

МАКРО- И МИКРОКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНО-АЛЮМИНИЕВЫХ БОРАТОВ

Д.А. Напрасников, В.В. Мальцев, Н.И. Леонюк

Кристаллы редкоземельно-алюминиевых боратов с общей формулой $RAI_3(BO_3)_4$, где R - иттрий или редкоземельный элемент (р.з.э.), изоструктурны малораспространенному карбонатному минералу хантиту $CaMg_3(CO_3)_4$ [3]. Повышенный интерес к ним обусловлен их уникальными нелинейно-оптическими, лазерными и активно-нелинейными свойствами. В частности, на кристаллах $(Nd,Y)Al_3(BO_3)_4$ создан лазер с непрерывным излучением в зеленой области спектра, а на кристаллах $(Er,Yb):YAl_3(BO_3)_4$ - в ИК диапазоне [2]. Рассматриваемые кристаллы с примесями Er и Yb представляют особый интерес для волоконно-оптических систем связи, оптической локации и дальнометрии [1]. Стекла редкоземельно-алюминиевых боратов в последнее время активно изучаются для практического применения в качестве люминофоров с высокой отдачей. В связи с развитием нанотехнологий важное значение приобретают исследования условий микро- и нанокристаллизации в боратных расплавах с целью выявления возможности использования такого рода прогрессивных стеклокристаллических композитов в современных оптических системах.

Настоящая работа посвящена: (1) выращиванию монокристаллов $YAl_3(BO_3)_4$, $GdAl_3(BO_3)_4$ и $LuAl_3(BO_3)_4$; (2) синтезу стеклокристаллических композитов на основе $GdAl_3(BO_3)_4$ и $YAl_3(BO_3)_4$; (3) исследованию полученных материалов методами РФА, ИК-спектроскопии, электронной микроскопии и объемной рентгеновской томографии.

В результате экспериментов по спонтанной кристаллизации при разных соотношениях исходных оксидов и различных температурных режимах получены монокристаллы $YAl_3(BO_3)_4$, $GdAl_3(BO_3)_4$ размером до 4-5 мм (рис.1). Установлено, что при дефиците Gd в составе исходной шихты формируются удлиненные кристаллы, в то время как при отсутствии дефицита Gd кристаллы имеют преимущественно изометричную форму. Отработана методика выращивания монокристаллов $LuAl_3(BO_3)_4$ с использованием различных растворителей. Выращен на затравке монокристалл $GdAl_3(BO_3)_4$ с примесью Er и Yb размером 4.5см (рис.2).

Синтезирована стеклокерамика на основе $YAl_3(BO_3)_4$ и $GdAl_3(BO_3)_4$, где иттрий, гадолиний и алюминий частично замещались Ce , Pr (позиция р.з.э.) и Sc (позиция алюминия). Для $YAl_3(BO_3)_4$ оптимальная температура составила $1250^\circ C$, в то время как для $GdAl_3(BO_3)_4$ - $1350^\circ C$.

Полученные стекла изучались различными методами с целью обнаружения в них микрокристаллических фаз, формирующихся при резком охлаждении расплава. Первоначальные исследования основывались на рентгенофазовом анализе (ДРОН-УМ1, СоК α -излучение, Fe-фильтр, шаг 0,05, экспозиция 2 сек.) и ИК-спектроскопии (Фурье-спектрометр ФСМ-1201, ЛОМО, Россия). В случае обнаружения в образцах кристаллических фаз, они в дальнейшем изучались методом сканирующей электронной микроскопии (LEO 1450 VP, Carl Zeiss и Jeol JSM-6480LV, Япония). В итоге зафиксированы в стеклянной матрице кристаллические фракции размером в несколько микрон (рис.3).

Стеклокристаллические композиты на основе $GdAl_3(BO_3)_4$ были исследованы методом объемной рентгеновской томографии (Сканер Skyscan1172, напряжение 100 кВ, сила тока 100 мА), что подтвердило наличие микрокристаллов в стеклянной матрице. Построена трехмерная модель, наглядно демонстрирующая распределение фаз в объеме образца. При обработке полученных данных в программе CT-An установлено, что процентное содержание кристаллической фазы в образце достигает 32.5%, а полости составляют 0.35% от его объема.

Наибольших успехов удалось добиться при изучении вышеуказанными методами непрозрачной стеклокерамики стехиометричного состава. В случае как $YAl_3(BO_3)_4$, так и $GdAl_3(BO_3)_4$, данные рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии свидетельствуют о присутствии кристаллической составляющей в стеклянной матрице, что в ряде случаев подтверждено методами сканирующей электронной микроскопии и рентгеновской микротомографии. В прозрачных стеклокристаллических композитах, синтезированных со 100%-м избытком H_3BO_3 в составе исходной шихты, несмотря на оптимистичные результаты РФА для некоторых образцов, подтвердить присутствие кристаллической фазы иными методами не удалось. Поэтому отработка методики синтеза прозрачных нестехиометричных стекол с проявлением микрокристаллизации по-прежнему остается актуальной задачей.

Литература:

1. Леонюк Н.И. “Выращивание новых оптических кристаллов из боросодержащих растворов-расплавов”, Кристаллография, 2008, том 53, №3, сс. 546-554.
2. Amano Sh., Yokooyama S., Koyama H. et al. “Diod pumped NYAB green laser”, Rev. Laser. Eng. 1989. 17. 48.
3. Ballman A.A. “A new series of synthetik borates isostructural with the carbonate mineral huntite”, Amer. Mineral. (1962), v. 47, pp. 1380-1383.



Рис. 1: Монокристаллы $Gd (Yb, Er)Al_3(BO_3)_4$, полученные в результате спонтанной кристаллизации

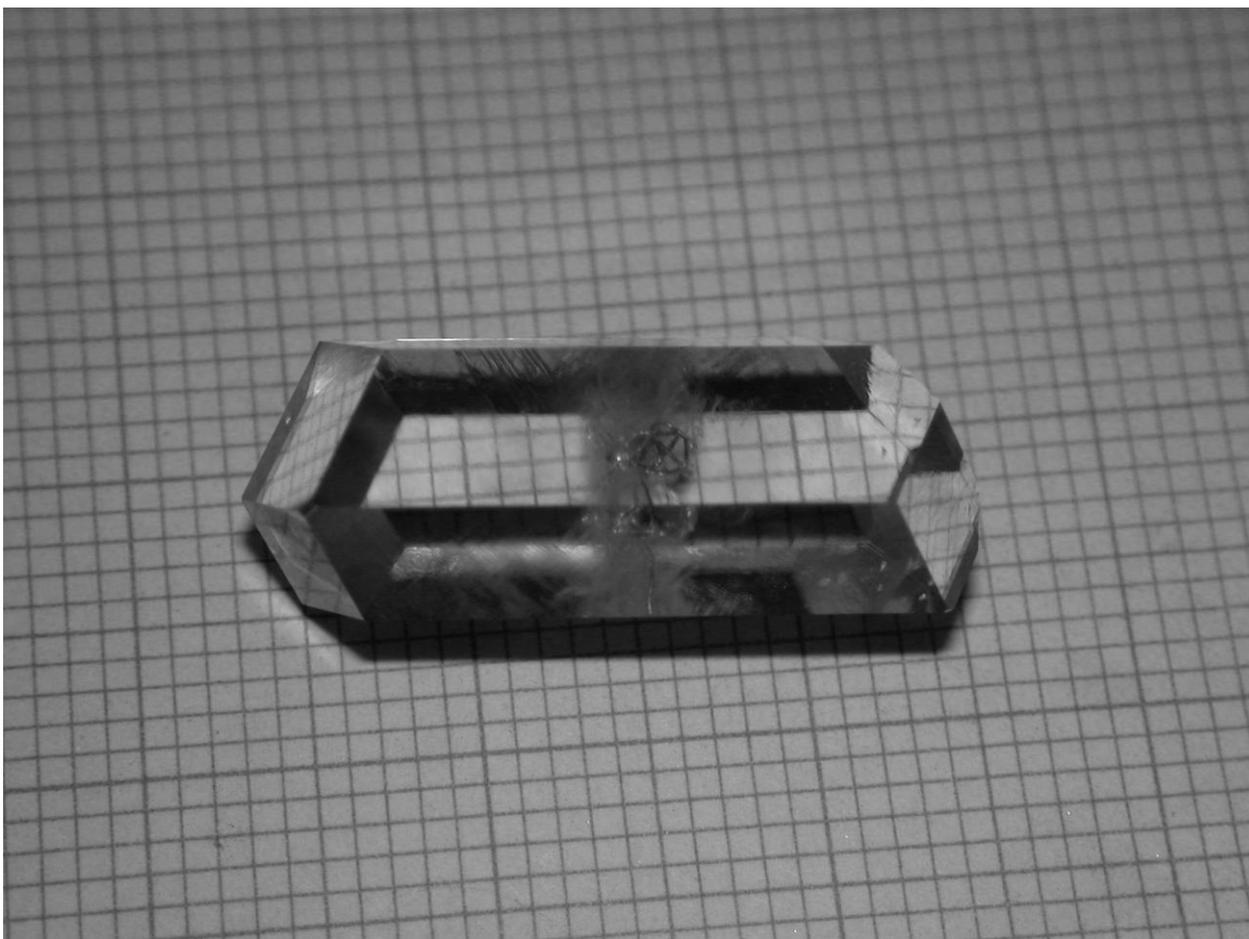


Рис. 2: Монокристалл $GdAl_3(BO_3)_4$, выращенный на затравку

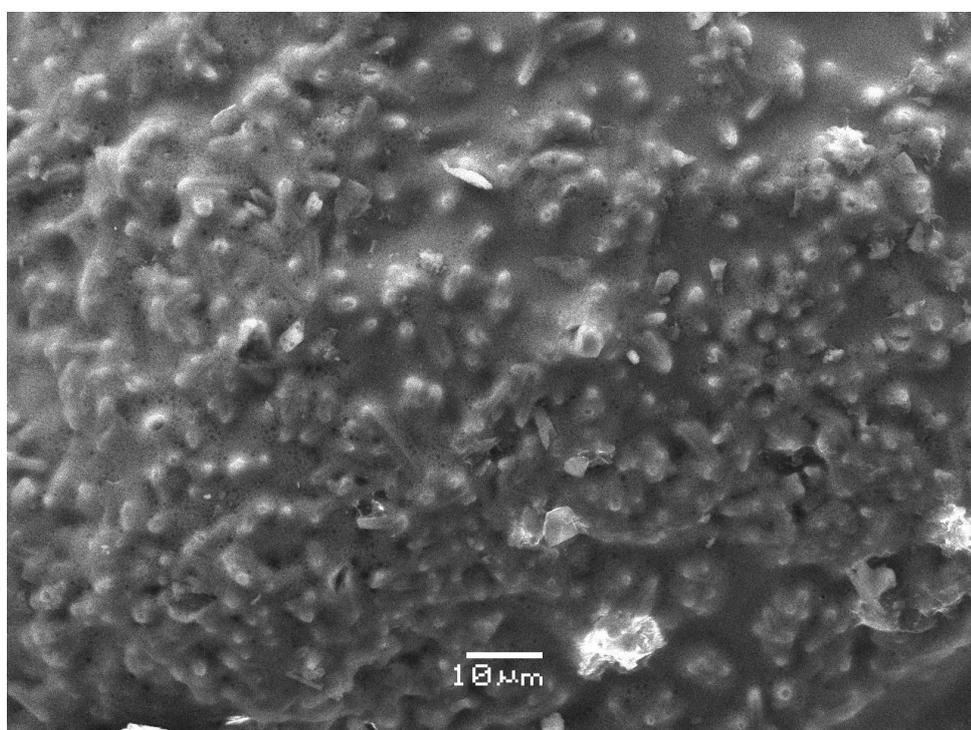


Рис. 3. Микрокристаллы в стеклянной матрице стеклокристаллического композита на основе $GdAl_3(BO_3)_4$