



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ  
ФЕДЕРАЦИИ  
РОССИЙСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИМ. Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА



Кафедра химии и технологии  
кристаллов

**Двойные молибдаты и  
вольфраматы РЗЭ как лазерные  
матрицы. Свойства, методы  
выращивания.**

Студент: Фолимонова М.В.

# Двойные молибдаты и вольфраматы РЗЭ

Двойные молибдаты и вольфраматы типа  $R_3M_1(EO_4)_2$ ,

где R — редкоземельный (РЗЭ) или любой другой трехвалентный элемент; M — щелочной металл; Э — молибден или вольфрам.



# СВОЙСТВА

- Прозрачность кристаллов в широком интервале длин волн спектра (0,4 – 5,0  $\mu$ )
- Высокая теплопроводность 22 мВт/ см\*град
- Низкий порог генерации 5,5 Дж



# ОСАЖДЕНИЕ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

- Осаждение двойных соединений  $RM(ЭO4)_2$  осуществляется сливанием водных растворов  $M_2ЭO_4$  и соли трехвалентного элемента. Применяется как прямой (прибавление раствора  $M_2ЭO_4$  к раствору соли  $R_3Э$ ) так и обратный порядок сливания. Этот последний вариант синтеза, по-видимому, менее надежен вследствие гидролиза соли трехвалентного элемента при добавлении ее к раствору  $MЭO_4$ , имеющему щелочную реакцию



## ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ МЕТОД

- Для синтеза двойных соединений  $RM(WO_4)_2$  этот метод использовали только Клевцов и Харченко . В автоклавах с титановыми вкладышами объемом 8—12 см<sup>3</sup> в изотермических условиях при спонтанном зарождении они синтезировали кристаллы  $RLi(WO_4)_2$ ,  $RNa(WO_4)_2$ ,  $RK(WO_4)_2$  (где R = Ce, Pr, Nd) и  $LaK(WO_4)_2$  .Для литий-редкоземельных двойных вольфраматов наилучшие результаты с точки зрения выхода (70%) и размера кристаллов (до 3 мм)



# КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ $\text{RM}(\text{ZrO}_2)_2$ ИЗ РАСПЛАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ

- В качестве растворителя используют хлорид или вольфраматы (молибдаты) щелочных металлов. Последние удобнее тем, что мало испаряются в условиях кристаллизации, имеют более низкие температуры плавления и не загрязняют кристаллы чужеродными ионами. Высокую летучесть хлоридов можно использовать, выращивая кристаллы методом испарения растворителя (хлорида) из соответствующих расплавленных растворов при постоянной температуре ( $700\text{—}750^\circ$ , 10 час.) после 3—20-часовой выдержки в перегретом состоянии ( $1100\text{—}1250^\circ$ ) раствор медленно ( $2\text{—}3$  град/час) охлаждают до температуры ниже плавления эвтектики ( $\sim 700^\circ$ ). Дальнейшее охлаждение производят с большей скоростью ( $\sim 25$  град/час).



## ТВЕРДОФАЗНЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА

- твердофазный метод синтеза, - заключающийся в отжиге при различных температурах тщательно растертых смесей стехиометрических количеств исходных компонентов, которыми в случае простых молибдатов и вольфраматов РЗЭ обычно являются оксиды РЗЭ и оксиды молибдена(VI) либо вольфрама(VI). Редкоземельный компонент может также вноситься в реакцию в виде соответствующего карбоната, нитрата, оксалата или тартрата, а молибден- или вольфрамсодержащий компонент - в виде парамолибдата или паравольфрамата аммония.



Методы синтеза и выращивания монокристаллов двойных вольфраматов  $R_2$  (K) и щелочных (M) элементов  $RM$  ( $WO_4$ )<sub>2</sub>

R	M				
	Li	Na	K	Rb	Cs
Y	T <sub>57</sub> P <sub>23,58</sub>	O <sub>61</sub> T <sup>25,59,60</sup> P <sup>12,23,62,63</sup> Ч <sub>68</sub>	O <sub>61</sub> T <sup>61,64</sup> P <sub>65</sub>	O <sub>61</sub> T <sup>54,61</sup> P <sub>23</sub>	O <sub>61</sub> T <sup>54,61</sup> P <sub>23</sub>
La	P <sub>58</sub>	O <sub>35</sub> T <sup>25,59,60</sup> P <sup>63,66</sup> Ч <sup>39,62,63</sup>	O <sub>61</sub> T <sup>15,61</sup> P <sup>23,65,66</sup> Г <sub>68</sub>	O <sub>61</sub> T <sup>54,61</sup>	O <sub>61</sub> T <sup>54,61</sup>
Ce	T <sup>68-70</sup> Г <sup>68,69</sup> P <sub>23</sub>	O <sub>35</sub> Г <sub>68</sub> P <sub>66</sub>	T <sub>15</sub> Г <sup>67,68</sup> P <sup>65,66</sup>		
Pr	T <sup>68-70</sup> Г <sup>68,69</sup> P <sub>58</sub>	O <sub>35</sub> T <sup>25,59</sup> Г <sub>68</sub> Ч <sub>72</sub>	T <sub>15</sub> Г <sup>67,68</sup> P <sub>65</sub>	T <sub>54</sub>	T <sub>54</sub>
Nd	T <sup>68,69</sup> Г <sup>68,69</sup> P <sub>58</sub>	O <sub>35</sub> T <sup>25,59,60</sup> Г <sup>69,71</sup> P <sub>73</sub>	O <sub>61</sub> T <sup>15</sup> Г <sup>67,68,71</sup> P <sub>61,65</sub>	O <sub>61</sub> T <sup>54,61</sup>	O <sub>61</sub> T <sup>54,61</sup>
Sm	P <sub>58</sub>	O <sub>61</sub> T <sup>25,59,60</sup> P <sub>62</sub>	O <sub>61</sub> T <sup>15,61</sup> P <sub>65</sub>	O <sub>61</sub> T <sup>54,61</sup>	O <sub>61</sub> T <sup>54,61</sup>
Eu	P <sub>23,58</sub>	O <sub>61</sub> T <sup>25,60</sup> P <sub>23,62</sub>	O <sub>61</sub> T <sup>15,61</sup> P <sub>23,65</sub>	O <sub>61</sub> T <sup>54,61</sup> P <sub>23,75</sub>	O <sub>61</sub> T <sup>54,61</sup> P <sub>23,75</sub>
Gd	P <sub>58</sub>	O <sub>61</sub> T <sup>25,59,60</sup> P <sub>23,62,72</sub> Ч <sub>7,72</sub>	O <sub>61</sub> T <sup>15,61</sup> P <sub>65</sub>	O <sub>61</sub> T <sup>54,61</sup>	O <sub>61</sub> T <sup>54,61</sup>
Tb	P <sub>23,58</sub>	O <sub>61</sub> P <sub>23,62</sub>	O <sub>61</sub> T <sup>15,61</sup> P <sub>65</sub>	O <sub>61</sub> T <sup>54,61</sup> P <sub>23</sub>	O <sub>61</sub> T <sup>54,61</sup>
Dy	P <sub>58</sub>	O <sub>61</sub> T <sup>25,60</sup> P <sub>62</sub>	O <sub>61</sub> T <sup>15,61</sup> P <sub>65</sub>	O <sub>61</sub> T <sup>54,61</sup> P <sub>76</sub>	O <sub>61</sub> T <sup>54,61</sup> P <sub>23</sub>
Ho	P <sub>58</sub>	O <sub>61</sub> T <sup>25,60</sup> P <sub>62</sub>	O <sub>61</sub> T <sup>15,61</sup> P <sub>65</sub>	O <sub>61</sub> T <sup>54,61</sup>	O <sub>61</sub> T <sup>54,61</sup>
Er	P <sub>58</sub>	O <sub>61</sub> T <sup>25,60</sup> P <sub>62</sub>	O <sub>61</sub> T <sup>15,61</sup> P <sub>65</sub>	O <sub>61</sub> T <sup>54,61</sup>	O <sub>61</sub> T <sup>54,61</sup>
Tm	P <sub>58</sub>	T <sup>25,60</sup> P <sub>62</sub>	T <sub>15</sub> P <sub>65</sub>	T <sub>54</sub>	T <sub>54</sub>
Yb	T <sub>76</sub> P <sub>58,76</sub>	O <sub>61</sub> P <sup>25,60</sup> P <sub>62</sub>	O <sub>61</sub> T <sup>15,61</sup> P <sub>65</sub>	O <sub>61</sub> T <sup>54,61</sup> P <sub>74</sub>	O <sub>61</sub> T <sup>54,61</sup> P <sub>74</sub>
Lu	T <sub>58</sub> P <sub>63</sub> Ч <sub>63</sub>	P <sup>60,62</sup>	T <sub>15</sub> P <sub>65</sub>	T <sub>54</sub>	T <sub>54</sub>

Методы синтеза и выращивание монокристаллов двойных молибдатов RZ (R)  
и щелочных M элементов RM (MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

R	M				
	Li	Na	K	Rb	Cs
Y	T <sup>21,22</sup> P <sup>23,24</sup>	T <sup>21,22,25</sup> P <sup>16,23,24,26</sup>	T <sup>27</sup> P <sup>16,28</sup>	T <sup>29</sup>	T <sup>30,31</sup> P <sup>23,31</sup>
La	T <sup>21,32</sup> P <sup>16,33</sup>	O <sup>34,35,36</sup> P <sup>16</sup> T <sup>21,25,37,38</sup> Ц <sup>8,37,38,39</sup>	T <sup>21,33</sup> P <sup>16,21</sup>	T <sup>29,31</sup> P <sup>40</sup>	T <sup>21,30,31,32</sup> P <sup>29</sup>
Ce	T <sup>21</sup> P <sup>33</sup>	O <sup>36</sup> T <sup>21</sup>	T <sup>21</sup> P <sup>41</sup>		
Pr	T <sup>21</sup> P <sup>33</sup>	O <sup>35</sup> T <sup>21,25</sup> P <sup>42</sup> Ц <sup>8</sup>	T <sup>21,27</sup> T <sup>41</sup>	T <sup>21,29,31,43</sup> P <sup>44</sup>	T <sup>30,31</sup> P <sup>31</sup>
Nd	T <sup>21,45</sup> P <sup>33</sup>	O <sup>35</sup> T <sup>21,25,40</sup> P <sup>42,47</sup> , Ц <sup>8</sup>	T <sup>21,27,48</sup> P <sup>41</sup>	T <sup>21,29,31,44</sup>	T <sup>30,31</sup>
Sm	T <sup>21,45</sup> P <sup>39</sup>	T <sup>21,25</sup> P <sup>42,47</sup>	T <sup>21,48</sup> P <sup>41</sup>	T <sup>21,29,31,43</sup>	T <sup>30,31</sup>
Eu	T <sup>21</sup> P <sup>23,24,33</sup>	T <sup>21,25</sup> P <sup>23,42,47</sup>	T <sup>21,48</sup> P <sup>22,41</sup>	T <sup>21,29,31,43</sup> P <sup>23</sup>	T <sup>30,31</sup> P <sup>23,49</sup>
Gd	T <sup>21,45</sup> P <sup>33</sup>	O <sup>50</sup> T <sup>21,25</sup> P <sup>42,47</sup>	T <sup>48,51</sup> P <sup>41</sup>	T <sup>21,29,31,49</sup>	T <sup>30,31</sup>
Tb	T <sup>21,52</sup> P <sup>22,24,33</sup>	T <sup>21,52</sup> P <sup>23,42,47</sup> Ц <sup>8</sup>	T <sup>21,48,52</sup> P <sup>23,41</sup>	T <sup>21,43</sup> P <sup>28</sup>	T <sup>30,31</sup>
Dy	T <sup>21,45,53</sup> P <sup>33,54</sup>	T <sup>21,25,55</sup> T <sup>42,47</sup>	T <sup>21,48,51</sup> P <sup>41</sup>	T <sup>21,29,41,43</sup>	T <sup>30,31</sup>
Ho	T <sup>21,53</sup> P <sup>33</sup>	O <sup>50</sup> T <sup>21,25,55</sup> P <sup>42,47</sup>	T <sup>21,48,51</sup>	T <sup>21,29,41,43</sup>	T <sup>30,31</sup>
Er	T <sup>21,53</sup> P <sup>33</sup>	O <sup>56</sup> T <sup>21,24,55</sup> P <sup>42,47</sup>	T <sup>21,27,48,51</sup> P <sup>41</sup>	T <sup>21,29,41,43</sup>	T <sup>30,31</sup> O <sup>56</sup>
Tm	T <sup>21,52</sup> P <sup>33</sup>	T <sup>21,25,52</sup> P <sup>42, 7</sup>	T <sup>21,48,52</sup> P <sup>41</sup>	T <sup>21,29,41,43</sup>	T <sup>30,31</sup>
Yb	T <sup>21,52</sup> P <sup>33</sup>	T <sup>21,25,52</sup> P <sup>42,47</sup>	T <sup>19,25,53</sup> P <sup>21,48,52</sup>	T <sup>21,29,41,43</sup>	T <sup>21,30,31</sup>
Lu	T <sup>21,45,52</sup> P <sup>33</sup>	T <sup>21,52</sup> P <sup>42</sup>	T <sup>21,48,52</sup> P <sup>(41)</sup>	T <sup>21,29,41,43</sup>	T <sup>21,30,31</sup>

# Доп. слайд

