

## СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ НОВОГО ДВОЙНОГО БОРАТА РУБИДИЯ–ГОЛЬМИЯ $Rb_3HoB_6O_{12}$

© 2019 А. К. Субанаков<sup>✉1</sup>, Е. В. Ковтунец<sup>1</sup>, С. Ж. Чойдонов<sup>2</sup>, С. Г. Доржиева<sup>1</sup>, Б. Г. Базаров<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Байкальский институт природопользования СО РАН

ул. Сахьяновой, 6, 670047 Улан-Удэ, Республика Бурятия, Российская Федерация

<sup>2</sup>Бурятский государственный университет им. Доржи Банзарова

ул. Смолина, 24а, 670000 Улан-Удэ, Республика Бурятия, Российская Федерация

**Аннотация.** Методом цитратной золь-гель технологии получен новый двойной борат рубидия–гольмия состава  $Rb_3HoB_6O_{12}$ . Соединение кристаллизуется в тригональной сингонии (пр. гр.  $R32$ ,  $a = 13.4038(7)$ ,  $c = 30.315(2)$  Å,  $V = 4716.76$  Å<sup>3</sup>) и плавится инконгруэнтно при 818 °С. Попытки получить в однофазном состоянии  $Rb_3HoB_6O_{12}$  методом твердофазных реакций не привели к положительному результату.

**Ключевые слова:** двойные бораты рубидия и редкоземельных элементов, твердофазный синтез, цитратный золь-гель синтез.

### ВВЕДЕНИЕ

Бораты представляют собой перспективный класс соединений для использования в нелинейной оптике [1, 2], что связано, в первую очередь, с большим разнообразием образуемых ими кристаллических структур, 36 % которых нецентросимметричны (для остальных классов неорганических соединений не обладают центром симметрии всего 15 % структур) [3]. Особое внимание к этим объектам возникло в 1980-е годы, когда были выращены первые нелинейно-оптические монокристаллы бета-бората бария  $\beta$ -BaV<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [4]. Позже появились сообщения о получении кристаллов трибората лития LiB<sub>3</sub>O<sub>5</sub> [5, 6] и двойного бората лития-цезия CsLiB<sub>6</sub>O<sub>10</sub> [7]. Эти монокристаллы, обладая достаточно хорошими нелинейно-оптическими характеристиками, широкой областью прозрачности и высокой лучевой стойкостью, быстро нашли широкое применение в лазерном приборостроении.

В последние годы большой интерес вызывают сложные бораты редкоземельных элементов, перспективные в качестве новых эффективных полифункциональных материалов для нелинейной оптики и фотоники – активно-нелинейных кристаллов (АНК). В АНК возможно осуществление процессов самопреобразования лазерного луча – генерация и умножение частоты излучения в кристалле за счет редкоземельных элемен-

тов и нелинейно-оптических свойств боратной матрицы соответственно [8, 9].

Физико-химической основой для поиска новых соединений этого класса является изучение фазообразования в двойных и тройных системах, содержащих оксиды металлов и бора. Интенсивно исследуется фазообразование в тройных оксидных системах  $M_2O-RE_2O_3-B_2O_3$ , где  $M$  – щелочной металл,  $RE$  – редкоземельный элемент [10, 11]. Нами изучаются системы с крупными щелочными катионами ( $K^+$ ,  $Rb^+$  и  $Cs^+$ ), т. к. они легко поляризуются и могут вносить значительный вклад в увеличение нелинейно-оптической восприимчивости. Ранее нами было выявлено семейство тройных боратов  $Rb_3REB_6O_{12}$ , получены его первые представители  $Rb_3EuB_6O_{12}$  [12],  $Rb_3NdB_6O_{12}$  [13] и показана их изоструктурность  $K_3YB_6O_{12}$  [14]. Настоящая работа посвящена синтезу и первичной характеристике нового члена этого семейства –  $Rb_3HoB_6O_{12}$ .

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза использовали  $Rb_2CO_3$ ,  $RbNO_3$  и  $H_3BO_3$  квалификации «ос.ч.», а также  $Ho(NO_3)_3$ ,  $NH_4OH$ , лимонную кислоту, поливиниловый спирт марки «х.ч.»,  $Ho_2O_3$  с содержанием основного компонента 99.99 %. Высокотемпературный отжиг проводили в программируемой лабораторной печи Naberthern L3/11/P320, охлаждение осуществляли инерционно вместе с печью.

✉ Субанаков Алексей Карпович,  
e-mail: subanakov@mail.ru

Массивы экспериментальных данных для проведения рентгенофазового анализа (РФА) получены при комнатной температуре на автодифрактометре D8 ADVANCE фирмы Bruker AXS (детектор Vantec-1,  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, интервал съемки  $2\theta = 5\text{--}100^\circ$ , шаг сканирования  $-0.02076^\circ$ ).

Температуру плавления синтезированного соединения определяли методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) на термическом анализаторе STA 449 F1 Jupiter (NETZSCH). Навеску 15 mg измельченного образца помещали в специальный платиновый тигель. В качестве эталона использовали пустой платиновый тигель, прокаленный при  $1200^\circ\text{C}$  до постоянной массы. Нагрев проводили в диапазоне температур  $30\text{--}900^\circ\text{C}$  в атмосфере аргона.

Изучение морфологии и определение размера частиц препаратов осуществляли с помощью сканирующей электронной микроскопии (JCM-600, JEOL, ускоряющее напряжение  $-15\text{ kV}$ ).

Синтез двойного бората рубидия-гольмия  $\text{Rb}_3\text{HoB}_6\text{O}_{12}$  проводили по керамической технологии и цитратным золь-гель методом.

Для обезвоживания карбонат рубидия и оксид гольмия предварительно отжигали при  $850^\circ\text{C}$  в течение 24 h. Реакционные смеси для твердофазного синтеза готовили из  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , взятых как в стехиометрическом молярном соотношении 3:1:12, так и с недостатком  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  (3.01:0.95:12.04, 3.02:0.9:12.08, 3.03:0.85:12.12, 3.04:0.8:12.16, 3.05:0.75:12.2) ввиду высокого давления паров оксидов бора и рубидия [15]. Взвешенные исходные компоненты тщательно перетирали в агатовой ступке для лучшей гомогенизации. При высокой скорости нагрева исходной смеси вследствие быстрого удаления летучих продуктов реакции ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) возможно образование на тиглях пенообразной «шапки». Для предотвращения этого реакционную смесь нагревали ступенчато до  $300^\circ\text{C}$  и затем до  $600^\circ\text{C}$  со скоростью  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  и выдержкой 5 h при этих температурах. Затем образцы гомогенизировали и продолжали отжиг при  $650\text{--}750^\circ\text{C}$  в течение 48–150 h (промежуточные перетирания через каждые 8 h прокаливания).

В работе [16] авторами получен аналогичный калиевый борат состава  $\text{K}_3\text{YB}_6\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  золь-гель методом, однако технология изложена очень кратко, поэтому в данной статье дано более подробное описание использованной нами методики. При проведении синтеза золь-гель методом в качестве реагентов использовали  $\text{RbNO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,

$\text{Ho}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ , лимонную кислоту и поливиниловый спирт. Стехиометрические количества  $\text{RbNO}_3$ ,  $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3$  и  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , взятые в молярном соотношении 3:1:6, растворяли в воде отдельно друг от друга. Для образования хелатных комплексов в растворы нитратов рубидия и гольмия добавляли лимонную кислоту в соотношении 2:1 и 2:3 соответственно. Избыток лимонной кислоты нейтрализовали гидроксидом аммония до установления нейтральной среды. Полученные растворы сливали в одну емкость и малыми порциями добавляли поливиниловый спирт для увеличения вязкости раствора. Раствор непрерывно перемешивали в течение 8 h при температуре  $\sim 50^\circ\text{C}$ . Полученный прозрачный гель перенесли в тигель и отжигали 48 h при  $750^\circ\text{C}$  с промежуточными перетираниями.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

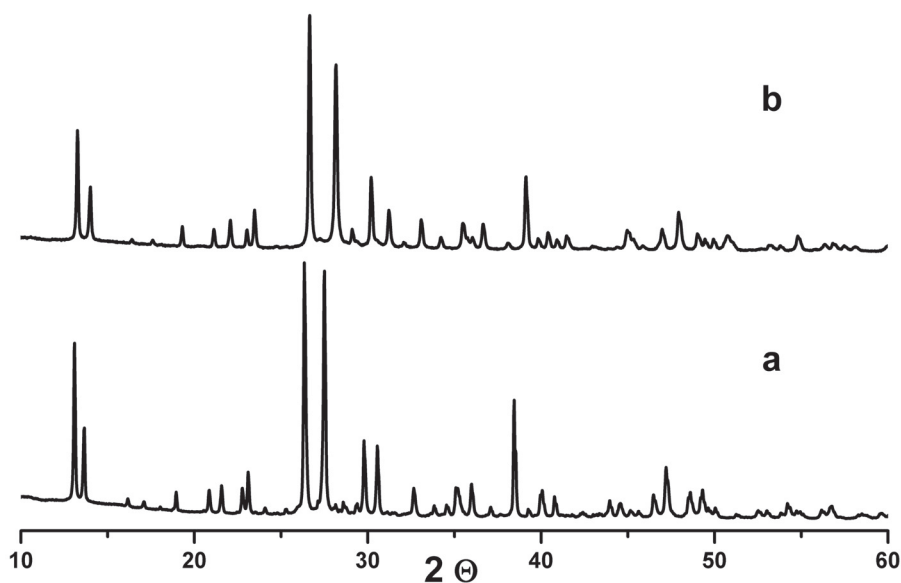
Рентгенографически образование двойного бората  $\text{Rb}_3\text{HoB}_6\text{O}_{12}$  установлено как в продуктах твердофазного синтеза, так и в образце, полученном золь-гель методом. Однако на дифрактограмме образца, синтезированного по керамической технологии, наряду с интенсивными линиями искомой фазы фиксировались рефлексы, принадлежащие  $\text{HoBO}_3$ . Несмотря на широкое варьирование режимов термической обработки реакционных смесей (температуры и времени отжига) и стехиометрии компонентов добиться получения целевого продукта в однофазном состоянии не удалось. Наличие примеси, на наш взгляд, обусловлено летучестью компонентов исходной смеси при высоких температурах. В то же время, отметим, что двойные бораты  $\text{Rb}_3\text{REB}_6\text{O}_{12}$  с более крупными лантаноидами (Nd, Eu) нами ранее были получены именно этим методом.

Применение золь-гель технологии позволило выделить  $\text{Rb}_3\text{HoB}_6\text{O}_{12}$  в однофазном состоянии (рис. 1). Все рефлексы на дифрактограмме этого соединения удовлетворительно индексируются в предположении изоструктурности  $M_3\text{REB}_6\text{O}_{12}$  ( $M\text{RE} = \text{KY}, \text{RbNd}, \text{RbEu}$ ) (табл. 1). Метрики уточняли методом наименьших квадратов с использованием пакета программ ICDD для подготовки экспериментальных стандартов. Установлено, что двойной борат  $\text{Rb}_3\text{HoB}_6\text{O}_{12}$  кристаллизуется в тригональной сингонии, пр. гр.  $R32$ ,  $a = 13.4038(7)$ ,  $c = 30.315(2)$  Å,  $V = 4716.76$  Å<sup>3</sup>. Как видно (рис. 2), наблюдается практически линейная зависимость кристаллографических характеристик изученных  $\text{Rb}_3\text{REB}_6\text{O}_{12}$  от заряда иона  $\text{RE}^{3+}$ .

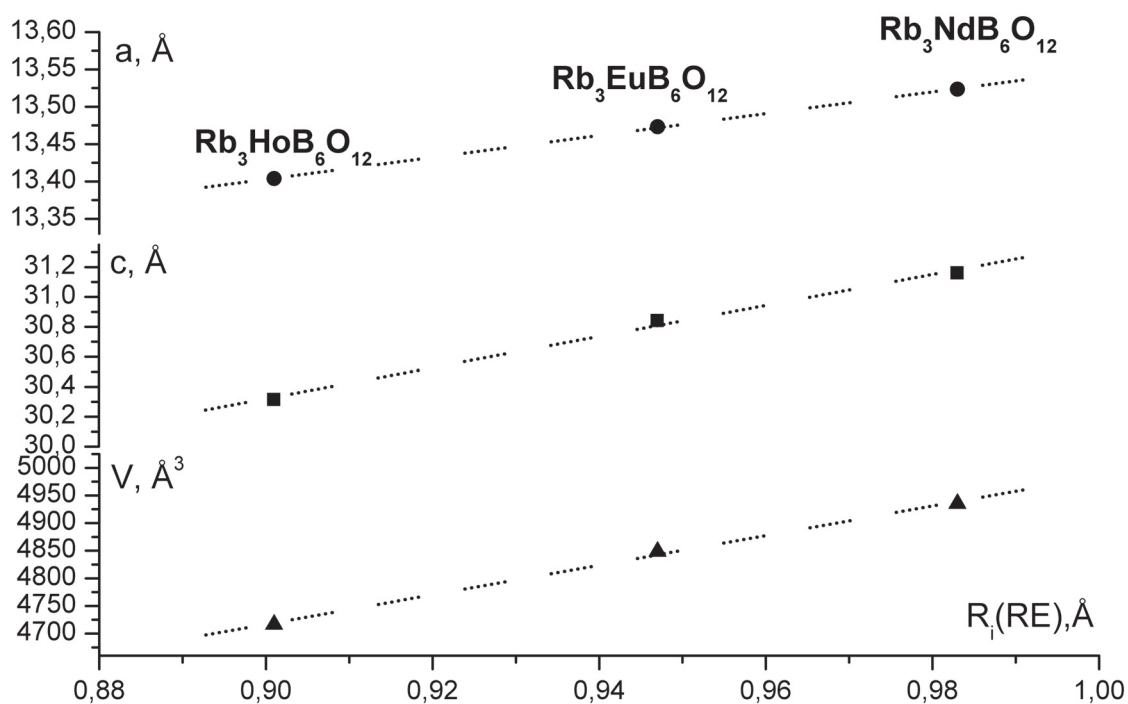
**Таблица 1.** Результаты индексирования рентгенограммы  $Rb_3HoB_6O_{12}$ <sup>\*</sup>  
 [Table 1. Indexing results of  $Rb_3HoB_6O_{12}$  X-ray diffraction pattern]

$2\theta_{\text{эксп.}}^{\circ}$ [ $2\theta_{\text{эксп.}}^{\circ}$ ]	$I/I_0$	$d_{\text{эксп.}}, \text{\AA}$ [ $d_{\text{эксп.}}, \text{\AA}$ ]	$h k l$	$\Delta 2\theta = 2\theta_{\text{эксп.}} - 2\theta_{\text{выч.}}^{\circ}$ [ $\Delta 2\theta = 2\theta_{\text{эксп.}} - 2\theta_{\text{calc.}}^{\circ}$ ]	$2\theta_{\text{эксп.}}^{\circ}$ [ $2\theta_{\text{эксп.}}^{\circ}$ ]	$I/I_0$	$d_{\text{эксп.}}, \text{\AA}$ [ $d_{\text{эксп.}}, \text{\AA}$ ]	$h k l$	$\Delta 2\theta = 2\theta_{\text{эксп.}} - 2\theta_{\text{выч.}}^{\circ}$ [ $\Delta 2\theta = 2\theta_{\text{эксп.}} - 2\theta_{\text{calc.}}^{\circ}$ ]
9.590	1	9.21	0 1 2	-0.003	49.141	1	1.8525	4 3 4	+0.044
13.198	39	6.703	1 1 0	-0.001	49.390	6	1.8437	0 5 10	+0.006
13.935	21	6.350	1 0 4	+0.006	49.875	7	1.8269	1 5 8	-0.001
16.333	1	5.423	2 0 2	+0.004	50.506	3	1.8056	6 0 6	-0.045
17.530	2	5.055	0 0 6	+0.006	50.656	6	1.8006	0 2 16	-0.026
19.240	7	4.609	0 2 4	+0.002	50.765	5	1.7970	3 1 14	-0.003
21.059	6	4.215	1 2 2	+0.000	50.997	4	1.7893	4 1 12	+0.009
22.005	11	4.036	1 1 6	+0.005	52.610	1	1.7382	2 1 16	-0.049
22.963	7	3.877	0 3 0	-0.002	53.075	3	1.7241	1 6 4	-0.002
23.402	15	3.798	2 1 4	+0.003	53.267	2	1.7183	5 1 10	+0.006
24.667	1	3.606	0 1 8	+0.023	53.727	3	1.7047	3 4 8	-0.001
26.575	100	3.351	2 2 0	-0.001	54.580	1	1.6800	2 3 14	-0.011
28.086	84	3.174	2 0 8	+0.009	54.734	8	1.6757	4 4 0	-0.004
29.032	6	3.073	3 0 6	+0.006	54.850	2	1.6724	3 3 12	-0.049
30.126	29	2.964	1 3 4	+0.003	56.264	5	1.6337	1 1 18, 1 3 16	+0.001, +0.019
30.462	2	2.932	1 0 10	-0.017	56.775	5	1.6202	3 5 4	-0.003
31.151	18	2.869	1 2 8	+0.005	56.952	1	1.6156	4 3 10	+0.011
32.026	2	2.792	2 2 6	-0.009	57.408	4	1.6038	6 1 8	-0.012
33.018	14	2.711	4 0 4	+0.001	57.975	2	1.5895	4 4 6	-0.045
34.144	6	2.624	2 3 2	+0.006	58.102	2	1.5863	4 0 16	-0.019
34.647	1L	2.587	1 3 7	+0.037	59.829	2	1.5446	3 0 18, 3 2 16	+0.003, +0.020
35.408	13	2.5330	1 4 0	-0.008	59.964	2	1.5414	4 2 14	+0.003
35.520	3	2.5253	0 0 12	-0.020	60.100	3	1.5382	7 1 0	+0.019
35.697	4	2.5131	3 2 4	+0.003	60.196	1	1.5360	6 0 12	-0.01
35.967	6	2.4949	2 1 10	+0.006	60.497	1	1.5291	1 6 10	+0.007
36.583	14	2.4543	3 1 8	+0.005	60.923	4	1.5194	0 7 8	-0.002
38.022	3	2.3646	1 1 12	+0.006	61.697	2	1.5022	1 5 14	+0.003
39.055	35	2.3044	0 4 8	+0.001	61.898	1	1.4978	5 2 12	+0.017
39.774	5	2.2644	4 1 6	-0.007	62.637	6	1.4819	2 6 8	+0.002
40.335	9	2.2342	3 3 0	-0.003	63.159	2	1.4709	7 1 6	-0.013
40.846	4	2.2074	1 3 10	+0.000	63.300	2	1.4680	0 5 16	-0.009
41.402	6	2.1791	2 3 8	-0.003	63.564	3	1.4625	6 3 0	-0.011
41.549	2	2.1717	4 2 2	+0.005	63.908	1	1.4555	3 5 10	+0.017
42.391	1L	2.1305	0 1 14	+0.031	64.958	6	1.4344	2 4 16	+0.015
42.895	2	2.1066	2 4 4	-0.021	66.154	1	1.4114	7 2 2	-0.045
43.125	1	2.0959	4 0 10, 3 1 11	-0.016, +0.042	66.590	3	1.4032	4 1 18, 5 1 16	+0.026, +0.042
44.308	1	2.0427	3 3 6	-0.020	66.914	1	1.3972	4 4 12	+0.035
44.888	11	2.0176	2 2 12	+0.001	67.632	2	1.3841	4 5 8	+0.012
45.060	5	2.0103	5 1 4	-0.006	68.352	2	1.3712	3 1 20	-0.019
45.283	5	2.0009	3 2 10	-0.003	69.249	2	1.3557	8 0 8	+0.021
45.802	2	1.9794	5 0 8	-0.013	69.870	2	1.3451	3 3 18, 4 3 16	+0.005, +0.021
46.723	2	1.9425	1 2 14	+0.012	69.985	1	1.3432	0 4 20	-0.033
46.919	12	1.9349	6 0 0	-0.003	70.143	1	1.3406	0 2 22, 5 5 0	-0.021, -0.004
47.862	24	1.8989	4 2 8	+0.003	70.304	1	1.3379	8 1 4	+0.021
48.014	2	1.8933	3 4 2	-0.012	70.876	3	1.3285	7 2 8	+0.004
48.959	10	1.8589	5 2 0	-0.005					

\*  $CuK_{\alpha 1}$ -излучение;  $F(30) = 65.5(0.0070; 65)$   
 [\*  $CuK_{\alpha 1}$ -radiation;  $F(30) = 65.5(0.0070; 65)$ ]



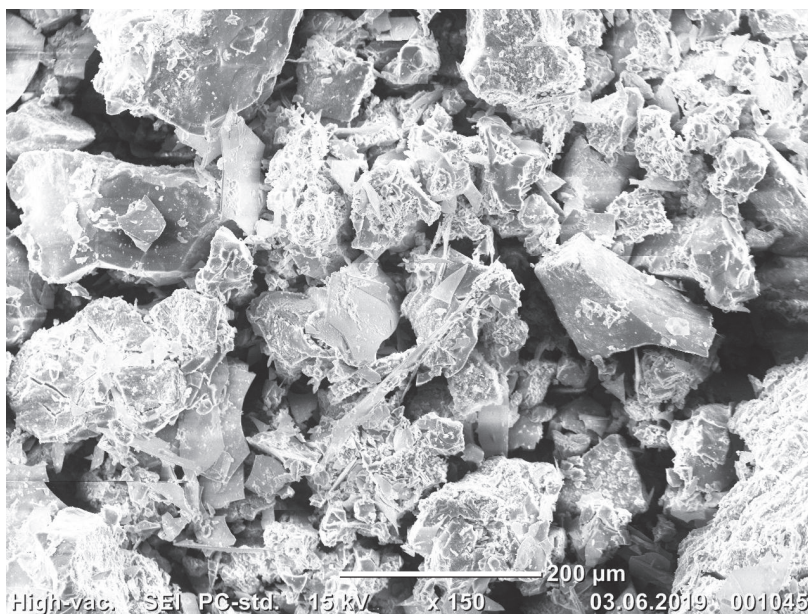
**Рис. 1.** Дифрактограммы: *a)*  $Rb_3NdB_6O_{12}$ , полученный методом твердофазного синтеза, *b)*  $Rb_3HoB_6O_{12}$ , полученный цитратным золь-гель методом  
 [Fig. 1. Typical X-ray diffraction pattern: *a)*  $Rb_3NdB_6O_{12}$  obtained by solid-state reactions, *b)*  $Rb_3HoB_6O_{12}$  obtained by sol-gel synthesis]



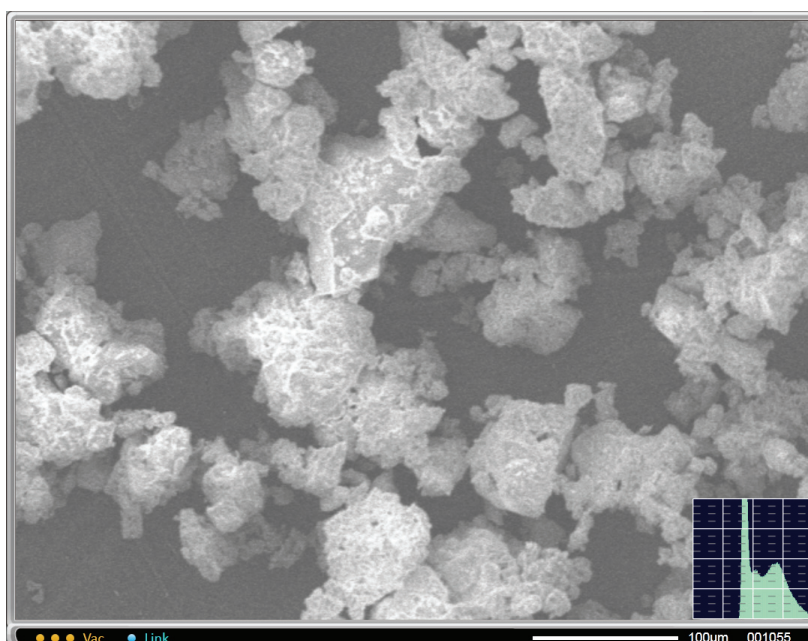
**Рис. 2.** Зависимость кристаллографических характеристик  $Rb_3REB_6O_{12}$ ,  $RE = Ho, Eu, Nd$  от ионного радиуса редкоземельного элемента  
 [Fig. 2. The dependence of unit cell volume and parameters vs ionic radius of the rare earth element  $Rb_3REB_6O_{12}$ ,  $RE = Ho, Eu, Nd$ ]

По данным ДСК,  $\text{Rb}_3\text{HoB}_6\text{O}_{12}$  плавится при 818 °С. Характер плавления (как и у остальных членов рассматриваемого ряда) – инконгруэнтный. В охлажденном плаве наряду с исследуемым двойным боратом рентгенографически фиксируется присутствие  $\text{HoBO}_3$  и  $\text{Rb}_2(\text{B}_4\text{O}_5\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_{3,6}$ . Появление последней фазы обусловлено высокой гигроскопичностью образовавшегося при разложении  $\text{Rb}_3\text{HoB}_6\text{O}_{12}$  бората рубидия  $\text{Rb}_2\text{B}_4\text{O}_7$ .

Размеры частиц  $\text{Rb}_3\text{HoB}_6\text{O}_{12}$  оценивали методом сканирующей электронной микроскопии. При твердофазном синтезе образуются монокристаллические частицы, размеры которых достигают 100  $\mu\text{m}$  (рис. 3). На микрофотографиях образца, полученного по золь-гель технологии, зафиксированы агломераты размерами 50–100  $\mu\text{m}$  из сильно сросшихся частиц около 2–3  $\mu\text{m}$  (рис. 4).



**Рис. 3.** Микрофотография  $\text{Rb}_3\text{HoB}_6\text{O}_{12}$ , полученного методом твердофазного синтеза  
 [Fig. 3. Scanning electron microscopy pattern  $\text{Rb}_3\text{HoB}_6\text{O}_{12}$  obtained by solid-state reactions]



**Рис. 4.** Микрофотография  $\text{Rb}_3\text{HoB}_6\text{O}_{12}$ , полученного цитратным золь-гель методом  
 [Fig. 4. Scanning electron microscopy pattern  $\text{Rb}_3\text{HoB}_6\text{O}_{12}$  obtained by sol-gel synthesis]

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, по цитратной золь-гель технологии синтезирован новый двойной борат рубидия-гольмия состава  $\text{Rb}_3\text{HoB}_6\text{O}_{12}$ . Показано, что использованный метод позволяет получить однофазный и мелкодисперсный препарат. Соединение изоструктурно  $\text{K}_3\text{YB}_6\text{O}_{12}$  и ранее полученным нами боратам  $\text{Rb}_3\text{REB}_6\text{O}_{12}$  ( $\text{RE} = \text{Nd}, \text{Eu}$ ), кристаллизуется в тригональной сингонии с параметрами элементарной ячейки  $a = 13.4038(7)$ ,  $c = 30.315(2)$  Å (пр. гр.  $R32$ ) и плавится инконгруэнтно при 818 °С. Кристаллографические характеристики  $\text{Rb}_3\text{HoB}_6\text{O}_{12}$  коррелируют с ранее полученными данными изоструктурных соединений  $\text{Rb}_3\text{REB}_6\text{O}_{12}$  ( $\text{RE} = \text{Nd}, \text{Eu}$ ).

Попытки получить в однофазном состоянии  $\text{Rb}_3\text{HoB}_6\text{O}_{12}$  методом твердофазных реакций не привели к положительному результату.

## ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках государственного задания БИП СО РАН и при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-08-00985 а).

## БЛАГОДАРНОСТИ

Сканирующая электронная микроскопия проводилась на оборудовании ЦКП Бурятского государственного университета им. Доржи Базарова.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы декларируют отсутствие явных и потенциальных конфликтов интересов, связанных с публикацией настоящей статьи.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wu C., Yang G., Humphrey M.G., Zhang C. Recent advances in ultraviolet and deep-ultraviolet second-order nonlinear optical crystals // *Coord. Chem. Rev.*, 2018, v. 375, pp. 1–30. DOI: 10.1016/j.ccr.2018.02.017
2. Bubnova R., Volkov S., Albert B., Filatov S. Borates – crystal structures of prospective nonlinear optical materials: high anisotropy of the thermal expansion caused by anharmonic atomic vibrations // *Crystals*, 2017, v. 7, pp.1–32. DOI: 10.3390/cryst7030093
3. Becker P. Borate materials in nonlinear optics // *Adv. Mater.*, 1998, v. 10, pp. 979–992. DOI:10.1002/(SICI)1521-4095(199809)10:13<979::AID-ADMA979>3.0.CO;2-N
4. Chen C., Li R. The anionic group theory of the nonlinear optical effect and its applications in the development of new high-quality NLO crystals in the borate series // *Int. Rev. Phys. Chem.*, 1988, v. 8, pp. 65–91. DOI: 10.1080/01442358909353223
5. Chen C., Wu Y., Jiang A., Wu B., You G., Li R., Lin S. New nonlinear-optical crystal:  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  // *J. Opt. Soc. Am. B: Opt. Phys.*, 1989, v. 6, pp. 616–621. DOI: 10.1364/JOSAB.6.000616
6. French R. H., Ling J. W., Ohuchi F. S., Chen C. T. Electronic structure of  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$  and  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  nonlinear optical crystals // *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 1991, v. 44, pp. 8496–8502. DOI: 10.1103/PhysRevB.44.8496
7. Yusuke Mori, Ikio Kuroda, Satoshi Nakajima, Takamoto Sasaki, Sadao Nakai. New nonlinear optical crystal: Cesium lithium borate // *Appl. Phys. Lett.*, 1995, v. 67, pp. 1818–1820. DOI:10.1063/1.115413
8. Haohai Yu, Zhongben Pan, Huaijin Zhang, Jiyang Wang. Recent advances in self-frequency-doubling crystals // *J. Materiomics*, 2016, v. 2, pp. 55–65. DOI: 10.1016/j.jmat.2015.12.001
9. Bajor A.L., Kisielowski J., Klos A., Kopzyński K., Lukasiewicz T., Mierczyk J., Młyńczak J. Assessment of gadolinium calcium oxoborate ( $\text{GdCOB}$ ) for laser applications // *Opto-electronics Review*, 2011, v. 19, pp. 439–448. DOI:10.2478/s11772-011-0042-2
10. Dan Zhao, Cong-Kui Nie, Ye Tian, Bao-Zhong Liu, Yun-Chang Fan, Ji Zhao. A new luminescent host material  $\text{K}_3\text{GdB}_6\text{O}_{12}$ : synthesis, crystal structure and luminescent properties activated by  $\text{Sm}^{3+}$  // *Z. Kristallogr.*, 2018, v. 233, pp. 411–419. DOI: 10.1515/zkri-2017-2101
11. Dan Zhao, Fa-Xue Ma, Rui-Juan Zhang, Wei Wei, Juan Yang, Ying-Jie Li. A new rare-earth borate  $\text{K}_3\text{LuB}_6\text{O}_{12}$ : crystal and electronic structure, and luminescent properties activated by  $\text{Eu}^{3+}$  // *J. Mater Sci: Mater Electron.*, 2017, pp. 1–9. DOI: 10.1007/s10854-016-5501-6
12. Atuchin V. V., Subanakov A. K., Aleksandrovsky A. S., Bazarov B. G., Bazarova J. G., Dorzhieva S. G., Gavrilova T. A., Krylov A. S., Molokeyev M. S., Oreshonkov A. S., Pugachev A. M., Tushinova Yu. L., Yelisseyev A. P. Exploration of structural, thermal, vibrational and spectroscopic properties of new non-centrosymmetric double borate  $\text{Rb}_3\text{NdB}_6\text{O}_{12}$  // *Adv. Powder Technol.*, 2017, v. 28, pp. 1309–1315. DOI: 10.1016/j.apt.2017.02.019
13. Atuchin V. V., Subanakov A. K., Aleksandrovsky A. S., Bazarov B. G., Bazarova J. G., Gavrilova T. A., Krylov A. S., Molokeyev M. S., Oreshonkov A. S., Stefanovich S. Yu. Structural and spectroscopic properties of new noncentrosymmetric selfactivated borate  $\text{Rb}_3\text{EuB}_6\text{O}_{12}$  with  $\text{B}_5\text{O}_{10}$  units // *Mater. Des.*, 2018, v. 140, pp. 488–494. DOI: 10.1016/j.matdes.2017.12.004
14. Sangen Zhao, Guochun Zhang, Jiyong Yao, Yicheng Wu.  $\text{K}_3\text{YB}_6\text{O}_{12}$ : A new nonlinear optical crystal with a short UV cutoff edge // *Mater. Res. Bull.*, 2012, v. 47, pp. 3810–3813. DOI: 10.1016/j.materresbull.2012.05.062.
15. Miriding Mutailipu, Zhiqing Xie, Xin Su, Min Zhang, Ying Wang, Zhihua Yang, Muhammad Ramzan

Saeed Ashraf Janjua, Shilie Pan. Chemical cosubstitution-oriented design of rare-earth borates as potential ultraviolet nonlinear optical materials // *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, v. 139, pp. 18397–18405. DOI: 10.1021/jacs.7b11263

16. Li Yang, Yingpeng Wan, Honggen Weng, Yanlin Huang, Cuili Chen, Hyo Jin Seo. Luminescence and color center distributions in  $K_3YB_6O_{12} : Ce^{3+}$  phosphor // *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2016, v. 49 (325303), pp. 1–12. DOI: 10.1088/0022-3727/49/32/325303

UDC 546.05

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/765>

Received 10.05.2019

Accepted 15.05.2019

## NEW DOUBLE BORATE $Rb_3HoB_6O_{12}$ : SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION

© 2019 A. K. Subanakov<sup>1</sup>✉, E. V. Kovtunets<sup>1</sup>, S. Zh. Choydonov<sup>2</sup>, S. G. Dorzhieva<sup>1</sup>, B. G. Bazarov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Baikal Institute of Nature Management, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences  
6, Sakhyanova str., 670047 Ulan-Ude, Republic of Buryatia, Russian Federation*

<sup>2</sup>*Banzarov Buryat State University  
24a, Smolin str., 670000 Ulan-Ude, Republic of Buryatia, Russian Federation*

### Abstract

**Objective.** At the present time the interest of researchers has arisen to complex borates as self-frequency-doubling crystals, which combine laser and non-linear optical properties due to the presence of rare-earth elements and the borate matrix. Recently, we reported on the properties of the new noncentrosymmetric borates:  $Rb_3NdB_6O_{12}$  and  $Rb_3EuB_6O_{12}$ . The main purpose of this paper is to synthesize and to characterize new double borate  $Rb_3HoB_6O_{12}$ .

**Methods and methodology.** In our study we use synthesis methods of solid state reaction and citrate sol-gel synthesis. Our analysis is based on X-ray powder diffraction method, differential scanning calorimetry and scanning electron microscopy.

**Results.** Polycrystalline  $Rb_3HoB_6O_{12}$  was prepared by sol-gel synthesis. The purity of the double borate was confirmed by X-ray powder diffraction analysis. While specimens obtained by solid-state reactions show  $Rb_3HoB_6O_{12}$  and small amount of impurity  $HoBO_3$ . Indexing of the diffraction pattern of single-phase  $Rb_3HoB_6O_{12}$  by the isostructural compounds  $RbREB_6O_{12}$  ( $RE = Nd, Eu$ ) showed satisfactory results.  $Rb_3HoB_6O_{12}$  crystallized in space group  $R32$  with unit cell parameters  $a = 13.4038(7)$ ,  $c = 30.315(2)$  Å,  $V = 4716.76$  Å<sup>3</sup>. From differential scanning calorimetry measurements, the incongruent melting temperature  $Rb_3HoB_6O_{12}$  is observed at 818 °C. From scanning electron microscopy observations, single particles with sizes up to 100 μm formed by solid phase synthesis. The sol-gel synthesis resulted in the agglomerates 50–100 μm in size formed by strongly coalescent individual grains with a diameter below 2–3 μm.

**Conclusions.** New double borate  $Rb_3HoB_6O_{12}$  were prepared by sol-gel synthesis. Obtained  $Rb_3HoB_6O_{12}$  is single-phase with average particle size of 50–100 μm. The unit cell volumes and the parameters  $Rb_3REB_6O_{12}$  ( $RE = Nd, Eu, Ho$ ) correlate.

**Keywords:** double borates rubidium and rare-earth elements, solid-state synthesis, citrate sol-gel synthesis.

### SOURCE OF FINANCING

The work was supported by Basic Project of BINM SB RAS. The reported study was partially funded by RFBR according to research project № 18-08-00985.

### ACKNOWLEDGMENTS

SEM results were obtained using the equipment of the Center for Collective Use of Equipment Banzarov Buryte State University.

✉ Subanakov Alexey K., e-mail: [subanakov@mail.ru](mailto:subanakov@mail.ru)

## CONFLICT OF INTEREST

The authors declare the absence of obvious and potential conflicts of interest related to the publication of this article.

## REFERENCES

1. Wu C., Yang G., Humphrey M.G., Zhang C. Recent advances in ultraviolet and deep-ultraviolet second-order nonlinear optical crystals. *Coord. Chem. Rev.*, 2018, v. 375, pp. 1–30. DOI: 10.1016/j.ccr.2018.02.017
2. Bubnova R., Volkov S., Albert B., Filatov S. Borates – crystal structures of prospective nonlinear optical materials: high anisotropy of the thermal expansion caused by anharmonic atomic vibrations. *Crystals*, 2017, v. 7, pp. 1–32. DOI: 10.3390/cryst7030093
3. Becker P. Borate materials in nonlinear optics. *Adv. Mater.*, 1998, v. 10, pp. 979–992. DOI:10.1002/(SICI)1521-4095(199809)10:13<979::AID-ADMA979>3.0.CO;2-N
4. Chen C., Li R. The anionic group theory of the nonlinear optical effect and its applications in the development of new high-quality NLO crystals in the borate series. *Int. Rev. Phys. Chem.*, 1988, v. 8, pp. 65–91. DOI: 10.1080/01442358909353223
5. Chen C., Wu Y., Jiang A., Wu B., You G., Li R., Lin S. New nonlinear-optical crystal:  $\text{LiB}_3\text{O}_5$ . *J. Opt. Soc. Am. B: Opt. Phys.*, 1989, v. 6, pp. 616–621. DOI: 10.1364/JOSAB.6.000616
6. French R. H., Ling J. W., Ohuchi F. S., Chen C. T. Electronic structure of  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$  and  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  nonlinear optical crystals. *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 1991, v. 44, pp. 8496–8502. DOI: 10.1103/PhysRevB.44.8496
7. Yusuke Mori, Ikio Kuroda, Satoshi Nakajima, Takamoto Sasaki, Sadao Nakai. New nonlinear optical crystal: Cesium lithium borate. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, v. 67, pp. 1818–1820. DOI:10.1063/1.115413
8. Haohai Yu, Zhongben Pan, Huaijin Zhang, Jiyang Wang. Recent advances in self-frequency-doubling crystals. *J. Materiomics*, 2016, v. 2, pp. 55–65. DOI: 10.1016/j.jmat.2015.12.001
9. Bajor A.L., Kisielowski J., Klos A., Kopzyński K., Lukasiewicz T., Mierczyk J., Młyńczak J. Assessment of gadolinium calcium oxoborate ( $\text{GdCOB}$ ) for laser applications. *Opto-electronics Review*, 2011, v. 19, pp. 439–448. DOI:10.2478/s11772-011-0042-2
10. Dan Zhao, Cong-Kui Nie, Ye Tian, Bao-Zhong Liu, Yun-Chang Fan, Ji Zhao. A new luminescent host material  $\text{K}_3\text{GdB}_6\text{O}_{12}$ : synthesis, crystal structure and luminescent properties activated by  $\text{Sm}^{3+}$ . *Z. Kristallogr.*, 2018, v. 233, pp. 411–419. DOI: 10.1515/zkri-2017-2101
11. Dan Zhao, Fa-Xue Ma, Rui-Juan Zhang, Wei Wei, Juan Yang, Ying-Jie Li. A new rare-earth borate  $\text{K}_3\text{LuB}_6\text{O}_{12}$ : crystal and electronic structure, and luminescent properties activated by  $\text{Eu}^{3+}$ . *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 2017, pp. 1–9. DOI: 10.1007/s10854-016-5501-6
12. Atuchin V. V., Subanakov A. K., Aleksandrovsky A. S., Bazarov B. G., Bazarova J. G., Dorzhieva S. G., Gavrilova T. A., Krylov A. S., Molokeyev M. S., Oreshonkov A. S., Pugachev A. M., Tushinova Yu. L., Yelisseyev A. P. Exploration of structural, thermal, vibrational and spectroscopic properties of new non-centrosymmetric double borate  $\text{Rb}_3\text{NdB}_6\text{O}_{12}$ . *Adv. Powder Technol.*, 2017, v. 28, pp. 1309–1315. DOI: 10.1016/j.apt.2017.02.019
13. Atuchin V. V., Subanakov A. K., Aleksandrovsky A. S., Bazarov B. G., Bazarova J. G., Gavrilova T. A., Krylov A. S., Molokeyev M. S., Oreshonkov A. S., Stefanovich S. Yu. Structural and spectroscopic properties of new noncentrosymmetric selfactivated borate  $\text{Rb}_3\text{EuB}_6\text{O}_{12}$  with  $\text{B}_5\text{O}_{10}$  units. *Mater. Des.*, 2018, v. 140, pp. 488–494. DOI: 10.1016/j.matdes.2017.12.004
14. Sangen Zhao, Guochun Zhang, Jiyong Yao, Yicheng Wu.  $\text{K}_3\text{YB}_6\text{O}_{12}$ : A new nonlinear optical crystal with a short UV cutoff edge. *Mater. Res. Bull.*, 2012, v. 47, pp. 3810–3813. DOI: 10.1016/j.materresbull.2012.05.062.
15. Miriding Mutailipu, Zhiqing Xie, Xin Su, Min Zhang, Ying Wang, Zhihua Yang, Muhammad Ramzan Saeed Ashraf Janjua, Shilie Pan. Chemical cosubstitution-oriented design of rare-earth borates as potential ultraviolet nonlinear optical materials. *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, v. 139, pp. 18397–18405. DOI: 10.1021/jacs.7b11263
16. Li Yang, Yingpeng Wan, Honggen Weng, Yanlin Huang, Cuili Chen, Hyo Jin Seo. Luminescence and color center distributions in  $\text{K}_3\text{YB}_6\text{O}_{12}$ :  $\text{Ce}^{5+}$  phosphor. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2016, v. 49 (325303), pp. 1–12. DOI: 10.1088/0022-3727/49/32/325303

Субанакоев Алексей Карпович – к. х. н., с. н. с. лаборатории оксидных систем Байкальского института природопользования СО РАН (БИП СО РАН), Улан-Удэ, Российская Федерация; e-mail: subanakov@mail.ru. ORCID iD 0000-0002-1674-283X.

Subanakov Alexey K. – Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher, Laboratory of Oxide Systems, Baikalsk Institute of Nature Management, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (BINM SB RAS), Ulan-Ude, Russian Federation; e-mail: subanakov@mail.ru. ORCID iD 0000-0002-1674-283X.



*Ковтунец Евгений Викторович* – аспирант, лаборатория оксидных систем Байкальского института природопользования СО РАН (БИП СО РАН), Улан-Удэ, Российская Федерация; ORCID iD 0000-0003-1301-1983.

*Чойдонов Сампил Жаргалович* – бакалавр, химический факультет, Бурятский государственный университет им. Доржи Банзарова (БГУ), Улан-Удэ, Российская Федерация.

*Доржиева Сэсэгма Гэлэгжамсуевна* – к. х. н., н. с. лаборатории оксидных систем Байкальского института природопользования СО РАН (БИП СО РАН), Улан-Удэ, Российская Федерация.

*Базаров Баир Гармаевич* – д. ф.-м. н., доцент, в. н. с. лаборатории оксидных систем Байкальского института природопользования СО РАН (БИП СО РАН), Улан-Удэ, Российская Федерация; ORCID iD 0000-0003-1712-6964.

*Kovtunets Evgeniy V.* – graduate student, Laboratory of Oxide Systems, Baikal Institute of Nature Management, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (BINM SB RAS), Ulan-Ude, Russian Federation; ORCID iD 0000-0003-1301-1983.

*Choydonov Sampil Zh.* – student, Chemical Department, Banzarov Buryat State University (BSU), Ulan-Ude, Russian Federation.

*Dorzhiyeva Sesegma G.* – Cand. Sci. (Chem.), Researcher, Laboratory of Oxide Systems, Baikal Institute of Nature Management, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (BINM SB RAS), Ulan-Ude, Russian Federation.

*Bazarov Bair G.* – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Leading Researcher, Laboratory of Oxide Systems, Baikal Institute of Nature Management, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (BINM SB RAS), Ulan-Ude, Russian Federation; ORCID iD 0000-0003-1712-6964.