Полученные за период, на который предоставлен грант, результаты с описанием методов и подходов, использованных при реализации

Основные результаты в период выполнения проекта (2018 г.) сводятся к следующему:

Проведены эксперименты по изучению условийкристаллизации смешанных редкоземельно (р.з.)-алюминиевых диметаборатов $RAl_{2.07}(B_4O_{10})O_{0.6}$ (R = La, Ce, Pr) - синтетических аналогов минерала пепроссиита –(Ce) -$CeAl_2B_4O_{10}$, а также твердых растворов на их основе, в т.ч. и с гадолинием. Широкий спектр рассмотренных составов обусловлен, прежде всего, необходимостью изучения стабильности данного структурного типа при различных изоморфных замещениях в позиции р.з. катиона. Кроме того, интерес представляет исследование люминесцентных характеристик этих материалов в зависимости от типа и содержания р.з. катионов.

Состав, однородность и морфология полученных монокристаллов изучались с применением аналитического сканирующего электронного микроскопа (АСЭМ) Leo 1420 VP + INCA 350. Учитывая пластинчатый габитус кристаллов диметаборатов, для анализа были использованы “as-grown” поверхности граней без проведения дополнительной пробоподготовки. Коэффициенты распределения р.з. элементов рассчитывались по формуле $K_{распр.}=C_{крист.}/C_{раств.-расп.}$, где $C_{крист}$–измеренное содержание р.з. элемента в кристалле, а $C_{раств.-расп.}$- его исходное содержание в растворенном борате. Микроморфологические особенности кристаллов исследованы с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) NTEGRA Prima в полуконтактном режиме на воздухе при комнатной температуре. В ряде случаев для получения наиболее полной информации одновременно с получением топограммы поверхности фиксировали изображение ее фазового контраста. При сканировании преимущественно использовали зонды средней жесткости NSG10 (TipsNano) с золотым отражающим покрытием, резонансной частотой ~240 кГц, силовой константой ~11.8 Н/м и радиусом закругления иглы ~10 нм. На каждом образце выделяли несколько характерных мономинеральных участков (обычно пять–шесть), на которых проводили серию последовательных сканирований с уменьшением области сканирования от 10–20 до 1–2 мкм. Обработку и анализ АСМ-изображений осуществляли с помощью стандартного программного обеспечения зондовых микроскопов компании NT-MDT.

В ходе экспериментов из раствора в расплаве тримолибдата калия ($K_2Mo_3O_{10}$) получены монокристаллы р.з.-алюминиевых диметаборатов с крупными р.з. катионами $(R_xLa_{1-x})Al_{2.07}(B_4O_{10})O_{0.6}$ (R – Ce, Pr, x = 0, 0.003, 0.03 и 0.5). На основании данных рентгенофазового анализа и АСЭМ показано, что использование относительно низко

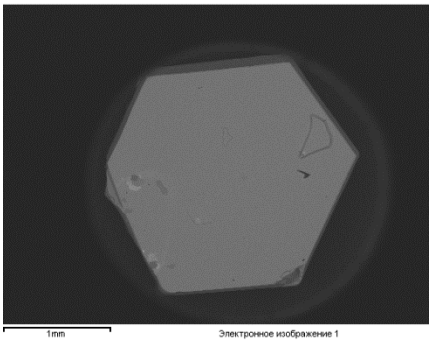
концентрированных систем и комплексных растворителей, например, 20 мас.% (R_xLa_{1-x})$Al_{2.07}(B_4O_{10})O_{0.6}$– 80 мас.% ($K_2Mo_3O_{10}$-$R_2O_3$-$B_2O_3$), а также проведение экспериментов в достаточно широком температурном интервале (1100-870°С) приводит к образованию большого числа фаз. При этом в высокотемпературной области формируются многочисленные хорошо ограненные кубические кристаллы оксида церия (CeO_2), а для низкотемпературной - характерно образование незначительного количества соответствующих диметаборатов при подавляющем числе конкурирующих р.з. молибдатов калия ($KRMoO_4$). Сужение температурного диапазона до 1070-870°С при сохранении состава и соотношения компонентов системы также сопровождается разнообразием сокристаллизующихся фаз. Начальным этапам охлаждения раствора-расплава соответствуют игольчатые кристаллы $Al_{18}B_4O_{33}$, образование которых в дальнейшем продолжается совместно с диметаборатами (R_xLa_{1-x})$Al_{2.07}(B_4O_{10})O_{0.6}$; на завершающей стадии эксперимента формируются низкотемпературные р.з. боромолибдаты $RMoBO_6$. Анализ полученных в системе фаз показал, что небольшой выход мелких кристаллов диметаборатов может быть связан с высокой стабильностью в исследуемых температурно-концентрационных условиях боромолибдата (Ce,La)$MoBO_6$. Оптимальной для получения кристаллов диметаборатов $RAl_{2.07}(B_4O_{10})O_{0.6}$ предлагается система 50 мас.% $RAl_{2.07}(B_4O_{10})O_{0.6}$ – 50 мас.% $K_2Mo_3O_{10}$ при охлаждении раствора-расплава в интервале 1000-800°С. Анализ продуктов кристаллизации свидетельствует о минимальном (по сравнению с предыдущими экспериментами) разнообразии побочных фаз. Установлено, что получение диметаборатов более сложного состава ($Ce_xGd_yLa_{1-x-y}$)$Al_{2.07}(B_4O_{10})O_{0.6}$ (x_1 = 0.003, y_1 = 0.03; x_2 = 0.03, y_2 = 0.3) с одновременным замещением катиона лантана (r_{La3+} - 1.032 Å) как катионами церия и празеодима с близкими радиусами, (r_{Ce3+} - 1.01 Å, r_{Pr3+} - 0,99 Å), так и более мелким катионом гадолиния (r_{Gd3+} - 0.938 Å) ограничивается содержанием последнего в исходной шихте. Слоистая диметаборатная структура оказывается устойчивой при небольших добавках гадолиния, в то время как при значительном содержании в исходной шихте гадолиниевой составляющей образуются кристаллы р.з.ортобората (Ce,Gd,La)$Al_3(BO_3)_4$со структурой хантита. Для более точного определения концентрационной границы устойчивости структуры диметаборатов данного состава планируется проведение на следующем этапе данного проекта дополнительных экспериментов в интервале содержаний гадолиния в исходной шихте y = 0.03-0.3.

Цвет полученных кристаллов варьирует от бесцветного до зеленоватого в зависимости от типа и содержания р.з. катиона. Гексагональные индивиды всех изученных диметаборатов имеют пластинчатый габитус (рис. 1*а*), в ряде случаев осложненный ярко выраженным расщеплением (рис. 1*б*). Морфология Ce,Gd,La-

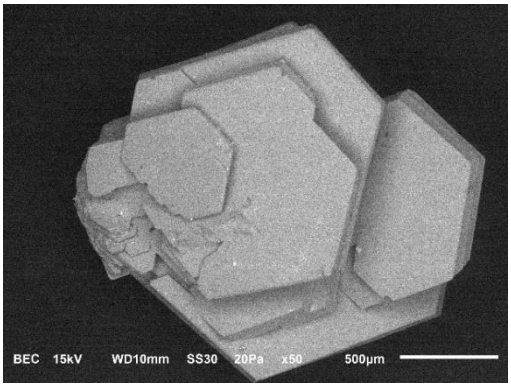
ортоборатов является характерной для соединений с мелкими р.з. катионами данного структурного типа и представлена совокупностью граней 2-х тригональных призм и большого и малого ромбоэдров (рис. 1*в*). При этом, вследствие расщепления грани малых ромбоэдров, зачастую практически лишены гладких участков и состоят из параллельно ориентированных блоков (рис. 1*г*). Такая особенность, по всей вероятности, вызвана дефектностью кристаллической структуры, возникающей при изоморфных замещениях катионов р.з. элементов с существенно различающимися атомными радиусами.

По данным АСЭМ и АСМ на гранях пинакоида большинства индивидов отмечаются хорошо выраженные полигональные спирали роста, форма которых отвечает симметрии граней. Поверхность пологих террас выделенных слоев гладкая (в пределах разрешающей способности атомно-силового микроскопа) (рис. 2). Согласно проведенным измерениям высота слоев колеблется в пределах 10-30 нм, отдельные наиболее крупные ступени достигают 50 нм. Полученные значения не зависят от состава кристалла (типа и содержания р.з. катионов) и, по-видимому, определяются условиями проведения экспериментов, в частности, скоростями охлаждения раствора-расплава.

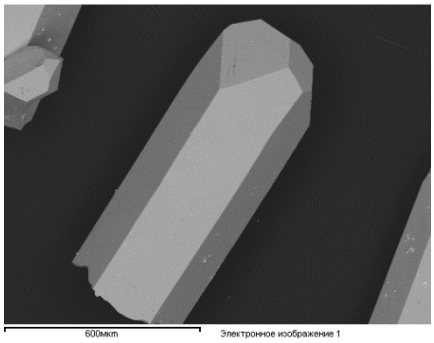
Исследование составов кристаллов полученных твердых растворов диметаборатов (R_xLa_{1-x}) (R – Ce, Pr) показало, что соотношение р.з. элементов в них практически полностью соответствует их соотношению в исходных растворах-расплавах. Коэффициент распределения празеодима и церия близок к единице. Построение концентрационных профилей продемонстрировало, в целом, равномерное распределение р.з. элементов по поверхности граней кристаллов. Что касается твердых растворов более сложного состава $(Ce,Gd,La)Al_{2.07}(B_4O_{10})O_{0.6}$, то при невысоком содержании гадолиния в исходном растворе-расплаве (3 ат.% от позиции р.з. элемента), в кристаллах полученных диметаборатов его концентрация крайне низка, $K_{распр}$ не превышает 0.2-0.3, при этом коэффициенты распределения Ce и La больше единицы и составляют 1.2-1.3. Напротив, в кристаллах смешанных ортоборатов, полученных из растворов-расплавов с изначально высокой концентрацией гадолиния (30 ат% от позиции р.з. элемента) содержание гадолиния существенно выше, коэффициент его распределения изменяется в диапазоне 2.5-2.8. Полученные данные подтверждают вывод о предпочтительном вхождении в структуру диметаборатов крупных р.з. катионов; при замещении их на более мелкие слоистая диметаборатная структура становится неустойчивой и кристаллизуются бораты со структурой хантита. Установлен инконгруэнтный характер плавления диметабората состава $LaAl_{2.07}(B_4O_{10})O_{0.6}$. Среди продуктов термической диссоциации зафиксированы $Al_{18}B_4O_{33}$ и $LaBO_3$.



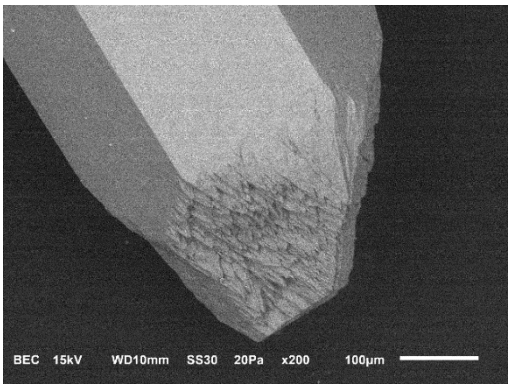
а



б

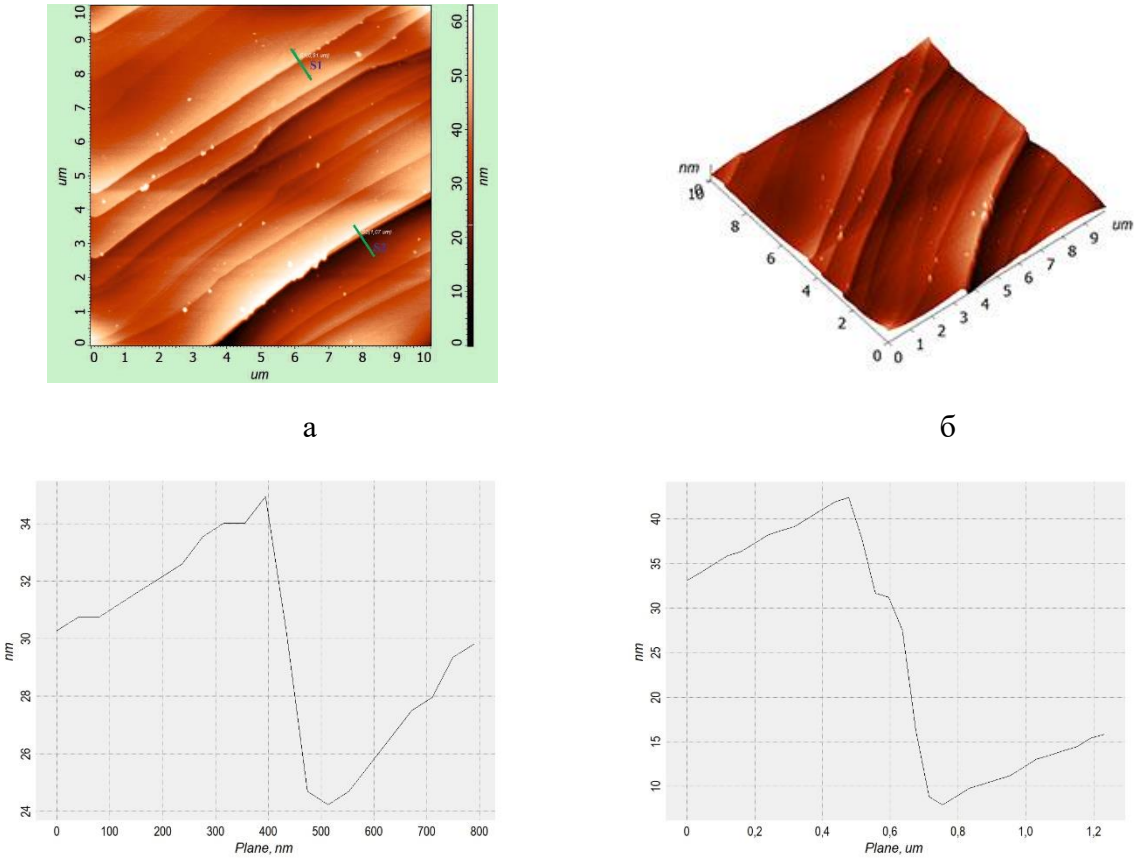


в



г

Рисунок 1. Характерный вид кристаллов диметаборатов $(R_xLa_{1-x})Al_{2.07}(B_4O_{10})O_{0.6}$ (R – Ce, Pr, x = 0, 0.003, 0.03 и 0.5) (*а*, *б*) и $(Ce_xGd_yLa_{1-x-y})Al_{2.07}(B_4O_{10})O_{0.6}$ (x = 0.003, y = 0.03) и ортоборатов (x = 0.03, y = 0.3). Приведены составы кристаллов в исходном растворе-расплаве.



а б

в г

Рисунок 2. 2D (*а*) и 3D (*б*) АСМ изображения характерных участков поверхности кристаллов диметаборатов и топографические профили по линиям S1 (*в*) и S2 (*г*)

Так же, опубликован обзор, обобщающий результаты исследований по выращиванию на точечных затравках оптических монокристаллов *R*AB (*R* = Y, Gd, Er, Yb, Lu), включая их твердые растворы, их составу, структурным и морфологическим особенностям. По итогам проведенных в рамках проекта исследований опубликовано, сдано в печать и принято к печати 4 статьи и представлен устный доклад на IX Сибирской конференции молодых ученых по наукам о Земле в ноябре 2018 г.