

УДК 548.5

РАСТВОР-РАСПЛАВНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ, ТЕРМИЧЕСКИЕ И СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ (Er, Yb, Lu)Al₃(BO₃)₄

© 2018 г. В. В. Мальцев¹ *, Д. А. Напрасников¹, А. Д. Лясников¹, Н. И. Леонюк¹, К. Н. Горбаченя², В. Э. Кисель², А. С. Ясюкевич², Н. В. Кулешов²

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

²НИЦ оптических материалов и технологий, Белорусский национальный технический университет, Беларусь, 220013 Минск, пр. Независимости, 65

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

Поступила в редакцию 28.11.2017 г.

Изучено фазообразование в псевдочетверной системе LuAl₃(BO₃)₄–(K₂Mo₃O₁₀–Al₂O₃–B₂O₃) в температурном интервале 1130–900°C. Фазовые соотношения представлены графически в виде проекции формирования твердых фаз в этом диапазоне на треугольник составов при 900°C. Оптимальные результаты по раствор-расплавной кристаллизации получены при содержании LuAl₃(BO₃)₄ в исходной шихте 25 мас. %. Монокристаллы LuAl₃(BO₃)₄ номинального состава и легированные эрбием и иттербием выращивались из раствора-расплава на “точечных” затравках. Термические и спектрально-люминесцентные свойства кристаллов (Er, Yb):LuAB близки к аналогичным характеристикам кристаллов (Er, Yb):YAl₃(BO₃)₄ и (Er, Yb):GdAl₃(BO₃)₄ и могут использоваться в лазерах с диодной накачкой, работающих в условно безопасном для глаз спектральном диапазоне 1.5–1.6 мкм.

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

DOI: 10.1134/S0002337X18080122

ВВЕДЕНИЕ

Бораты R₃Э–Al с общей формулой RAl₃(BO₃)₄ (RAB; R = Y, Pr–Lu), представляющие собой структурный аналог редкого карбонатного минерала хантита CaMg₃(CO₃)₄, являются перспективным материалом для лазерных систем и интенсивно изучаются [1]. Монокристаллы этого семейства обладают высокой механической прочностью, термической устойчивостью, высокой теплопроводностью и химической инертностью. Нецентросимметричная модификация RAB может также применяться в нелинейно-оптических устройствах [2, 3].

Среди кристаллов RAB крайний член лантаноидного ряда – LuAl₃(BO₃)₄ (LuAB) – также пригоден для применения в нелинейно-оптических и лазерных устройствах при легировании ионами Yb³⁺ и Er³⁺. Кристаллы твердых растворов состава Yb_xEr_yLu_{1-x-y}Al₃(BO₃)₄ (x = 0–0.2, y = 0–0.02), к примеру, могут использоваться для генерации лазерного излучения в ближнем ИК-диапазоне (длина волны около 1.5 мкм) [4]. Следует отметить, что сведения о выращивании кристаллов LuAB, их термических и оптических свойствах весьма ограничены [5–7]. При выращивании кристаллов

LuAB использовались расплавы-растворители на основе молибдатов и вольфраматов, однако для молибдатной системы не приводятся точные составы применявшегося растворителя [5]. В работах [6, 7] выращены монокристаллы LuAB с размерами до 30 × 25 × 18 мм с использованием сложного растворителя Li₂WO₄–B₂O₃–Al₂O₃, однако его точный состав не приводится. Там же утверждается, что растворители на основе молибдатов малоприспособны для выращивания подобных кристаллов из-за относительно высокой летучести и захвата растущим кристаллом примеси молибдена. В то же время, если сравнивать летучесть расплава Li₂WO₄ с кинетикой испарения K₂Mo₃O₁₀ в температурном интервале кристаллизации LuAB, то скорость испарения тримолибдата калия, согласно данным [8], составляет 1.3 × 10^{–4} и 3.8 × 10^{–4} г/(см²/ч¹) при 900 и 1000°C соответственно, и эта величина значительно ниже, чем у большинства широко известных растворителей, в т.ч. и вольфраматных [9, 10].

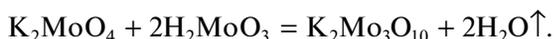
В предлагаемом сообщении, в дополнение к ранее опубликованным результатам по системе LuAB–(K₂Mo₃O₁₀–Lu₂O₃–B₂O₃) [4], полученным

по аналогии с работами по псевдочетверным системам $RAB-K_2Mo_3O_{10}-B_2O_3-R_2O_3$ ($R = Y, Gd, Yb, Er, Nd$) [11–15], показано, что добавление Al_2O_3 в состав растворителя на основе $K_2Mo_3O_{10}$ позволяет повысить однородность кристаллов LuAB.

В связи с этим в настоящей работе изучено фазообразование в псевдочетверной системе $LuAl_3(BO_3)_4-(K_2Mo_3O_{10}-Al_2O_3-B_2O_3)$ в температурном интервале 1130–900°C и уточнены условия выращивания кристаллов LuAB как номинального состава, так и соактивированных эрбием и иттербием (Er, Yb):LuAB, на предмет использования в лазерных системах, работающих в ближнем ИК-диапазоне. Также исследованы их термические и спектрально-люминесцентные свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В экспериментах использовали оксиды лютетия, алюминия и бора квалификации не ниже “х. ч.”, тримолибдат калия предварительно синтезировали при 650°C из молибдата калия и молибденовой кислоты согласно реакции



При спонтанной кристаллизации шихту помещали в платиновые тигли объемом 15 мл, нагревали до 1130°C и выдерживали в течение суток для гомогенизации расплава. Затем температуру понижали со скоростью 1°C/ч до 900°C и далее – по 10°C/ч до 300°C, после чего затвердевшую, содержащую кристаллические фазы смесь растворяли в горячей соляной кислоте. Состав растворителя в таких экспериментах изменялся в пределах мол. %: 45–75 $K_2Mo_3O_{10}$, 25–45 B_2O_3 и 0–15 Lu_2O_3 при массовом отношении растворитель : кристаллообразующий компонент LuAB 3 : 1, т.е. 75 : 25 мас. %. По данным предварительных экспериментов, такое соотношение оптимально по совокупности показателей: температуре кристаллизации, выходу и качеству спонтанных кристаллов.

Полученные данные о фазообразовании в псевдочетверной системе $LuAl_3(BO_3)_4-(K_2Mo_3O_{10}-Al_2O_3-B_2O_3)$ для сечения тетраэдра составов на уровне 25 мас. % $LuAl_3(BO_3)_4$ представлены в виде треугольника составов, на котором отражены все нерастворимые твердые фазы, формирующиеся в процессе кристаллизации при охлаждении расплава в температурном интервале от 1130 до 900°C. Эти результаты сравнивались с ранее полученными [4] для системы $LuAl_3(BO_3)_4-(K_2Mo_3O_{10}-Lu_2O_3-B_2O_3)$, где низкотемпературная фатеритовая модификация $LuVO_3$ формируется как первичная фаза практически во всей области стабильности LuAB.

Монокристаллы (Er, Yb):LuAB выращивались из раствора в расплаве в платиновых тиглях емко-

стью 250 мл с использованием двух типов затравок – небольших, или “точечных”, размером от $0.2 \times 0.2 \times 0.4$ до $0.5 \times 0.5 \times 1.5$ мм, и “объемных”, более крупных, – для определения температуры насыщения раствора-расплава.

Первоначально для выращивания монокристаллов температура насыщения определялась путем введения в расплав пробной затравки и контроля ее веса и микрорельефа граней в зависимости от ожидаемого отклонения от температуры насыщения в интервале от 30 мин до нескольких суток. При этом в печи создавался градиент температуры по высоте тигля с превышением температуры у дна на 2–3°C по сравнению с зеркалом расплава во избежание образования паразитных кристаллов в объеме расплава во время эксперимента.

Выращивание относительно однородного монокристалла с размерами $\sim 10 \times 10 \times 10$ мм, как и для других “хантитовых” боратов, занимает достаточно длительное время [16].

Исследование фазовых соотношений и выращивание кристаллов проводилось в вертикальных печах сопротивления с использованием фехралевого нагревателя. Контроль температуры осуществлялся с помощью прецизионного терморегулятора “Протерм-100” с комплектом Pt/Rh–Pt-термопар (градуировка ПП10). Точность поддержания температуры в рабочей зоне печи составляла $\pm 0.1^\circ C$.

Структурную идентификацию полученных кристаллов проводили на монокристалльном дифрактометре Xcalibur SCDD. Для количественного химического анализа (ЕМРА) полированных образцов LuAB и (Er, Yb):LuAB использовался волновой анализатор Самеса Camebax SX-50 (точность измерения составляла от 0.01 до 0.1 мас. % для $K_\alpha-L_\alpha-M_\alpha$ -линий). Дифференциальный термический анализ выполняли на дериватографе Paulik–Paulik–Erdey Q-1500D в температурном интервале 25–1500°C при скоростях нагрева/охлаждения 7.5°C/мин.

Спектры поглощения спонтанно выращенных кристаллов (Er (1.5 ат. %), Yb (12 ат. %):LuAB размерами $2 \times 1 \times 1$ мм измеряли при комнатной температуре на спектрофотометре Varian CARY 5000 при спектральной ширине щели прибора 0.4 нм. Время жизни возбужденных состояний активных ионов определяли при возбуждении исследуемого образца излучением с длиной волны 1530 нм, генерируемым параметрическим генератором на основе кристалла ВВО (β -бората бария) с накачкой третьей гармоникой Nd:Y₃Al₅O₁₂-лазера. Для регистрации спектров люминесценции использовалась экспериментальная установка, работающая по методу синхронного детектирования оптического сигнала. В качестве источника возбуждения использовался полупроводниковый лазерный диод, излучающий на длине волны около 976 нм, регистрация излучения люминесцен-

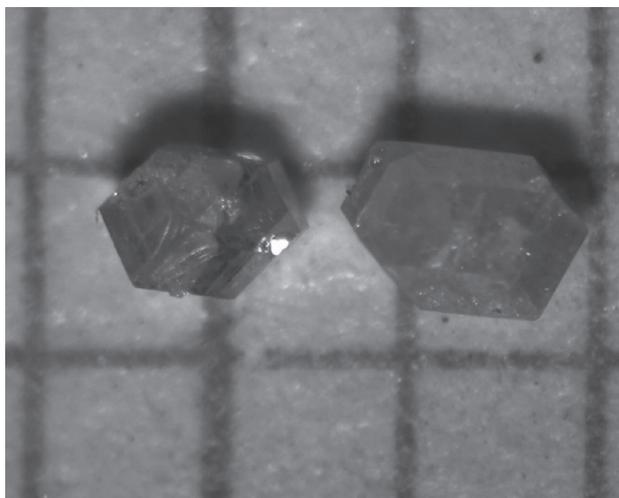


Рис. 1. Кристаллы LuAB, полученные спонтанной кристаллизацией (1-мм шкала).

ции осуществлялась InGaAs-фотоприемником. Сигнал с фотоприемника обрабатывался синхронным усилителем. Выходной сигнал с усилителя оцифровывался с помощью аналого-цифрового преобразователя и сохранялся компьютером.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Выращивание кристаллов. В исследованном интервале содержания кристаллообразующего

компонента от 15 до 40 мас. % в растворе-расплаве LuAB–K₂Mo₃O₁₀ спонтанная кристаллизация LuAB наблюдается при концентрации ≥ 20 мас. %. Средний размер кристаллов LuAB варьирует в пределах 1–2 мм (рис. 1). Кристаллы прозрачны и имеют коричневатый оттенок, их габитус типичен для кристаллов семейства RAB и характеризуется тремя хорошо развитыми простыми формами – двумя тригональными призмами {1 1 $\bar{2}$ 0} и {2 $\bar{1}$ $\bar{1}$ 0} и ромбоэдром {1 0 $\bar{1}$ 1}. Следует добавить, что их габитус зависит также от соотношения компонентов комплексного растворителя. Так, по мере увеличения концентрации B₂O₃ в расплаве, кристалл меняет форму от относительно изометричной до удлиненной (рис. 2). При этом грани ромбоэдра становятся менее выраженными, вплоть до их полного исчезновения.

Фазообразование в системе LuAl₃(BO₃)₄–(K₂Mo₃O₁₀–Al₂O₃–B₂O₃) в температурном интервале 1130–900°C зависит прежде всего от соотношения компонентов растворителя: область однофазной кристаллизации LuAB относительно узка (рис. 2), в то время как участок, где с LuAB сокристаллизуются небольшие количества алюмобората Al₅BO₉ и LuBO₃ с фатеритовой структурой, достаточно обширен. Добавление до 25 мас. % Al₂O₃ в шихту позволило значительно уменьшить интенсивность образования LuBO₃, при этом избыток Al₂O₃ незначительно повышает температу-

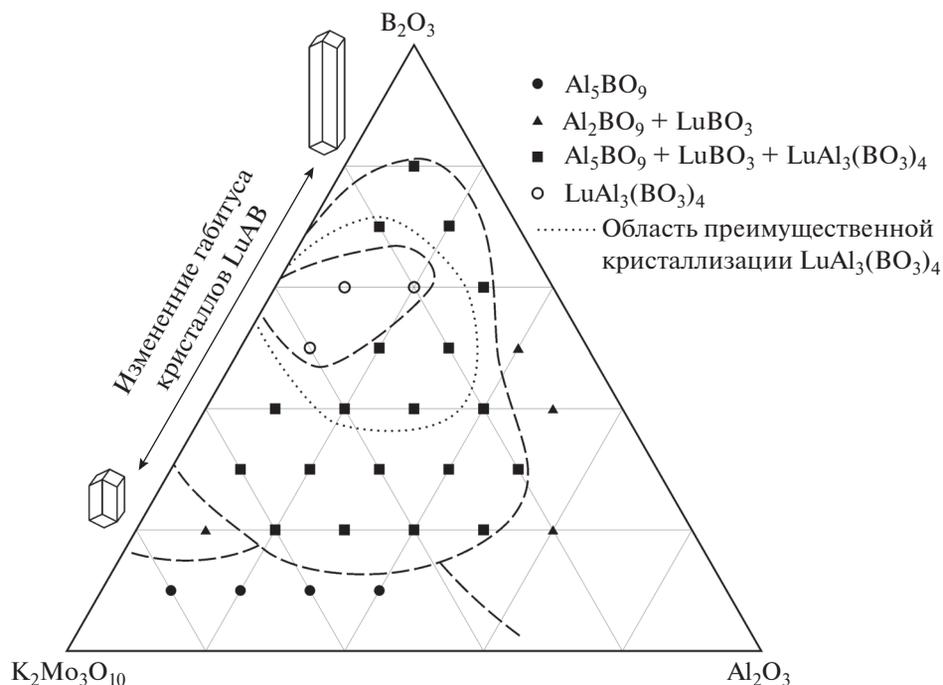


Рис. 2. Фазообразование в системе 25 мас. % LuAl₃(BO₃)₄–75 мас. % (K₂Mo₃O₁₀–Al₂O₃–B₂O₃) в интервале 1130–900°C.

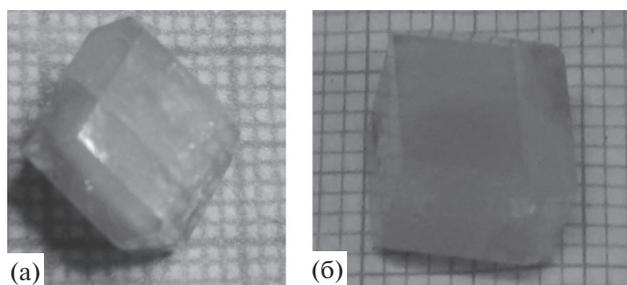


Рис. 3. Монокристаллы (Er,Yb):LuAl₃(BO₃)₄, выращенные с использованием расплавов-растворителей составов (мол. %): а – 60 K₂Mo₃O₁₀–30 В₂O₃–10 Al₂O₃, б – 50 K₂Mo₃O₁₀–40 В₂O₃–10 Al₂O₃ (1-мм шкала).

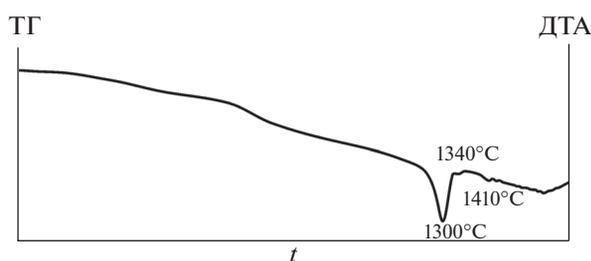


Рис. 4. Кривая ДТА образца (Er,Yb):LuAB.

ру насыщения раствора-расплава [4]. В случае уменьшения содержания в растворе-расплаве В₂O₃ постепенно уменьшается выход кристаллов LuAB и появляются побочные фазы Al₅VO₉ и LuVO₃. В дальнейшем при концентрации В₂O₃ менее 10 мол. % кристаллизуется исключительно Al₅VO₉. Увеличение количества Al₂O₃ в расплаве в свою очередь также приводит к преобладанию в продуктах кристаллизации Al₅VO₉ и LuVO₃ при одновременном повышении температуры фа-

зообразования в расплаве вплоть до максимальной 1130°C.

Выращивание кристаллов LuAB на затравку возможно только в ограниченном интервале составов растворителя: для легированных кристаллов (Er,Yb):LuAB этот диапазон составов для растворителя K₂Mo₃O₁₀–В₂O₃–Al₂O₃ дополнительно уточнялся. Монокристаллы (Er,Yb):LuAB с размерами более 1 см, пригодные для оптических измерений, выращивались в течение одного месяца в интервале температур охлаждения 30–40°C (рис. 3).

Рентгеновские и термографические исследования. По данным монокристаллической съемки, LuAB кристаллизуется в ромбоэдрической сингонии (пр. гр. R32) с параметрами элементарной ячейки: $a = 9.284 (10) \text{ \AA}$, $c = 7.211 (7) \text{ \AA}$, $V = 538(1) \text{ \AA}^3$. Термографический анализ показал, что (Er,Yb):LuAB плавится инконгруэнтно подобно другим боратам РЗЭ–Al. Температура его разложения составила 1300°C (рис. 4). Слабый пик при 1340°C может быть отнесен к структурному переходу в LuVO₃, очевидно, в небольшом количестве присутствующем в образце. Обращает на себя внимание медленное разложение LuAB на воздухе, начинающееся при температуре около 900°C, что также характерно для других RAB [16].

Спектроскопические исследования. В спектре поперечных сечений поглощения кристалла (Er,Yb):LuAB, зарегистрированном в спектральном диапазоне 880–1060 нм (переход $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ ионов иттербия и переход $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ ионов эрбия) в неполяризованном свете, максимальное сечение поглощения составляет $1.1 \times 10^{-20} \text{ см}^2$ на длине волны около 980 нм, которая соответствует пику полосы испускания коммерчески доступных InGaAs-лазерных диодов (рис. 5а). Спектр поперечных сечений поглощения кристаллов

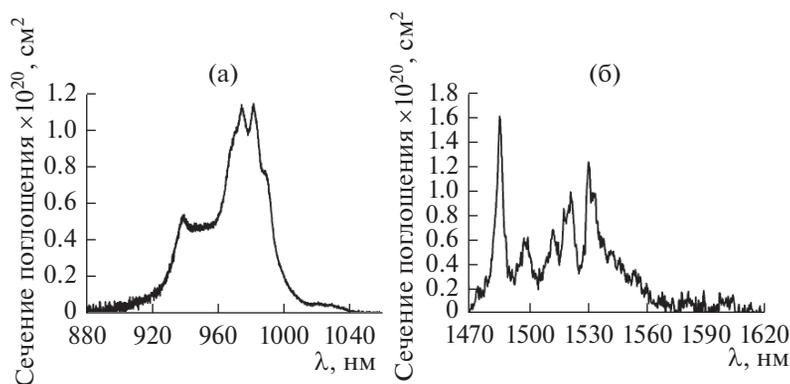


Рис. 5. Спектры поперечных сечений поглощения кристалла (Er,Yb):LuAB в неполяризованном свете при комнатной температуре в области 1 (а), 1,5 мкм (б).

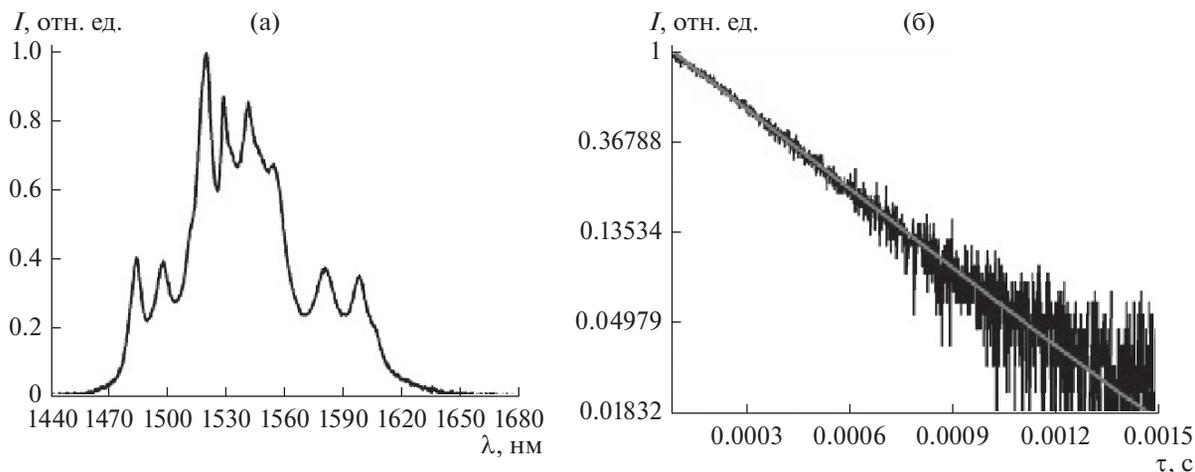


Рис. 6. Спектр люминесценции в области 1.5 мкм при комнатной температуре (а) и кинетика затухания люминесценции с уровня ${}^4I_{13/2}$ ионов эрбия (б) для кристалла (Er,Yb):LuAB.

(Er,Yb):LuAB в области около 1.5 мкм (переход ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ ионов эрбия) представлен на рис. 5б. Максимальное сечение поглощения составляет около 1.6×10^{-20} см² на длине волны 1485 нм.

Для спектра люминесценции кристалла (Er,Yb):LuAB характерна структурированная полоса с пиком на длине волны 1522 нм (рис. 6а). Затухание люминесценции в области около 1.5 мкм носит моноэкспоненциальный характер, измеренное время жизни уровня ${}^4I_{13/2}$ ионов эрбия составило 330 ± 5 мкс (рис. 6б).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе изучено фазообразование в системе $\text{LuAl}_3(\text{BO}_3)_4-(\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3)$ и показано, что кристаллы LuAB могут быть успешно получены в интервале температур 1130–900°C из комплексного молибдатного раствора-расплава при концентрациях кристаллообразующего компонента в исходной шихте 20–45 мас. %. С учетом этих данных из раствора-расплава выращены на затравку и легированные монокристаллы (Er,Yb):LuAB оптического качества, изучена их термическая устойчивость, определены спектры поперечных сечений поглощения в неполяризованном свете в спектральных областях 880–1060 и 1470–1620 нм при комнатной температуре, спектры люминесценции и кинетики затухания люминесценции возбужденных состояний ионов-активаторов. Спектроскопические характеристики монокристаллов (Er,Yb):LuAB сходны с характеристиками ранее изученных лазерных кристаллов (Er,Yb):YAB и (Er,Yb):GdAB [17, 18].

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования выполнены при частичной поддержке грантов РФФИ 18-05-01085_а, 15-55-04062-Бел_мол_а, а также БРФФИ Ф15РМ-001.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ballman A.A. A New Series of Synthetic Borates Isostructural with the Carbonate Mineral Huntite // *Am. Mineral.* 1962. V. 47. P. 1380–1383.
2. Jiang H., Li J., Wang J., Hu X.B., Liu H., Teng B., Zhang Ch.Q., Dekker P., Wang P. Growth of Yb:YAl₃(BO₃)₄ Crystals and Their Optical and Self-Frequency-Doubling Properties // *J. Cryst. Growth.* 2001. V. 233. P. 248–252.
3. Dekker P., Dawes J.M., Piper J.A., Liu Y., Wang J. 1.1W CW Self-Frequency-Double Diodepumped Yb:YAl₃(BO₃)₄ Laser // *Opt. Commun.* 2001. V. 195. P. 431–436.
4. Maltsev V.V., Leonyuk N.I., Naprasnikov D.A., Gorbachenya K.N., Kisel V.E., Yasukevich A.S., Kuleshov N.V. Flux Growth and Laser-Related Spectroscopic Properties of (Er,Yb):LuAl₃(BO₃)₄ Crystals // *CrystEngComm.* 2016. V. 18. P. 2725–2734.
5. Li J., Xu G., Han S., Fan J., Wang J. Growth and Optical Properties of Self-Frequency-Doubling Laser Crystal Yb:LuAl₃(BO₃)₄ // *J. Cryst. Growth.* 2009. V. 311. № 17. P. 4251–4254.
6. Fang S., Liu H., Ye N. Growth and Thermophysical Properties of Nonlinear Optical Crystal LuAl₃(BO₃)₄ // *Cryst. Growth Design.* 2011. V. 11. № 11. P. 5048–5052.
7. Fang S., Liu H., Huang L., Ye N. Growth and Optical Properties of Nonlinear LuAl₃(BO₃)₄ Crystals // *Opt. Express.* 2013. V. 21. № 14. P. 16415–16423.
8. Leonyuk N.I., Pashkova A.V., Gokhman L.Z. Volatility of Potassium Trimolybdate Melt and Solubility of Yttrium-Aluminium Borate in it // *J. Cryst. Growth.* 1980. V. 49. № 1. P. 141–144.

9. *Coe I.M., Elwell D.* Volatility of $\text{PbO/PbF}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ Solvents and $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ Solutions // *J. Cryst. Growth.* 1976. V. 33. № 1. P. 155–158.
10. *Elwell D., Scheel H.J.* *Crystal Growth from High-Temperature Solutions* / N.Y.: Academic Press, 1975.
11. *Azizov A.V., Leonyuk N.I., Timchenko T.I., Belov N.V.* Flux Crystallization of the Yttrium-Aluminum Borate from $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ -Based System // *Sov. Phys. Dokl.* 1979. V. 24. № 5. P. 313–315.
12. *Timchenko T.I., Pashkova A.V., Azizov A.V., Troshin A.Ju.* A Molten Solution $\text{GdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ Crystal Growth from Potassium Molybdate Flux // *Sov. Phys. Dokl.* 1981. V. 26. № 5. P. 406–409.
13. *Nekrasova L.V., Leonyuk N.I.* Phase Relationships in the $\text{YbAl}_3(\text{BO}_3)_4\text{--K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\text{--B}_2\text{O}_3\text{--Yb}_2\text{O}_3$ System // *J. Cryst. Growth.* 2008. V. 311. № 1. P. 7–9.
14. *Maltsev V.V., Koporulina E.V., Leonyuk N.I., Gorbachenya K.N., Kisel V.E., Yasukevich A.S., Kuleshov N.V.* Crystal Growth of CW Diode-Pumped ($\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$): $\text{GdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ Laser Material // *J. Cryst. Growth.* 2014. V. 401. P. 807–812.
15. *Timchenko T.I., Leonyuk N.I., Pashkova A.V., Zhuravleva O.L.* Monomineralic Region of NdAl-Orthoborate Crystallization in Molybdate System // *Sov. Phys. Dokl.* 1979. V. 24. № 5. P. 313–315.
16. *Koporulina E.V., Leonyuk N.I., Barilo S.N., Kurnevich L.A., Bychkov G.L., Mokhov A.V., Bocelli G., Righi L.* Flux Growth, Composition, Structural and Thermal Characteristics of $(\text{R}_x\text{Y}_{1-x})\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ ($\text{R} = \text{Nd, Gd}$; $x = 1, 0.6, 0.65, 0.7$ and 0.75) Crystals // *J. Cryst. Growth.* 1999. V. 198–199. P. 460–465.
17. *Tolstik N.A., Kurilchik S.V., Kisel V.E., Kuleshov N.V., Maltsev V.V., Pilipenko O.V., Koporulina E.V., Leonyuk N.I.* Efficient 1W Continuous-Wave Diode-Pumped Er,Yb: $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ Laser // *Opt. Lett.* 2007. V. 32. № 22. P. 3233–3235.
18. *Gorbachenya K.N., Kisel V.E., Yasukevich A.S., Maltsev V.V., Leonyuk N.I., Kuleshov N.V.* High Efficient Continuous-Wave Diode-Pumped Er,Yb: $\text{GdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ Laser // *Opt. Lett.* 2013. V. 38. № 14. P. 2446–2448.