

УДК 547-311:544.351.3-16.032.4

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ И ПРОЦЕССА ИСПАРЕНИЯ В СИСТЕМЕ $Tb_2O_3-Li_6Tb(BO_3)_3$

© 2023 г. Р. Е. Николаев¹*, В. А. Трифионов¹, А. А. Павлюк¹,
Е. В. Полякова¹, И. Ю. Филатова¹, Н. Г. Наумов¹

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО Российской академии наук,
пр. Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: nikolaev@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 07.12.2022 г.

После доработки 03.02.2023 г.

Принята к публикации 03.02.2023 г.

Проведено физико-химическое исследование системы $Tb_2O_3-Li_6Tb(BO_3)_3$, перспективной для роста кристаллов оксида тербия кубической модификации. Исследованы растворимость оксида тербия в $Li_6Tb(BO_3)_3$ и процесс испарения насыщенного раствора в области температур 1055–1285°C. Полученные результаты по растворимости согласованы с литературными данными и представлены графически. Установлено, что высокотемпературный раствор испаряется инконгруэнтно. Основными компонентами пара являются оксиды лития и бора в соотношении, близком к $Li_2O : B_2O_3 = 4 : 1$. При повышении температуры испарения в составе пара возрастает содержание оксида тербия и при температуре 1250°C соотношение оксидов равно $Li_2O : B_2O_3 : Tb_2O_3 = 62 : 15 : 1$.

Ключевые слова: литий-тербиевый борат, оксид тербия, высокотемпературные растворы, растворимость, испарение

DOI: 10.31857/S0002337X23030107, **EDN:** YSQJZQ

ВВЕДЕНИЕ

Одной из наиболее актуальных задач лазерной физики является создание высокоэффективных источников лазерного излучения с высокой средней мощностью и хорошим качеством пучка. Среди примеров востребованности лазеров с экстремальными параметрами следует упомянуть управляемый термоядерный синтез и детектирование гравитационных волн. Изолятор Фарадея является одним из ключевых элементов мощного лазера, он обеспечивает оптическую развязку либо между отдельными частями лазера, либо между лазером и объектом, на который направлен лазерный пучок. Существующие материалы для изоляторов Фарадея уже достигли своего предела, поэтому для увеличения средней мощности лазерного излучения необходимы новые более эффективные материалы [1].

По аналогии с другими редкоземельными оксидами для оксида тербия можно ожидать относительно высокой теплопроводности 12–18 Вт/(К м) и прозрачности в области 0.22–8 мкм [2], что является дополнительным плюсом для применения в лазерной технике. Кристаллы и оптическая керамика из полуторного оксида тербия кубической модификации рассматриваются как материалы нового поколения изоляторов Фарадея для лазе-

ров с высокой средней мощностью [3–5]. Кристаллы и керамика из оксида тербия продемонстрировали константу Верде по меньшей мере в три раза выше, чем коммерческий TGG ($Tb_3Ga_5O_{12}$), который в настоящее время является наиболее распространенным изолятором Фарадея [6, 7]. Поскольку для практического применения изолятор Фарадея должен обладать высоким оптическим качеством, то изготовление магнитоактивных элементов из монокристаллов является более предпочтительным.

Кубическая модификация для полуторных редкоземельных оксидов является низкотемпературной. Для оксида тербия температура фазового перехода из кубической модификации в моноклинную составляет 1500–1875°C [8, 9].

В работе [6] показано, что расплав $Li_6Tb(BO_3)_3$ может быть использован в качестве высокотемпературного растворителя для роста кристаллов оксида тербия при температуре 1235–1160°C. Дальнейшего развития эта работа не получила, по-видимому, из-за слабой изученности системы $Tb_2O_3-Li_6Tb(BO_3)_3$ в области температур и концентраций, интересных для практического применения.

Исследование процесса растворимости и стабильности высокотемпературного раствора необ-

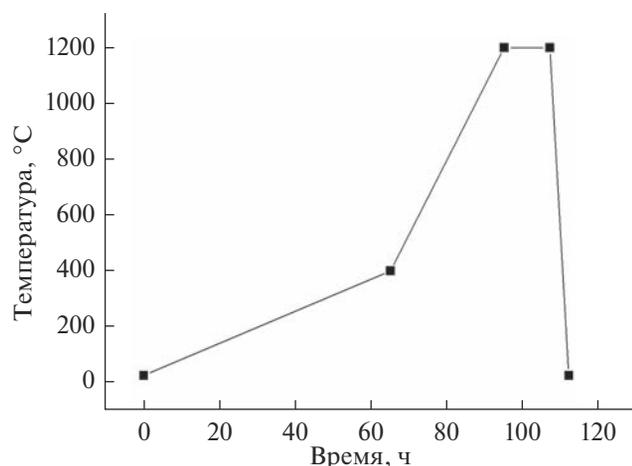


Рис. 1. Схема синтеза $\text{Li}_6\text{Tb}(\text{BO}_3)_3$.

ходимо для любой ростовой системы [10–12]. В то же время получить такие данные для системы $\text{Tb}_2\text{O}_3\text{—Li}_6\text{Tb}(\text{BO}_3)_3$ с привлечением традиционного оборудования для физико-химического анализа не представляется возможным из-за особенностей растворителя $\text{Li}_6\text{Tb}(\text{BO}_3)_3$. Хорошо известно, что расплавы щелочных боратов чрезвычайно агрессивны и при температурах выше 1000°C на воздухе реагируют с большинством известных контейнеров. Поэтому все исследования необходимо вести в закрытых установках в инертной среде. Другой отличительной особенностью боратов является их высокая вязкость и, как следствие, кинетическая заторможенность протекания процессов при нагреве и охлаждении (например, склонность растворов к значительному переохлаждению и стеклованию) [13–15].

Цель данной работы — исследование температурной зависимости растворимости Tb_2O_3 в $\text{Li}_6\text{Tb}(\text{BO}_3)_3$ и процесса испарения высокотемпературного раствора в диапазоне температур $1055\text{—}1285^\circ\text{C}$ с привлечением ростовой установки низкоградиентного метода Чохральского с весовым контролем.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ростовая установка низкоградиентного метода Чохральского с весовым контролем имеет следующие основные характеристики:

- диапазон температур $1000\text{—}1300^\circ\text{C}$;
- диапазон давления аргона в камере $0.05\text{—}1.5$ атм;
- градиент температуры по длине печи менее $1^\circ\text{C}/\text{см}$;
- чувствительность весов 0.01 г;
- размер платинового тигля — диаметр 70 , высота 150 мм;

- масса высокотемпературного раствора до 1 кг;
- точность поддержания заданной температуры 0.1°C .

Установка снабжена устройствами вытягивания и вращения затравочного кристалла и оборудована для программирования ростового процесса.

Для синтеза $\text{Li}_6\text{Tb}(\text{BO}_3)_3$ были использованы Li_2CO_3 (ОСЧ 20-2), H_3BO_3 (ОСЧ 10-3), Tb_4O_7 (ТбО-Ж). Реактивы в стехиометрическом отношении для получения $\text{Li}_6\text{Tb}(\text{BO}_3)_3$ помещали в платиновый тигель и нагревали пошагово на воздухе (рис. 1). Для получения необходимой концентрации к синтезированному $\text{Li}_6\text{Tb}(\text{BO}_3)_3$ добавляли соответствующее количество Tb_4O_7 . Тигель помещали в ростовую установку, которую вакуумировали, заполняли аргоном (99.998 об. %) и нагревали до заданной температуры. Высокотемпературный пересыщенный раствор выдерживали при заданной температуре в течение 48 ч. Затем в него помещали платиновую проволоку, которая выполняла роль мешалки, и за счет теплоотвода служила центром кристаллизации. Избыток оксида тербия, находящийся на дне тигля, перекристаллизовывался на платиновую проволоку (см. рис. 2). Градиент температуры по объему расплава не превышал 5°C . За динамикой кристаллизации оксида тербия на платиновую проволоку наблюдали по изменению веса тигля, установленного на весах. Момент достижения равновесия фиксировали по неизменности веса тигля в течение 48 ч. Предел чувствительности при взвешивании в данных экспериментах составлял около 0.05 г. Проволоку с наросшей друзой кристаллов извлекали из высокотемпературного раствора и включали охлаждение печи.

После охлаждения до комнатной температуры тигель и наросшую друзу извлекали из печи и взвешивали. Друзу кристаллов отмывали в 10% -ном растворе соляной кислоты для удаления остатков растворителя. Оксид тербия в 10% -ном растворе соляной кислоты практически не растворим. Отмытую друзу кристаллов взвешивали и анализировали на содержание растворителя визуально и методом рентгенофазового анализа (дифрактометр Philips PW1820/1710, CuK_α -излучение, графитовый монохроматор, шаг 0.02° , время накопления 1 с). При температурах выше 1000°C высокотемпературный раствор в системе $\text{Tb}_2\text{O}_3\text{—Li}_6\text{Tb}(\text{BO}_3)_3$ заметно испаряется. Пар практически количественно конденсируется на крышке платинового тигля и платиновой проволоке. Количественные характеристики процесса испарения (средняя скорость) были получены в ходе экспериментов по спонтанной кристаллизации (без введения в раствор платиновой проволоки) в диапазоне температур $1120\text{—}1285^\circ\text{C}$ путем взвешивания тигля до и после проведения эксперимента. Брутто-состав пара был исследован методом химического ана-

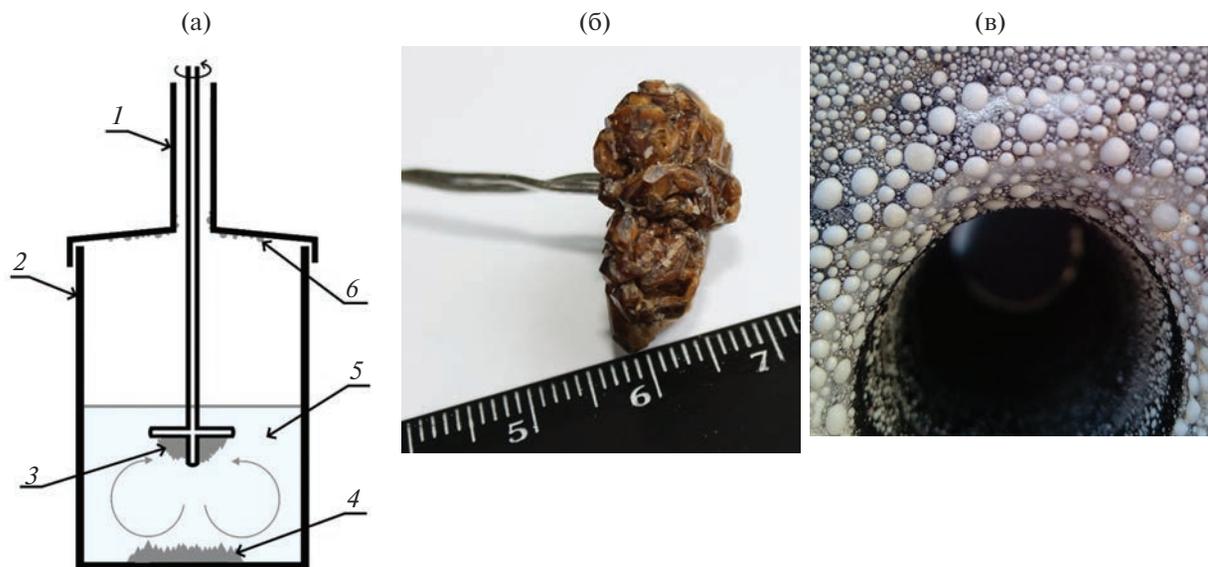


Рис. 2. Иллюстрация процесса растворимости и состава пара над раствором Tb_2O_3 в расплаве $Li_6Tb(BO_3)_3$: а – схема тигля (1 – крышка тигля, 2 – тигель, 3 – мешалка из платиновой проволоки с наросшими кристаллами оксида тербия, 4 – нерастворившиеся кристаллы оксида тербия на дне тигля, 5 – высокотемпературный раствор, 6 – конденсат пара на крышке тигля); б – мешалка из платиновой проволоки с наросшими кристаллами оксида тербия; в – конденсат на платиновой крышке.

лиза конденсата, собранного с крышки платинового тигля. Определение элементного состава конденсата проводили методом атомно-эмиссионной спектроскопии с микроволновой плазмой (АЭС МП-спектрометр 4100 MP-AES, Agilent Technologies). Для приготовления растворов сравнения и пробоподготовки применяли азотную и соляную кислоты (“ос. ч.”), деионизированную воду с удельным сопротивлением ≥ 18 МОм/см (Ultrapure Water System Direct Q-3, Millipore), бор (ГСО), лития (1 мг/см^3), высокочистый металлический тербий. Навески пробы растворяли в смеси соляной и азотной кислот (1 : 1) при слабом нагревании, разбавляли раствором азотной кислоты 5 об. % и анализировали.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 3 приведена дифрактограмма отмытой от растворителя и растертой в порошок друзы кристаллов оксида тербия. Видно, что образец состоит из оксида тербия Tb_2O_3 кубической модификации. На дифрактограмме обнаруживается в следовых количествах фаза растворителя, по-видимому, межзеренные включения. Исследование растворимости было проведено при трех температурах (рис. 4). На рис. 4 также приведены данные [6] о составе раствора. Экстраполяция линии ликвидуса до 100% Tb_2O_3 дает температуру плавления $\sim 2400^\circ\text{C}$, что хорошо согласуется с данными [16].

Конденсаты паров, собранные над насыщенным раствором, были проанализированы, результаты

анализа представлены в табл. 1. Пересчет в мол. % дает отношение $Li_2O : V_2O_5$, близкое к 4 : 1. С повышением температуры в конденсате возрастает содержание оксида тербия. Состав насыщенного раствора определяли по рис. 4 как функцию температуры. Поскольку потеря массы раствора за счет испарения происходила в некотором диапа-

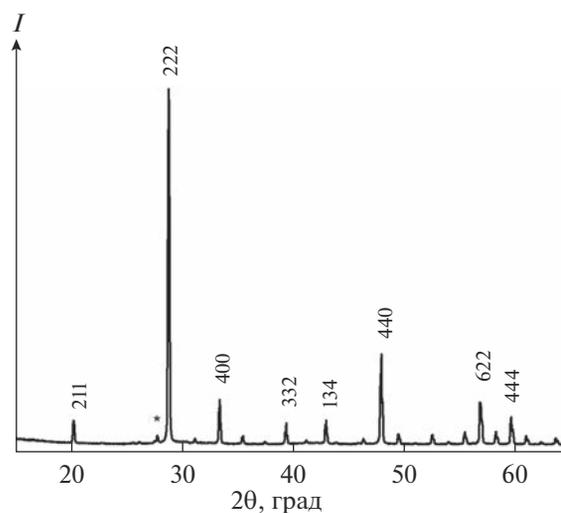
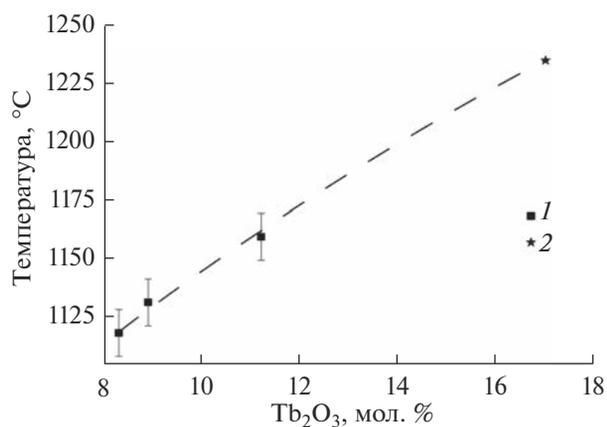


Рис. 3. Дифрактограмма отмытого от растворителя оксида тербия (показаны основные рефлексы фазы кубического оксида тербия (PDF № 65-3180), звездочкой обозначен основной рефлекс $11\bar{2}$ фазы $Li_6Tb(BO_3)_3$ – остатка растворителя).

Таблица 1. Физико-химические характеристики насыщенного раствора Tb_2O_3 в расплаве $Li_6Tb(BO_3)_3$

$t, ^\circ C$	Tb_2O_3 , мол. %	Состав конденсата пара, мас. %			Средняя скорость испарения, г/(см ² с)
		Li	B	Tb	
1085–1055	–	27	13	<0.5	–
1125–1120	8.6	26	14	0.7	5×10^{-9}
1175–1140	12.5–10	25	13	8	–
1250	18	26	10	10	–
1220–1200	16–14	–	–	–	6×10^{-8}
1250–1230	18–16.5	–	–	–	2×10^{-7}
1285–1265	21–19	–	–	–	2×10^{-6}

**Рис. 4.** Растворимость оксида тербия в $Li_6Tb(BO_3)_3$: 1 — результаты настоящей работы, 2 — данные [6].

зоне температуры, то эти данные представлены как средняя скорость испарения в этом диапазоне. В области температур выше $1230^\circ C$ скорость испарения раствора возрастает настолько, что для роста кристаллов в открытых тиглях уже потребуются учет влияния процесса испарения на изменение состава раствора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Физико-химическое исследование системы $Tb_2O_3-Li_6Tb(BO_3)_3$ подтвердило ее перспективность для роста кристаллов оксида тербия кубической модификации. Установлено, что с повышением температуры растворимость оксида тербия в $Li_6Tb(BO_3)_3$ возрастает и при $1285^\circ C$ достигает 21 мол. %. Из раствора оксид тербия может быть перекристаллизован на платиновую проволоку в виде кубической модификации.

При исследовании процесса испарения насыщенного раствора в области температур $1055-1285^\circ C$ было показано, что раствор испаряется инконгруэнтно. В составе пара основными компонентами являются оксиды лития и бора в соотноше-

нии, близком к $Li_2O : B_2O_3 = 4 : 1$. При повышении температуры испарения в составе пара возрастает содержание оксида тербия и при $1250^\circ C$ соотношение оксидов в паре равно $Li_2O : B_2O_3 : Tb_2O_3 = 62 : 15 : 1$. При температуре выше $1230^\circ C$ следует учитывать влияние процесса испарения на изменение состава раствора.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-43-02079).

Исследование также поддержано Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хазанов Е.А. Термооптика магнитоактивной среды: изоляторы Фарадея для лазеров с высокой средней мощностью // Успехи физ. наук. 2016. Т. 186. № 9. С. 975–1000. <https://doi.org/10.3367/UFN.2016.03.037829>
2. Kränkel C. Rare-Earth-Doped Sesquioxides for Diode-Pumped High-Power Lasers in the 1-, 2-, and 3- μm Spectral Range // IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron. 2015. V. 21. № 1. P. 1602013. doi: 10.1109/JSTQE.2014.2346618
3. Dai J., Li J. Promising Magneto-Optical Ceramics for High Power Faraday Isolators // Scr. Mater. 2018. V. 155. P. 78–84. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2018.06.031>
4. Snetkov I., Yakovlev A., Starobor A., Balabanov S., Permin D., Rostokina E., Palashov O. Thermo-Optical Properties of Terbium Sesquioxide (Tb_2O_3) Ceramics at Room Temperature // Opt. Lett. 2021. V. 46. № 15. P. 3592–3595. <https://doi.org/10.1364/OL.433045>
5. Hu D., Li X., Zhang L., Snetkov I., Chen P., Dai Z., Balabanov S., Palashov O., Li J. Terbium (III) Oxide (Tb_2O_3) Transparent Ceramics by Two-Step Sintering from Precipitated Powder // Magnetochemistry. 2022. V. 8. № 7. P. 73–86. <https://doi.org/10.3390/magnetochemistry8070073>
6. Veber P., Velázquez M., Gadret G., Rytz D., Peltz M., Decourt R. Flux Growth at $1230^\circ C$ of Cubic Tb_2O_3 Single

- Crystals and Characterization of Their Optical and Magnetic Properties // CrystEngComm. 2015. V. 17. P. 492–497.
<https://doi.org/10.1039/C4CE02006E>
7. *Snetkov I., Permin D., Balabanov S., Palashov O.* Wavelength Dependence of Verdet Constant of $Tb^{3+} : Y_2O_3$ Ceramics // Appl. Phys. Lett. 2016. V. 108. P. 161905.
<https://doi.org/10.1063/1.4947432>
 8. *Zinkevich M.* Thermodynamics of Rare Earth Sesquioxides // Prog. Mater. Sci. 2007. V. 52. P. 597–647.
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2006.09.002>
 9. *Федоров П.П., Назаркин М.В., Закалюкин Р.М.* К вопросу о полиморфизме и морфотропии полупрозрачных оксидов редкоземельных элементов // Кристаллография. 2002. Т. 47. № 2. С. 316–321.
 10. *Тимофеева В.А.* Рост кристаллов из растворов-расплавов. М.: Наука, 1978. 268 с.
 11. *Витинг Л.М.* Высокотемпературные растворы-расплавы. М.: Изд-во МГУ, 1991. 221 с.
 12. *Федоров П.П., Семашко В.В., Кораблева С.Л.* Двойные фториды лития и редкоземельных элементов – материалы фотоники. 1. Физико-химическая характеристика // Неорган. материалы. 2022. Т. 58. № 3. С. 235–257.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X22030046>
 13. *Дергин А.А., Мамонтова С.Г., Непомнящих А.И.* Люминесцентные свойства стекол на основе тетрабората лития, легированных Sm^{3+} и Gd^{3+} // Физика и химия стекла. 2021. Т. 47. № 4. С. 421–427.
<https://doi.org/10.31857/S0132665121040065>
 14. *Мельчаков С.Ю., Хохряков А.А., Самойлова М.А., Рябов В.В., Ягодин Д.А.* Вязкость и свободная энергия активации вязкого течения натриевооборотных расплавов // Физика и химия стекла. 2022. Т. 48. № 3. С. 253–261.
<https://doi.org/10.31857/S0132665122030064>
 15. *Хохряков А.А., Мельчаков С.Ю., Самойлова М.А., Рябов В.В.* Исследование зависимостей вязкости и энергии активации вязкого течения литиевооборотных расплавов от содержания оксида лития // Неорган. материалы. 2022. Т. 58. № 5. С. 562–568.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X22050050>
 16. *Adachi G., Imanaka N.* The Binary Rare Earth Oxides // Chem. Rev. 1998. V. 98. P. 1479–1514.
<https://doi.org/10.1021/cr940055h>