	0.00665(18)	
Ca	3a	0.6667	0.3333	-0.6667	0.0084(3)	
K1	3b	0.0000	0.0000	-0.5000	0.0208(5)	
K2	9d	0.46395(14)	0.0000	0.0000	0.0210(4)	
K3	9e	0.48949(17)	0.0000	-0.5000	0.0312(4)	
O1	18f	0.8300(3)	0.3923(3)	-0.3696(2)	0.0132(7)	
O2	18f	0.8528(3)	0.5153(3)	-0.2464(2)	0.0147(7)	
O3	18f	1.0326(3)	0.5955(3)	-0.1606(2)	0.0179(8)	
O4	18f	0.3424(3)	0.1552(4)	-0.6280(3)	0.0303(12)	
O5	18f	0.5242(3)	0.2499(4)	-0.5539(2)	0.0197(8)	
B1	9e	0.9155(6)	0.5822(6)	-0.1667	0.0125(14)	
B2	18f	0.4132(5)	0.2240(5)	-0.5576(3)	0.0137(12)	
B3	18f	0.8948(5)	0.4647(5)	-0.3042(3)	0.0129(11)	
Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Y	0.0067(2)	0.0067(2)	0.0065(3)	0.000	0.000	0.00336(10)
Ca	0.0105(5)	0.0105(5)	0.0042(7)	0.000	0.000	0.0052(3)
K1	0.0144(6)	0.0144(6)	0.0337(13)	0.000	0.000	0.0072(3)
K2	0.0252(6)	0.0156(7)	0.0191(8)	0.0012(6)	0.0006(3)	0.0078(4)
K3	0.0249(7)	0.0371(10)	0.0359(9)	-0.0237(7)	-0.0119(4)	0.0186(5)

O1	0.0108(15))	0.0140(17)	0.0135(15))	-0.0023(12)	-0.0035(12)	0.0053(12)
O2	0.0121(16))	0.0186(17)	0.0143(16))	-0.0032(13)	-0.0017(13)	0.0084(14)
O3	0.0135(17))	0.024(2)	0.0134(17))	-0.0071(14)	-0.0028(14)	0.0077(15)
O4	0.0126(17))	0.051(3)	0.030(2)	-0.029(2)	-0.0089(14)	0.018(2)
O5	0.0094(14))	0.033(2)	0.0125(14))	-0.0023(16)	-0.0014(11)	0.0071(17)
B1	0.013(2)	0.013(2)	0.013(3)	-0.0014(12)	0.0014(12)	0.007(3)
B2	0.012(2)	0.016(3)	0.010(2)	-0.0004(18)	0.0002(16)	0.0039(19)
B3	0.010(2)	0.014(3)	0.012(2)	-0.0005(18)	-0.0016(17)	0.0044(18)

Таблица 4

Позиции атомов и анизотропные параметры структуры $\text{KCaNd}(\text{BO}_3)_2$.

Lable	x	y	z	Uiso/equiv
Nd	0.12593(2)	0.24436(2)	0.21668(2)	0.00800(3)
Ca	-0.08724(2)	0.09145(3)	0.39213(2)	0.00740(5)
Nd	-0.08724(2)	0.09145(3)	0.39213(2)	0.00740(5)
K	0.15420(5)	-0.06289(6)	0.90306(3)	0.01679(8)
O	-0.03848(13)	-0.15432(15)	0.44626(9)	0.00950(19)
O	0.01946(12)	-0.00390(14)	0.24332(10)	0.00865(18)
O	-0.28342(16)	0.17883(19)	0.45424(10)	0.0154(3)
O	-0.25144(12)	-0.02134(16)	0.28561(11)	0.0103(2)
O	-0.12496(11)	0.26043(14)	0.25843(12)	0.0082(2)
O	0.11500(14)	0.23387(18)	0.39216(10)	0.0110(2)
B	0.12986(15)	-0.0882(2)	0.23240(13)	0.0053(2)
B	0.12525(15)	0.2382(2)	0.49605(13)	0.0060(3)

Lable	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Nd	0.00748(5)	0.00972(5)	0.00682(4)	0.00052(2)	-0.00036(2)	-0.00205(2)
Ca	0.00611(8)	0.00729(9)	0.00881(8)	0.00052(6)	0.00024(6)	0.00014(6)
Nd	0.00611(8)	0.00729(9)	0.00881(8)	0.00052(6)	0.00024(6)	0.00014(6)

K	0.01542(16)	0.02063(19)	0.01433(14)	-	-	0.00614(14)
O	0.0109(5)	0.0100(5)	0.0076(4)	0.0019(3)	-0.0005(4)	-0.0042(4)
O	0.0060(4)	0.0079(4)	0.0120(4)	-0.0014(4)	0.0012(3)	0.0035(3)
O	0.0141(6)	0.0230(7)	0.0092(4)	-0.0002(4)	0.0029(4)	0.0124(5)
O	0.0044(4)	0.0082(4)	0.0183(5)	-0.0025(4)	-0.0005(4)	-0.0024(3)
O	0.0090(5)	0.0041(4)	0.0114(5)	0.0006(3)	0.0005(4)	0.0000(3)
O	0.0110(5)	0.0174(6)	0.0046(4)	-0.0004(4)	-0.0012(3)	-0.0056(4)
B	0.0042(5)	0.0044(6)	0.0074(5)	0.0002(4)	0.0005(4)	-0.0004(4)
B	0.0057(6)	0.0077(6)	0.0047(5)	0.0005(4)	-0.0006(4)	-0.0010(4)

Таблица 5.

Позиции атомов и анизотропные параметры структуры $\text{Li}_3\text{Ba}_4\text{Sc}_3\text{B}_8\text{O}_{22}$

Lable	x	y	z	Uiso or equiv	occupancy
Li1	0.587(6)	-0.047(4)	0.269(3)	0.006(3)	0.356(3)
Li2	1.440(7)	0.031(4)	-0.048(3)	0.006(3)	0.305(3)
Li4	0.561(6)	-0.003(4)	0.231(3)	0.006(3)	0.339(3)
Ba1	0.66930(8)	0.57218(6)	0.14883(4)	0.01729(14)	1
Ba2	-	0.00860(10)	0.18432(6)	0.02060(14)	1
Sc3	1.1573(3)	0.22019(17)	0.21044(12)	0.0137(2)	1
Sc4	0.500000	0.500000	0.500000	0.0218(4)	1
O15	0.815(2)	-0.1134(15)	0.1497(13)	0.0160(7)	0.493(17)
O5	0.517(2)	0.2824(17)	0.4623(13)	0.0160(7)	0.493(17)
O13	0.851(3)	0.5320(16)	0.3894(13)	0.0160(7)	0.493(17)
O14	0.307(3)	0.5708(16)	0.3599(12)	0.0160(7)	0.493(17)
O15 A	0.846(2)	-0.1404(15)	0.1826(13)	0.0160(7)	0.507(17)
O5A	0.511(2)	0.2375(17)	0.4996(13)	0.0160(7)	0.507(17)
O13 A	0.851(3)	0.5705(16)	0.3705(12)	0.0160(7)	0.507(17)
O14 A	0.304(3)	0.6088(16)	0.3419(12)	0.0160(7)	0.507(17)
O6	1.2224(13)	-0.0182(8)	0.1934(6)	0.0238(12)	1
O7	0.9753(11)	0.2926(7)	0.0595(5)	0.0191(10)	1
O8	1.2631(11)	-0.1763(8)	0.0578(6)	0.0213(11)	1
O9	1.5114(11)	0.2966(8)	0.0898(6)	0.0234(12)	1
O10	1.1360(12)	0.4507(7)	0.2300(6)	0.0205(10)	1

O11	0.8169(11)	0.1357(8)	0.3472(6)	0.0208(11)	1
O12	1.3585(11)	0.1158(8)	0.3597(5)	0.0209(11)	1
B16	0.5606(15)	0.1730(10)	0.3940(7)	0.0156(13)	1
B17	1.0828(18)	-0.1062(11)	0.1401(8)	0.0196(15)	1
B18	1.0954(14)	0.5268(10)	0.3226(6)	0.0129(13)	1
B19	0.7461(15)	0.2553(11)	0.0349(7)	0.0173(15)	1

	u11	U22	U33	U23	U13	U12
Ba1	0.0158(2)	0.0237(2)	0.0139(2)	-0.00589(15)	-0.00512(14)	-0.00125(15)
Ba2	0.0257(3)	0.0192(2)	0.0173(2)	-0.00750(16)	-0.00097(16)	-0.00132(16)
Sc3	0.0145(5)	0.0174(6)	0.0126(5)	-0.0069(4)	-0.0068(4)	0.0010(4)
Sc4	0.0104(8)	0.0415(12)	0.0230(9)	-0.0235(9)	-0.0042(7)	-0.0001(8)
O6	0.033(3)	0.022(3)	0.023(3)	-0.014(2)	-0.009(2)	0.005(2)
O7	0.018(2)	0.026(3)	0.014(2)	-0.005(2)	-0.0074(19)	-0.003(2)
O8	0.020(3)	0.028(3)	0.022(3)	-0.013(2)	-0.010(2)	0.002(2)
O9	0.014(2)	0.037(3)	0.023(3)	-0.017(2)	0.000(2)	-0.003(2)
O10	0.023(3)	0.022(3)	0.022(3)	-0.013(2)	-0.006(2)	0.002(2)
O11	0.015(2)	0.026(3)	0.022(3)	-0.007(2)	-0.004(2)	0.000(2)
O12	0.018(2)	0.033(3)	0.016(2)	-0.009(2)	-0.0096(19)	0.001(2)
B16	0.011(3)	0.022(4)	0.014(3)	-0.006(3)	-0.001(2)	-0.001(3)
B17	0.025(4)	0.022(4)	0.015(3)	-0.009(3)	-0.004(3)	0.000(3)
B18	0.012(3)	0.022(3)	0.008(3)	-0.004(2)	-0.007(2)	-0.002(2)
B19	0.012(3)	0.030(4)	0.012(3)	-0.008(3)	-0.008(3)	0.013(3)

Таблица 6		
Расстояния связей (l в Å) и заряд связи (s) ^a		
	l	s
Li1-O (x4)	2,0275	0,2312
		$\Sigma(s)=0,9250$
Li2-O (x4)	2,025	0,2283
		$\Sigma(s)=0,9133$
Li4-O(x4)	2,055	0,2059
		$\Sigma(s)=0,8235$
Ba1-O (x10)	2,8857	0,2085
		$\Sigma(s)=2,2940$
Ba2-O (x9)	2,8263	0,2376
		$\Sigma(s)=2,1381$
Sc3-O (x6)	2,091667	0,5211
		$\Sigma(s)=3,1265$
Sc4-O (x6)	2,088333	0,5259
		$\Sigma(s)=3,1554$
B16-O (x3)	1,378	0,9823
		$\Sigma(s)=2,9470$

B17-O (x3)	1,375667	0,9986
		$\Sigma(s)=2,9959$
B18-O (x3)	1,368333	1,0075
		$\Sigma(s)=3,0225$
B19-O (x3)	1,371333	1,0032
		$\Sigma(s)=3,0095$

^a Значения валентных связей были рассчитаны согласно Brese и O'Keele

Таблица 7

Рассчитанные коэффициенты аппроксимации, d_{eff} для порошков исследованных $K_7CaR_2(B_5O_{10})_3$

Тип НК	L, мкм	A2	A1	B	X, МВт/см ²	Y, мВ	Y/Y(KDP)	d_{eff}/d_0
KDP	160-250	6,640E-03	3,711E-02	6,903E-01	20	4,088	1,000	1,000
	100-160	6,950E-03	1,505E-02	8,292E-01		3,910		
	50-100	5,670E-03	2,645E-02	7,809E-01		3,578		
Y	160-250	2,560E-03	9,640E-02	7,829E-01		3,735	0,914	0,956
	100-160	2,210E-03	5,590E-03	8,864E-01		1,882	0,481	0,694
	50-100	3,030E-03	1,094E-01	8,525E-01		4,252	1,188	1,090
Yb	160-250	9,413E-04	2,568E-02	9,016E-01		1,792	0,438	0,662
	100-160	1,250E-03	1,630E-02	9,141E-01		1,740	0,445	0,667
	50-100	2,380E-03	6,346E-02	7,648E-01		2,986	0,835	0,914
Nd	160-250	2,465E-04	1,462E-02	9,357E-01		1,327	0,324	0,570
	100-160	3,277E-04	2,260E-02	8,856E-01		1,469	0,376	0,613
	50-100	6,715E-04	3,073E-02	8,612E-01		1,744	0,488	0,698