МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение

высшего образования

**«КУБАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

**(ФГБОУ ВО «КубГУ»)**

**Физико-технический факультет**

**Кафедра физики и информационных систем**

**КУРСОВОЙ ПРОЕКТ**

**СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ КРИСТАЛЛОВ И ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ СО СТРУКТУРОЙ ГРАНАТА, АКТИВИРОВАННЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ИОНАМИ**

Работу выполнил \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_Варданян Лавренти Артурович

Курс 3

Направление подготовки 03.03.02 Физика

Научный руководитель

старший преподаватель кафедры физики

и информационных систем

канд. физ.-мат. наук \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_А.В. Скачедуб

Нормоконтролёр

старший преподаватель кафедры физики

и информационных систем

канд. физ.-мат. наук \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_А.В. Скачедуб

Краснодар 2018

**Реферат**

Курсовой проект: с.27, рис.2, таб.9, источников 8.

КРИСТАЛЛЫ, ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ, ПРИРОДНЫЕ ГРАНАТЫ, МЕТОД ТВЕРДОФАЗНОГО СИНТЕЗА, МЕТОД CТЕПАНОВА.

Объект исследования – Разработка надежных лазеров с высокой выходной мощностью.

Цель работы – рассчитать спектроскопические параметры кристаллов и твёрдых растворов со структурой граната.

Актуальность работы заключается в том, что в настоящее время остаются поиски новых соединений со структурой граната, сочетающие в себе хорошие генерационные и спектроскопические свойства YAG и GSGG.

Данные рентгеноструктурного анализа кристаллов, демонстрируют, что области пространства, в кристаллической решётке, между атомами, имеют форму, в общем случае далёкую от сферической, и напоминают выпуклый многогранник.

Задачи:

1. Произвести обзор литературы.
2. Произвести стереоатомный анализ кристаллов и твердых растворов со структурой граната.
3. Создать и заполнить таблицы используя конечные результаты эксперементов.

Содержание

[Введение 3](#_Toc515287922)

[1 Природные гранаты 5](#_Toc515287923)

[1.2 Взаимосвязь структурных и химических особенностей фаз со структурой граната 7](#_Toc515287924)

[1.3 Получение соединений со структурой граната 9](#_Toc515287925)

[1.3.1 Метод твердофазного синтеза 9](#_Toc515287926)

[1.3.2 Кристаллизация из собственных расплавов 10](#_Toc515287927)

[1.3.2.1 Метод Чохральского 10](#_Toc515287928)

[1.3.2.2 Метод Степанова 12](#_Toc515287929)

[2 Экспериментальная часть 13](#_Toc515287930)

[2.1 Методика исследований 13](#_Toc515287931)

[2.2 Раствор-расплавная кристаллизация 15](#_Toc515287932)

[2.2.1 Фазообразование в системе 50мас.% Sr3Nb1.62Ga3.03O12 -50мас.% K2Мо3O10 15](#_Toc515287933)

[2.2.2 Фазообразование в системах стронций-ниобий галлиевый гранат (SNGG) – молибдаты стронция 16](#_Toc515287934)

[2.3 Стереоатомный анализ структуры кристаллов 18](#_Toc515287935)

[3 Параметры интенсивности редкоземельных ионов в кристаллах со структурой граната 20](#_Toc515287936)

[Заключение 24](#_Toc515287937)

[Выводы 26](#_Toc515287937)

[Список использованных источников 27](#_Toc515287938)

# **Введение**

Разработка надежных лазеров с высокой выходной мощностью, генерирующих ультракороткие импульсы представляет значительный интерес для широкого круга научных и прикладных применений. В особенности, такие лазеры могут быть использованы как генераторы импульсов для оптических сетей следующего поколения с высокой скоростью пропускания. К настоящему времени генерация таких импульсов была продемонстрирована в лазерах на стеклах со средней мощностью только несколько десятков милливатт. Однако существенным недостатком стекол является низкая термическая и механическая стабильность, которая ограничивает выходную энергию лазеров на уровне нескольких сотен милливатт из-за возникновения термических линз и оптических повреждений активных элементов. Таким образом, поиск эффективных кристаллических матриц представляет большой интерес. Соединения, имеющие структурный тип граната, благодаря таким свойствам, как изотропность, механическая прочность, высокая теплопроводность и оптическая однородность, нашли широкое применение в квантовой электронике. Кристаллы со структурой граната, активированные TR3+-ионами, занимают особое место среди большого многообразия лазерных материалов. Наиболее распространенными лазерными кристаллами со структурой граната являются кристаллы ИАГ с TR3+-ионами. В частности, иттрий-алюминиевый гранат, активированный ионами неодима (YAG:Nd), приобрел большое практическое применение среди лазерных материалов. На основе этого кристалла создано большое число импульсных и непрерывных лазеров для целей связи, геодезии, научных исследований. Позднее появилось новое соединение – гадолиний-скандий-галлиевый гранат с хромом и неодимом (GSGG:Cr, GSGG:Nd), с еще большим лазерным потенциалом. Несмотря на все преимущества этих материалов, технологические особенности их получения в известной степени ограничивают их практическое использование. И прежде всего это относится к высоким температурам синтеза – 1930°С для YAG и 1850°C для GSGG. Кроме того, расплав GSGG обладает высокой химической активностью, что приводит к необходимости использования иридиевых тиглей и окислительной атмосферы роста. Поэтому актуальными по-прежнему остаются поиски новых соединений со структурой граната, сочетающие в себе хорошие генерационные и спектроскопические свойства YAG и GSGG и, одновременно более удобных в технологическом отношении, а именно более легкоплавких, не требующих применения иридиевых тиглей, и в тоже время, обладающих высокой изоморфной емкостью по хрому и неодиму.

В качестве активных сред для лазеров с диодной полупроводниковой накачкой наряду с кристаллами, активированными TR3+-ионами, характеризующимися упорядоченной кристаллической структурой (например, кристаллы ИАГ), используются кристаллы с частично разупорядоченной атомной структурой. Разупорядоченные по составу кристаллы за счет широких неоднородно уширенных спектров поглощения и люминесценции имеют ряд преимуществ по сравнению с монокристаллами с регулярной кристаллической решеткой: возможность перестройки частоты генерации в пределах неоднородно уширенной линии, ширина которой может достигать десятков нанометров; возможность получения ультракоротких импульсов; улучшенные теплофизические и механические характеристики по сравнению с промышленными лазерными стеклами, которые также имеют неоднородно уширенные спектры; высокая устойчивость по отношению к внешним воздействиям. Среди этого типа материалов перспективен синтетический гранат сложного состава Ca3(Nb,Ga)2-хGa3О12 (CNGG), активированный неодимом. Его теплопроводность (0.047 W/cm\*K) намного превышает соответствующую характеристику у стекол (0.008 W/cm\*K). Характерной особенностью кристаллов КНГГ является более низкая (1430–1470°С) температура плавления по сравнению с кристаллами ИАГ, ГСАГ, ГСГГ. Это упрощает процесс выращивания этих кристаллов и позволяет применять для их синтеза безиридиевую технологию. Кроме того, в силу разупорядоченности кристаллической структуры для спектров поглощения и люминесценции ионов активаторов в кристаллах КНГГ характерно значительное неоднородное уширение. По спектрам поглощения он существенно превосходит такие кристаллы, как Nd:YVO4 и Nd:YAG, привлекателен как высокоэффективная среда для накачки лазерными диодами и способен генерировать ультракороткие импульсы. В то же время, несмотря на значительные успехи, связанные с синтезом этих гранатов, актуальным остается расширение спектра состава соединений и решение проблем изо- и гетеровалентных замещений в пределах структурного типа. До сих пор за рамками этих работ остались важные нерешенные проблемы, связанные с детальным исследованием фазообразования в областях существования поликомпонентных расплавов, механизма и кинетики кристаллизации соединений со структурой граната. Полученные кристаллы далеко не всегда имеют высокое оптическое качество. Отсутствует сравнительное исследование влияния условий роста на состав, кристаллохимические особенности, макро-, микроморфологии и однородность кристаллов. Накопление экспериментального материала по кристаллизации поликомпонентных расплавов будет способствовать также осмыслению генезиса и, возможно, обнаружению природных прототипов этого класса неорганических соединений. Цели данной работы: 1) твердофазный синтез новых представителей семейства разупорядоченных гранатов Sr3(Nb,Ga)2-xGa3O12; 2) исследование механизма и кинетики твердофазных реакций; 3) анализ термических свойств Sr3(Nb,Ga)2-xGa3O12; 4) установление типа плавления Sr3(Nb,Ga)2-xGa3O12; 5) выбор метода для получения монокристаллов

# **Природные гранаты**

Классические, природные гранаты представлены, в основном, силикатами. Название минералам дано в связи со сходством с зернами плодов гранатового дерева. Их составы могут меняться в широких пределах за счет разнообразных изоморфных замещений. С целью удобства описания они выражаются через смесь простых соединений, так называемых, конечных членов твердых растворов или миналов. Выделяют две серии гранатов – кальциевых уграндитов (AVIII = Ca2+) и алюминиевых пиральспитов ( BVI = Al3+). К уграндитам отнесены минералы, состав которых можно выразить через комбинацию кальциевых гранатов – уваровита Ca3Cr2Si3O12, гроссуляра Ca3Al2Si3O12 и андрадита Ca3Fe2Si3O12. Вторую серию составляют минералы, состав которых отвечает смеси пиропа Mg3Al2O12, альмандина Fe3Al2O12 и спессартина Mn3Al2O12. У них в позиции A химической формулы находятся двухвалентные Mg, Mn или Ca, а в позициях B – ионы Al3+. В пределах каждой из серий наблюдается полная смесимость между ее членами, тогда как для соединений из разных серий отмечается ограниченная взаимная смесимость. Вследствие широких вариаций состава природных гранатов, их окраска крайне разнообразна. Так, примесь оксида хрома придает пиропу красный цвет, оксида марганца – ярко-красный, а совместное вхождение хрома и железа – лиловый. Розовый цвет родолита, еще одной разновидности пиропа, обусловлен замещением 1/3 ионов магния железом, т.е., по сути, является твердым раствором пиропа и альмандина. Цвет альмандина красный с фиолетовым оттенком, густо-красный, до черного. Различают две разновидности этого граната – фалум (коричневый и темно-красный) и сериям (фиолетово-красный). Кристаллы спессартина имеют медовожелтый, желтовато-оранжевый цвет. Окраска кристаллов группы уграндитов характеризуется желто-зеленой гаммой: изумрудно-зеленый уваровит; зеленый – гроссуляр, названный так из-за цвета, напоминающего цвет крыжовника; и желтоватобурый – андрадит. Известны следующие редкие разновидности природных гранатов с промежуточным составом: гессонит – Fe-гроссуляр; меланит – Ti-андрадит с изоморфным замещением NaTi ↔ CaF3+ (шорломит – сильно обогащенная титаном разность черного цвета); топазолит – прозрачный желтовато-зеленый андрадит (иттриевый гранат с замещением YAl ↔ CaSi); кимцеит – с содержанием ZrO2 до 20 мас.%; гибшит – с некоторым количеством воды и фосфора, замещающим часть атомов кремния; демантоид – андрадит с небольшой примесью уваровита. Известны следующие редкие разновидности природных гранатов с промежуточным составом: гессонит – Fe-гроссуляр; меланит – Ti-андрадит с изоморфным замещением NaTi ↔ CaF3+ (шорломит – сильно обогащенная титаном разность черного цвета); топазолит – прозрачный желтовато-зеленый андрадит (иттриевый гранат с замещением YAl ↔ CaSi); кимцеит – с содержанием ZrO2 до 20 мас.%; гибшит – с некоторым количеством воды и фосфора, замещающим часть атомов кремния; демантоид – андрадит с небольшой примесью уваровита. Кроме того, известны и не силикатные природные гранаты – берцелиит, (Na,Ca2)Mn2As3O12 и криолитионит, Na3Al3Li3F12.

## **Взаимосвязь структурных и химических особенностей фаз со структурой граната**

 Впервые структура граната была расшифрована Мензером для гроссуляра – природного минерала с формулой Ca3Al2Si3O12. В дальнейшем она неоднократно уточнялась, в том числе и для искусственных соединений. Данная структура характерна для фаз с общей формулой A3B2Т3O12 (пространственная группа Ia3d, Z = 8) и представляет трехмерный каркас из чередующихся тетраэдров ТO4 и октаэдров BO6, соединенных общими вершинами. В додекаэдрических пустотах размещаются крупные катионы. Кремнекислородные тетраэдры размещены в 12 направлении винтовых осей четвертого порядка, а алюминиевые октаэдры – в направлении осей третьего порядка. Наличие в структуре трех кристаллографически и кристаллохимически различных позиций А, В и Т с к.ч. 8, 6 и 4 соответственно, создает возможность для вхождения различных элементов. В позициях А могут размещаться двухвалентные (Ca, Mn, Mg, Fe, Co, Cd) и трехвалентные (Y, REE) катионы, октаэдрические позиции В заселяют двухвалентные, трехвалентные(Fe, Al, Ga, Cr, Mn, In, Sc, Co, Cd), четырехвалентные (Zr, Ti, Sn, Ru) и даже пятивалентные (Nb, Ta, Sb) катионы. В центрах тетраэдров ТO4 наиболее обычны четырехвалентные (Si, Ge, Sn), но могут размещаться и трехвалентные (Al, Ga, Fe), и пятивалентные (N, P, V, As) катионы. На основе анализа структуры силикатных гранатов сформулированы геометрические принципы ее стабильности. Авторами рассмотрено более 200 комбинаций пар катионов и определено поле стабильности силикатных гранатов в координатах радиусов ионов в позициях A и B (рис. 1). Однако, далеко не все гранаты, возможность образования которых вытекает из геометрического анализа, могут быть синтезированы при атмосферном давлении. Для получения многих из них требуется повышенное давление.



Рисунок 1 ‑ Поле стабильности силикатных гранатов в координатах радиусов ионов в позициах *А* и *В*

Изменение размера катиона в позиции Т также приводит к трансформации поля стабильности гранатовой структуры. С увеличением (уменьшением) его размера, радиусы катионов в позициях А и B также должны возрастать (или уменьшаться). В частности, для германатов гранатовый тип структуры реализуется при более крупных размерах шести- и восьмикоординированных ионов, по сравнению с силикатами. Точно также увеличение радиуса иона в позиции Т в ряду Al3+ – Ga3+ – Fe3+ ведет к смещению поля стабильности соответствующих гранатов в область больших размеров катионов в позициях A и B . Данные тенденции подтверждены результатами экспериментальных исследований.

Таблица 1 ‑ Стабильность гранатов вида VIIIREE3IVB2 VIB3O12, B = Al3+, Ga3+, Fe3+

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| REE(rVIII, Å) | Al3+ (rIV = 0.39 Å, rVI = 0.55 Å) | Ga3+ (rIV = 0.47 Å, rVI = 0.62 Å) | Fe3+ (rIV = 0.49 Å, rVI = 0.65 Å) | Актиноиды (rVIII, Å) |
| La (1.16) | - | - | нет данных |  |
| Pr (1.13) | - | нет данных | нет данных |  |
| Nd (1.11) | - | + | нет данных |  |
| Sm (1.08) | - | + | + | Am3+ (1.09) |
| Eu (1.07) | - | + | + | Cm3+(1.08) |
| Gd (1.05) | - | + | + |  |
| Dy (1.03) | + | + | + |  |
| Y (1.02) | + | + | + |  |
| Ho (1.02) | + | + | + |  |
| Er (1.00) | + | + | + |  |
| Yb (0.99) | + | + | + |  |
| Lu (098) | + | + | + |  |

Примечание: “ + ” – гранатовая структура стабильна, “ – ” – не стабильна

## **1.3. Получение соединений со структурой граната**

### **1.3.1. Метод твердофазного синтеза**

Большинство известных в настоящее время соединений со структурой граната получено методом твердофазного синтеза. Относительная простота технического оформления этого метода, а также его экспрессность, делает его незаменимым при проведении поисковых исследований. Исходные стехиометрические, тщательно перетертые смеси спекаются на воздухе или в вакууме при различных температурах и времени выдержки в зависимости от исходного состава. Подавляющее большинство германиевых, ванадиевых и галлиевых гранатов сложного состава также получено спеканием на воздухе при температурах от 750 до 1350°С. Монокристаллы ферритов иттрия, диспрозия и гадолиния со структурой граната так же были получены гидротермальным методом из водных растворов хлоридов железа при температурах 500-600°С. Впервые образцы поликристаллического стехиометричного кальций-ниобий-галлиевого граната были получены при спекании при 1250°С смеси CaCO3, Ga2O3 и Nb2O5. Образцы приготовляли смешиванием СаСО3, Ga2O3, Nb2O5 и Fe2O3 квалификации «ч.д.а.» в агатовой ступке и обжигом полученных смесей при высоких температурах. В тоже время неудачей закончилась попытка синтезировать соединение состава Са3Fe3,5Nb1,5O12. По причине сложности состава искомого кальций-ниобий-галлиевого граната и отсутствия литературных данных по кристаллизации в этой системе необходимо применить метод твердофазного синтеза для последующего получения монокристаллического материала. В экспериментах по выращиванию кристаллов Ca3Li0.275Nb1.775Ga2.95O12 (CLNGG) и Nd3Li0.275Nb0.275Ga4.45O12 (NLNGG) методом Чохральского исходная шихта была получена отжигом исходной таблетированной смеси оксидов Nd, Nb и Ga и карбоната Li при 23 температуре 1420°С в течение 30 мин. Анализ рентгенограмм и их индицирование показало соответствие полученных керамик структурному типу гранатов.

### **1.3.2. Кристаллизация из собственных расплавов**

####  **1.3.2.1. Метод Чохральского**

 Основным способом получения разупорядоченных галлатов и танталатов со структурой граната является метод Чохральского. Суть его состоит в том, что температура расплава поддерживается постоянной, а кристалл по мере его роста медленно вытягивается из расплава. Это позволяет поддерживать практически постоянной скорость кристаллизации. Скорость вытягивания зависит от физико-химических характеристик кристаллизуемого вещества и от диаметра кристалла. Она лежит в интервале 1-80 мм/ч. Температуру расплава и скорость кристаллизации, определяемую скорость теплоотвода, можно менять независимо. Расплавление вещества осуществляется в металлическом тигле обычно с помощью высококачественного или омического нагрева. Преимуществами данного метода являются: отсутствие прямого контакта между стенками тигля и кристаллом, способствующее получению ненапряженных монокристаллов; извлечение кристалла их расплава на любом этапе выращивания, что важно в связи с исследованием условий выращивания; возможность изменения геометрической формы кристалла при варьировании температуры расплава и скорости выращивания. Использованием последнего легко достичь получение мало- и бездислокационных кристаллов. Сначала добиваются уменьшения диаметра кристалла в более узкой его части, задавая специальную программу вытягивания. Затем диаметр кристалла вновь увеличивают, и плотность дислокаций в нем становится очень малой, поскольку новые не возникают. Такой способ получил название способа пережима. Существенный недостаток метода состоит в наличие разогреваемого контейнера, который может явиться источником загрязнения расплава. Попытки избавления от контейнера, выполненного из инородного материала, привели к созданию способа «холодного тигля», или способа гарниссажа. Температура конгруэнтного плавления чистого CNGG по разным источникам составляет 1430 - 1470°C. Добавление ионов лития не меняет этого значения, в то время как введение в систему ионов трехвалентного неодима (до 2.5. ат.%) повышает температуру до 1470°С. Прозрачный кристаллы CLNGG и NCGG были выращены на затравках. Причем, образцы NCGG имели бледный желтовато-коричневый цвет, однако после часового отжига при 1200°С коричневая составляющая исчезла, и кристаллы приобрели равномерную слегка желтоватую окраску. С использованием той же техники были получены и активированные рядом редкоземельных элементов (Nd3+, Eu3+, Er3+, Ho3+, Tm3+ и Cr3+) кристаллы CNGG и CNLGG. Оптическое качество и размер образцов позволил изготовить из них элементы для лазерных экспериментов. Коэффициент корреляции концентраций между основными кристаллообразующими элементами в кристаллах CNGG.

#### **1.3.2.2. Метод cтепанова**

###

Дальнейшее развитие метода Чохральского было осуществлено Степановым. Он предложил вытягивать кристалл через фильеру – поплавок, помещенный на поверхность расплава. Фильера задает форму кристалла и называется формообразователем (стержни, трубки, пластины и др.). Принцип формообразования заключается в том, что нужная форма вещества создается первоначально в жидком состоянии (главным образом за счет капиллярного эффекта) и затем переводится в твердое состояние. Условия ведения процесса определяются следующими основными характеристиками: температурой в зоне кристаллизации, скоростью вытягивания и интенсивностью охлаждения растущего кристалла. С использованием метода Степанова были выращены кристаллы CNGG близкого к стехиометричному (Ca3Nb1.69Ga3.19O12) и конгруэнтного (Ca3Nb1.69Ga3.12O12) составов в форме стержней. Вертикальный температурный градиент печи изменялся от 50 до 130°С при скорости вытягивания 4-10 мм/час. Собственно для реализации профильного вытягивания были разработаны три типа фильер: однокапиллярные, двукапиллярные и мультикапиллярные, в дальнейшем для краткости именуемые тип 1, тип 2 и тип 3. Фильеры первого и второго типа состояли из двух и более параллельных вертикальных пластин одинаковой длины и толщиной 1 мм, расположенных на расстоянии 1 мм друг от друга. Третий тип фильер имел 20 капиллярных каналов толщиной 0.1 мм.

Табл.2. Коэффициент корреляции концентраций между основными кристаллообразующими элементами в кристаллах CNGG

|  |  |
| --- | --- |
| **С1/С2** | **r** |
| Ga/Nb | 0.96 |
| Nb/Ca | 0.41 |
| Ca/Ga | 0.11 |
|  Nb+Ca/Ga | 0.75 |
|  Nb+Ga/Ca | 0.005 |
|  Ca+Ga/Nb | 0.99 |

Табл.3. Скорости вытягивания и параметры элементарных ячеек кристаллов CNGG

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Исходный состав граната | Часть кристалла | Скорость вытягивания, мм/ча | а, Å | Стандартное отклонение |
| Ca3Nb1.69Ga3.19O12 | 1 верхняя | 8 | 12,5038 | 3,0 |
| 2 верхняя | 8 | 12,5032 | 3,5 |
| 3 верхняя | 8 | 12,5036 | 4,0 |
| Ca3Nb1.69Ga3.12O12 | 1 верхняя | 10 | 12,5048 | 5,0 |
| 2 | 10 | 12,5033 | 1,8 |
| 3 Средняя | 8 | 12,5032 | 6,5 |
| 4 | 8 | 12,5032 | 2,7 |
| 5 | 8 | 12,5033 | 2,0 |
| 6 Нижняя | 10 | 12,5048 | 7,5 |

# **2 Экспериментальная часть**

## **2.1 Методика исследований**

Исходными веществами в экспериментах по твердофазному синтезу были SrCO3, Nb2O5 и Ga2O3. Квалификация реактивов приведена в таблице 4.

Табл.4. Квалификация используемых реактивов

|  |  |
| --- | --- |
| Реактив | Квалификация |
| Nb2O5 | OCЧ8-2 |
| SrCO3 | Ч |
| Ga2O3 | 99.95 |
| PbO |  ХЧ |
| BaCO3 |  ХЧ |
| K2MoO4 |  Ч |
| H2MoO3 | ЧДА |

Экспериментальное оборудование. При проведении твердофазного синтеза и раствор-расплавной кристаллизации использовались трубчатые печи сопротивления мощностью от 0,5 до 3,0 кВт. Их нагревательные элементы были изготовлены из проволоки марки ЭИ-626 (ОХ27Ю5А) диаметром от 0,8 до 1,6 мм и наматывались на алундовые трубы. Теплоизоляционным материалом служил шамотный кирпич из порошка Al2O3. Перед началом экспериментов, с целью выяснения распределения температуры в рабочих камерах, их градуировали для нескольких температурных режимов. Камеры печей во время градуировки нацело заполнялись шамотом. Необходимое распределение температуры в рабочей зоне достигается соответствующим изменением шага намотки нагревателя по длине трубы. По окончании градуирования строилась схема изменения температуры по высоте печи, что при постановке эксперимента позволяло выбрать оптимальные условия роста. Температура измерялась как в рабочих камерах, так и непосредственно у поверхности нагревателей. Постоянная запись температуры проводилась с помощью цифрового вольтметра Б7-34 в комплекте с Pt/Pt-Rh термопарами. Холодные спаи всех термопар термостатировались. Колебания температур в них не превышали ± 0.02°С. Регулирование температуры в печах осуществлялось с помощью электронной системы Протерм-100 с точностью ± 0.5°С. Эксперименты по плавлению проводились в высокотемпературной печи - ПВК 1.6-5.

## **2.2 Раствор-расплавная кристаллизация**

### **2.2.1 Фазообразование в системе 50мас.% Sr3Nb1.62Ga3.03O12 -50мас.% K2Мо3O10**

Учитывая инконгруэнтное плавление при достаточно высоких температурах (1350-1400°С), для получения монокристаллов исследуемых гранатов единственно возможным представляется метод раствор-расплавной кристаллизации с использованием в качестве шихты материала, полученного в результате твердофазных реакций. Одной из основных проблем на пути к поставленной цели является выбор оптимального растворителя. Согласно литературным данным, молибдаты являются одними из наиболее подходящих в качестве растворителей при высокотемпературной кристаллизации из раствора в расплаве, поскольку характеризуются высокой химической активностью и относительно низкими температурами плавления. Однако при выборе растворителя в каждом конкретном случае природа кристаллизуемого вещества имеет большое значение. В связи с этим, ориентируясь на общие правила, на начальной стадии поиска приемлемого варианта оказался неизбежен эмпирический этап. Исходя из конструкционных особенностей печей, используемых в экспериментах, максимальная температура на нагревателе не должна превышать 1100°С. Поэтому кристаллизация проводилась в температурном интервале 1100-600°С. В описанных условиях была проведена серия экспериментов. На первом этапе поисковых экспериментов в качестве растворителей были рассмотрены хорошо зарекомендовавшие себя при работе с близкими соединениями оксид свинца и тримолибдат калия.

### **2.2.2 Фазообразование в системах стронций-ниобий галлиевый гранат (SNGG) – молибдаты стронция**

Температура плавления молибдата стронция (Тпл. SrМоО4 = 1457°С) существенно выше, чем у соответствующих молибдата калия (Тпл. K2МоО4 = 926°С), однако их использование в меньшей степени усложняет систему. Кроме того, предполагалось, что совместное плавление многокомпонентной системы позволит сдвинуть интервал кристаллизации в сторону более низких температур. При рассмотрении системы 50 мас. % SNGG – 50 мас. % SrMoO4 наблюдалось полное отсутствие признаков плавления шихты. В связи с этим была опробована система с димолибдатом стронция (SrMo2O7). Температурные режимы аналогичны описанным выше для предыдущих экспериментов (табл. 18). На основании рентгенофазового анализа были зафиксированы отражения, принадлежащие ниобату галлия (GaNbO4) и молибдату стронция (SrMoO4). Подобно предыдущему эксперименту плавление не выявлено.

Табл.4. Рентгенографические данные для GaNbO4 и SrMoO4 из эксперимента №53



В результате рентгенофазового анализа, проведенного в сочетании с электронномикроскопическими исследованиями, среди закристаллизовавшегося материала новой системы - 50 мас.% Sr3(Nb,Ga)2-xGa3O12 - 50 мас.% SrMo3O10 – зарегистрированы две фазы: GaNbO4 и SrMoO4. Кристаллов граната в данном эксперименте обнаружено не было. Уменьшение доли гранатовой составляющей в растворе-расплаве до 15, 69 мас% так же не привело к плавлению шихты.

Табл.5. Рентгенографические данные для GaNbO4 и SrMoO4 из эксперимента



## **2.3 Стереоатомный анализ структуры кристаллов**

Поиск новых соединений, обладающих требуемым набором свойств, - трудоемкая и затратная задача. Методы кристаллохимического анализа позволяют значительно сократить путь от соединения до материала, пригодного для изготовления элементов оптических приборов и устройств. Развитие современных методов кристаллохимического изучения свойств кристаллов, базирующихся на данных рентгеноструктурного анализа, еще в большей мере позволяет ускорить и сделать экономически выгодными исследования по обнаружению соединений, обладающих необходимыми физическими свойствами.

Исследование структуры кристаллов позволяют выяснить способ взаимного пространственного размещения атомов в них, а также с высокой точностью установить значения расстояний между атомами. Для наглядности каждый сорт атомов характеризуется координационным числом (КЧ) и формой координационного полиэдра (КП). Значение КЧ указывает количество химических связей, образованных "центральным" атомом с ближайшими соседними атомами, а КП характеризует взаимную пространственную ориентацию этих связей. Задача определения КЧ, таким образом, неразрывно связана с проблемой определения химически связанных между собой атомов в исследуемых структурах.

Каждому атому в структуре кристалла можно приписать некоторый постоянный радиус, зависящий от типа связей этого атома с другими атомами, окружающими его в структуре кристалла. Основное требование, которое налагается на совокупность радиусов атомов, состоит в их аддитивности. Иначе говоря, сумма кристаллохимических радиусов двух атомов А и В должна с высокой точностью воспроизводить величину межатомного расстояния А-В в структуре кристалла. С учетом общепринятой в настоящее время классификации химических связей атомам в кристалле, опираясь на сферическую модель атома, приписывают соответственно ковалентные, металлические, ионные и Ван-дер-ваальсовы радиусы атомов.

Однако полученные в последние десятилетия результаты анализа распределения электронной плотности вокруг атомов, опирающиеся как на современные квантово-механические расчеты, так и на данные прецизионного рентгеноструктурного анализа, показывают, что области пространства, отвечающие в структуре кристаллов отдельным атомам (атомные домены), имеют форму, которая, в общем случае, далека от сферической и напоминает многогранник. Как известно, сравнительно простым приближением, которое позволяет установить форму атомных доменов, является метод полиэдров Вороного-Дирихле.

# **3 Параметры интенсивности редкоземельных ионов в кристаллах со структурой граната**

Er

Y3Sc2Ga3O12

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Соединение | Концетрация | 4G11/2 | 2H11/2 | 4F9/2 | 4I11/2 | 4I13/2 |
| Y3Sc2Ga3O12 | 1,2 | 3,7191 | 2,3829 | 1,2774 | 0,38254 | 1,6297 |
| Y3Sc2Ga3O12 | 30 | 1,3079 | 1,1736 | 1,189 | 0,3936 | 2,6632 |
| Y3Sc2Ga3O12 | 37,9 | 1,077 | 0,5947 | 0,6469 | 0,266 | 0,894 |

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Соединение | C | Ω2 | Ω4 | Ω6 |
| Y3Sc2Ga3O12 | 1,2 | 2,652 | 1,761 | 0,621 |
| Y3Sc2Ga3O12 | 30 | 0,279 | 0,745 | 0,435 |
| Y3Sc2Ga3O12 | 37,9 | 0,545 | 0,757 | 0,525 |

Er

Y3Al5O12

Данные взял из двух статей, для иттербиевого граната и для рядов. Сделать для обоих вариантов

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Соединение | C | Ω2 | Ω4 | Ω6 | Ω2 | Ω4 | Ω6 |
| Y3Al5O12 | 0,52 | 1,07 | 1,61 | 1,14 |  |  |  |
| Y3Al5O12 | 0,78 | 1,35 | 1,71 | 1,62 |  |  |  |
| Y3Al5O12 | 0,79 | 1,43 | 1,64 | 1,28 |  |  |  |
| Y3Al5O12 | 1,2 | 1,593 | 1,828 | 1,048 | 0,74 | 0,33 | 1,02 |
| Y3Al5O12 | 2 | 0,778 | 2,037 | 1,412 |  |  |  |
| Y3Al5O12 | 8,4 | 0,79 | 1,19 | 1,08 |  |  |  |
| Y3Al5O12 | 17,38 | 0,56 | 0,99 | 0,78 |  |  |  |
| Y3Al5O12 | 20,57 | 0,32 | 1,19 | 0,8 |  |  |  |
| Y3Al5O12 | 20,6 | 0,31 | 1,21 | 0,79 |  |  |  |
| Y3Al5O12 | 29,06 | 0,4 | 0,65 | 0,75 |  |  |  |
| Y3Al5O12 | 29,6 | 0,32 | 0,83 | 0,51 |  |  |  |

Особенности кристаллического строения определяют спектроскопические характеристики примесного РЗ-иона активатора в кристалле. В соответствии с этим, в данном параграфе представлены основные кристаллографические свойства кристаллов со структурой граната. Знание особенностей кристаллического строения кристаллов гранатов, активированных РЗ-ионами, необходимо для обсуждения результатов исследований оптических спектроскопических характеристик РЗ ионов в этих кристаллах, которые будут представлены ниже. Из многочисленных диэлектрических материалов, используемых для возбуждения генерации СИ, соединения со структурой граната (пространственная группа О10h – Iad) занимают особое место – они являются самыми применяемыми в квантовой электронике. Спектрально-генерационные исследования этих кристаллов с общей формулой A3BI2BII3O12 были начаты в середине 60-х годов. К настоящему времени перечень лазерных матриц с этой структурой уже насчитывает более тридцати наименований, генерирующими активаторами в которых служат как Ln3+ -ионы (Nd3+, Dy3+, Ho3+, Er3+, Tm3+, Yb3+), так и ионы группы железа (Cr3+, Ti3+, Ni2+).

Структура граната характерна для фаз с общей формулой А3В2Т3О12 (пространственная группа *Ia3d, Z =* 8). Структуру граната можно рассматривать как каркас связанных между собой Т-тетраэдров и В-октаэдров, в додекаэдрических пустотах которого располагаются ионы типа А. Каждый ион кислорода связан с одним ионом В, одним ионом Т и двумя ионами А. Каждый тетраэдр имеет два, а октаэдр - шесть общих ребер с додекаэдрами: эти ребра короче остальных. Октаэдры не имеют общих ребер.

Кислородные полиэдры в структуре граната образуют два вида цепей: цепи октаэдров вдоль направления [111] и цепи, образующиеся чередующимися

тетраэдрами вдоль направления [100].

Для кристаллов со структурой граната характерна объёмоцентрированная кубическая кристаллическая решетка. Эти кристаллы относятся к пространственной группе симметрии ю*°h* (по Шенфлису) или Ia3d (по международной классификации).

Как известно, в элементарную ячейку соединений структурного типа граната входят восемь формульных единиц (всего 160 атомов). Для удобства формулу гранатов можно записать как {A3}[BI2](BII3)O12, где фигурными, квадратными и круглыми скобками выделены катионы, занимающие *с*-, *а*- и *d*-кристаллографические позиции соответственно. BI-атомы занимают 16 октаэдрических *а*-положений (С3i), BII- атомы – 24 тетраэдрических *d*-положения (S4); *а*-узлы образуют объёмно-центрированную кубическую решётку, 24 А-иона находятся в додекаэдрических (D2) *с*-позициях. Ионы кислорода расположены в 96 общих *h*-кристаллографических позициях. Додекаэдр имеет общие рёбра (связь О-О) с двумя тетраэдрами, четырьмя октаэдрами и четырьмя другими додекаэдрами. Координационные полиэдры несколько искажены: октаэдры – вдоль оси 3, а тетраэдры – вдоль оси 4; 8 анионов в додекаэдре двумя группами по 4 аниона расположены от *а*-узла на разных расстояниях. В элементарной ячейке имеется 8 неэквивалентных октаэдрических, 6 тетраэдрических и 6 додекаэдрических позиций. Структура граната приведена на рисунке 1.



Рисунок 2 – Кристаллическая структура гранатов

Рентгеноструктурные и кристаллохимические исследования свидетельствуют о том, что возможно существование чрезвычайно обширного ряда соединений со структурой граната, в которых *а*-, *с*- и *d*- положения могут занимать ионы различной валентности большого числа элементов (практически всех групп таблицы Менделеева). Причём некоторые из них, проявляя исключительную избирательность, могут заполнять полностью эти кристаллографические позиции, т.е. образовывать в трёхподрешёточной структуре граната свою подрешётку, которая определённым образом может оказывать влияние на катионы (например, на орбитальные моменты их валентных электронов) двух других подрешёток. Ионы активаторы, такие как Nd , Er , Tm , Но , Yb и другие, замещают в кристаллах гранатов додекаэдрические узлы А типа. В этих кристаллах реализуется изовалентный характер замещения РЗ ионами ионов типа

А в основной матрице. В этом случае не должно возникать дефектов, компенсирующих заряд примесного иона и иона матрицы-основы. Если учесть, что узлы А типа с додекаэдрическим кислородным окружением имеют симметрию локального окружения D2, то и примесные РЗ ионы (если по ряду причин их окружение не искажено) должны иметь локальную симметрию D2.

Ионы редкоземельных элементов, придающие гранатам люминесцентные и генерационные свойства, занимают преимущественно А положения (додекаэдрические позиции). Они занимают шесть неэквивалентных додекаэдрических позиций с более низкой, чем кубическая, - орторомбической симметрией окружения (точечная группа D2) [104].

Низкая симметрия кристаллического окружения редкоземельного иона в структуре граната обеспечивает полное снятие вырождения энергетических уровней данного РЗ-иона.

Искажение анионных полиэдров в структуре граната обусловлено действием сил электростатического взаимодействия между ионами, находящимися в узлах кристаллической решетки. Степень искажения координационных полиэдров в кристаллах граната зависит от размера катионов, занимающих соответствующие позиции, и различна для разных гранатов.

# ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящее время проблема однозначного и унифицированного определения наличия межатомных взаимодействий в структуре достаточно сложных соединений далека от полного решения. Кристаллофизика находится на перепутье – старые, проверенные методы описания структуры перестают отвечать требованиям времени, не успевая за развитием эксперимента.

В ходе работы изучено спектроскопические параметры кристаллов и твёрдых растворов со структурой граната.

Рассчитаны параметры интенсивности редкоземельных ионов в кристаллах со структурой граната.

Так же в результате выполнения работы были достигнуты следующие общекультурные и общепрофессиональные компетенции:

1. Способность к самоорганизации и самообразованию (ОК-7), мною самостоятельно был найден и изучен информация, содержащаяся в курсовом проекте.

2. Способность использовать основные методы, способы и средства получения, хранения, переработки информации и навыки работы с компьютером как со средством управления информацией (ОПК-5);

3. Способность использовать в профессиональной деятельности базовые естественно научные знания, включая знания о предмете и объектах изучения, методах исследования, современных концепциях, достижениях и ограничениях естественных наук (ОПК-1);

4. Готовность применять на практике профессиональные знания теории и методов физических исследований (ПК-3);

5. Способность пользоваться современными методами обработки, анализа и синтеза физической информации в избранной области физических исследований (ПК-5);

6. Способность использовать специализированные знания в области физики для освоения профильных физических дисциплин (ПК-1), благодаря изученной информации по полиэдрам, методу пересекающихся сфер, и др. в будущем мне пригодятся эти знания, для защиты выпускной квалификационной работы, зачётов, экзаменов.

# **Выводы**

1. Изучен механизм твердофазных реакций в системах 46 вес. % SrCO3 – 24 вес. % Nb2O5 – 30 вес. % Ga2O3.

2. Исследованы термические свойства Sr-Nb-Ga гранатов в рамках выбранных составов. Показано, что инконгруэнтное плавление (в отличие от Са-прототипа) происходит в диапазоне 1350-1400°С с максимумом эндотермического эффекта при 1365 °С. Продуктами термической диссоциации являются оксид галлия и ниобат стронция.

3. Показано, что одним из альтернативных способов получения монокристаллов Sr-Nb-Ga-гранатов может быть раствор-расплавная кристаллизация.

4. Получены первые данные по поиску приемлемых расплавов-растворителей. В целом, раствор-расплавная кристаллизация Sr-Nb-Ga-граната осложняется его составом и многокомпонентностью (с учетом растворителей) используемых систем. Кроме того, в дальнейшем, учитывая инконгруэнтный характер плавления Sr-Nb-Ga-граната, редставляется уместным применять модифицированные растворители с добавками компонентов, компенсирующих образование наиболее стабильных в данных условиях побочных фаз.

**Список использованных источников**

1 Инденбаум Г.В. Химический Энциклопедический Словарь / Г.В. Инденбаум. М.: Советская энциклопедия, 1983. – 792 с.

2 Урусов В.С., Теоретическая кристаллохимия / В.С Урусов. – М.: Наука, 1987. – 560 с.

3 Каганов М.И. Квазичастицы / М.И. Кагановяяя, И.М. Лифшиц. – М.: Наука, 1989. – 350 с.

4 Ашкрофт М. Физика твердого тела / М. Ашкрофт, Н. Мермин – М.: Мир, 1977. – 290 с.

5 Сережкин В.Н. Полиэдры Вороного-Дирихле. Координационная химия / В.Н. Сережкин. В.А. Блатов, А.П. Шевченко: М. Мир, – 1995. – 370 с.

6 Сережкин В.Н., Пушкин Д.В. Кристаллохимические радиусы и координационные числа атомов / В.Н. Сережкин, Д.В Пушкин: Изд-во "Самарский университет", – 2004. – 64 c.

7 Современная кристаллография / А.А. Чернов, Е.И. Гиваргизов, Х.С. Багдасаров и др. – М. Наука 1980. – Т. 3. – 407 с.

8 Скачедуб А.В. Спектроскопические и структурные параметры оптических кристаллов вольфраматов и молибдатов щёлочноземельных металлов, активированных ионами неодима и эрбия: дис канд. физ.-мат. наук: 01.04.05 / А.В. Скачедуб, Кубан. гос. унт-т. – Краснодар, 2016. – 125 с.