

УДК 548-1+54-161.6

СИНТЕЗ СТЕКЛОКЕРАМИКИ МЕТОДОМ ПРОПИТКИ АЛЮМОИТТРИЙ-ЭРБИЕВОГО ГРАНАТА РАСПЛАВОМ СТЕКЛА $BaO-B_2O_3-Vi_2O_3$

© 2024 г. А. Д. Плехович^{1, *}, А. М. Кутьин¹, Е. Е. Ростокина¹,
К. В. Балужева¹, М. Е. Комшина¹, К. Ф. Шумовская¹, И. И. Евдокимов¹,
С. В. Курашкин¹, Е. Н. Разов²

¹Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Десятых Российской академии наук,
ул. Троицкая, 49, БОКС-75, Нижний Новгород, 603951 Россия

²Институт проблем машиностроения Российской академии наук,
ул. Белинского, 85, Нижний Новгород, 603024 Россия

*e-mail: aplekhovich@yandex.ru

Поступила в редакцию 14.11.2023 г.

После доработки 03.04.2024 г.

Принята к публикации 03.04.2024 г.

Синтезированы образцы стеклокерамики методом пропитки спрессованного алюмоиттрий-эрбиевого граната расплавом стекла $20Vi_2O_3-65B_2O_3-15BaO$. Серия образцов, полученная при различных температурах от 700 до 1500°C, охарактеризована методами рентгенофазового анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии, а также проведено измерение плотности в зависимости от температуры синтеза. Выявлены условия химического и фазового формирования боратов Y, Er и их последующего ресинтеза в структуру Er:YAG.

Ключевые слова: стеклокерамика, алюмоиттриевый гранат, висмут-барий-боратное стекло, ДСК, РФА

DOI: 10.31857/S0002337X24030149, EDN: LJWINT

ВВЕДЕНИЕ

Растущая потребность в более дешевых функциональных оптических материалах повышает актуальность разработок стеклокерамики. Ее применение позволяет заменить дорогостоящую в изготовлении керамику типа YAG, используя преимущества стекольной технологии: формирование из расплава при пониженной температуре, часто исключая последующую механическую обработку; получение в виде оптических волокон и т.д. Наличие микрокристаллической основы определяет высокую функциональность новых стеклокристаллов, необходимую для изготовления фотонных структур. На основе такой стеклокерамики без больших материальных затрат можно организовать серийное производство, что в настоящее время является важной научно-технической задачей.

Применение стеклокерамики в оптических устройствах и технике для решения комплекса материаловедческих задач [1–3] обусловлено

прежде всего ее более высокой термо- и механической устойчивостью по сравнению с полимерами и стеклом.

Известны методы получения стеклокерамики путем пропитки порошками поверхности стекла под давлением [4]. В работах [5, 6] прогнозируются будущие тенденции и направления исследований в области кристаллизации стекла для получения прозрачных стеклокристаллов как новой концепции в производстве материалов следующего поколения.

На основе микрокристаллов $YAl_3(BO_3)_4$ (YAB) и $GdAl_3(BO_3)_4$ (GdAB) [7], в том числе легированных ионами Er и Yb [8], синтезированы стеклокерамические композиты с различными вариациями состава и температурных условий. Для YAB температура полной гомогенизации расплава составила 1250°C, в то время как в случае GdAB – 1350°C.

В работе [9] высказано предположение, что алюмоборат иттрия, легированный эрбием, мо-

жет быть потенциальным лазерным кристаллом с самоудвоением частоты. Кроме того, в работах [10, 11] отмечено, что ион Er^{3+} является наиболее привлекательным кандидатом в качестве легирующей примеси для видимой люминесценции с инфракрасной накачкой и лазерного излучения. Фотолюминесцентные свойства обнаружены также в стеклах $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--V}_2\text{O}_5$, высоколегированных (до 3 мол. %) ионами Eu^{3+} . Эффективность преобразования УФ-излучения в красное достигала 60% [12].

В связи с поиском новых оптических сред с нелинейными оптическими свойствами, в частности, в системах с висмутом и бором, где наличие высокополяризуемых атомов висмута и сложных полиборатных анионов будет способствовать образованию ацентрических структурных групп, особое внимание привлекает система $\text{BaO--Bi}_2\text{O}_3\text{--V}_2\text{O}_5$ [13–15].

Обязательным условием синтеза тугоплавких стекол в висмутборатных системах является наличие тугоплавких соединений и эвтектик [16, 17]. Согласно фазовым диаграммам бинарных и псевдобинарных систем [18, 19], между элементами Ва, В, Вi и О образуются бораты висмута и бария различного состава [17, 20, 21].

Материалы со структурой граната являются матрицей для актиноидной и редкоземельной фракций сложного состава, включая катионы актиноидов и лантаноидов различного радиуса и степени окисления [22–24].

Выбор стеклообразующей системы основан на сочетании ее физико-химических свойств и свойств кристаллической фазы Er:YAG . Характеристики стекол должны быть такими же или незначительно отличаться от кристаллической фазы, чтобы минимизировать светорассеяние в конечных образцах стеклокерамики.

Для поиска и выбора стекол, по составу и характеристикам соответствующих кристаллической фазе Er:YAG , кроме литературных источников использовали наиболее полную по охвату опубликованных сведений базу данных SciGlass. Поиск по показателю преломления, плотности, температуре стеклования (t_g), коэффициенту термического расширения и другим свойствам, проведенный при помощи встроенной в SciGlass информационной системы, определил наиболее подходящую и перспективную систему – $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--V}_2\text{O}_5\text{--BaO}$: показатель преломления 1.81–1.82, плотность порядка 4.96–6.15 г/см³, $t_g = 400\text{--}500^\circ\text{C}$ и температура синтеза от 800 до 1000°C.

Цель работы – исследование химических и фазовых превращений и поиск температурных

режимов синтеза при получении новых функциональных стеклокерамических материалов на основе стекла $\text{BaO--V}_2\text{O}_5\text{--Bi}_2\text{O}_3$ и граната Er:YAG .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза стекла применялись особо чистые реактивы, выпускаемые отечественной химической промышленностью. Взвешивание прекурсоров проводили на лабораторных весах с точностью ± 0.001 г.

Для получения стекол $20\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}65\text{V}_2\text{O}_5\text{--}15\text{BaO}$ использовали водные растворы $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, H_3BO_3 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, приготовленные из соответствующих прекурсоров квалификации “ос. ч.” и бидистиллированной воды, что после перемешивания обеспечивало гомогенизацию компонентов на молекулярном уровне. Приготовленную в заданном мольном соотношении смесь компонентов после интенсивного перемешивания разливали в формы из фторопласта и помещали в сушильный шкаф до полного высыхания при температуре 150°C. Полученный образец, диспергированный в планетарной мельнице, нагревали в печи до расплавленного состояния при 950°C. Затем расплав стекла разливали в форму из нержавеющей стали для проведения отжига стекла при температуре 340°C в течение 2 ч.

Синтез алюмоиттрий-эрбиевого граната. Для исследований был выбран состав $(\text{Y}_{0.5}\text{Er}_{0.5})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Синтез прекурсоров кристаллической фазы стеклокерамики Er:YAG проводился из золь гидроксидов алюминия-иттрия-эриба. Для синтеза золь в качестве исходных компонентов использовали изопропилат алюминия $\text{Al}(i\text{-OC}_3\text{H}_7)_3$ (чистота 99.99%), оксид иттрия Y_2O_3 (чистота 99.99%, “Полирит”, Россия), уксусную CH_3COOH (чистота 99.9%, Химреактив, Россия) и азотную HNO_3 (чистота 99.9999%, “Химреактив”, Россия) кислоты.

Варианты и детали синтеза порошков $(\text{Y}_{0.5}\text{Er}_{0.5})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ золь-гель-методом приведены в работе [25]. Полученные золи высушивали в сушильном шкафу при 150°C в течение 1 сут до образования ксерогелей, которые измельчали в планетарной шаровой мельнице в течение 10 мин и просеивали через лабораторное сито с размером ячеек 40 мкм. Полученные порошки – химически взаимодействующая смесь гидроксидов алюминия, эриба, иттрия в аморфной форме (прекурсор Er:YAG) – прессовали в виде дисков, диаметром 10 мм и нагревали в лабораторной печи СНОЛ 6.7/1300 до температуры 1200°C в

течение 60 мин. В результате получали чистую фазу Er:YAG.

Изготовление пресс-формованных образцов Er:YAG в форме дисков проводили по методике [26–29].

Формирование фазы граната в высокотемпературной печи проводили по следующей программе:

- нагревание со скоростью 4°C/мин,
- выдержка при температуре 1100°C не менее 60 мин,
- последующее охлаждение с той же скоростью.

Пропитка взвешенного образца сформированного граната $(Y_{0.5}Er_{0.5})_3Al_5O_{12}$ в форме спрессованного диска висмут-барий-боратным стеклом выполнялась на незагрязняющей, химически инертной платиновой пластинке. Навеска гранул стекла пропитывала диск Er:YAG с верхней его поверхности. По данным [30], открытая пористость образцов керамики после отжига при температуре 1100°C составляет 40.1%, что определяет соотношение масс керамики и стекла, близкое к единице.

Исследована пропитка при температурах 700, 800, 900, 1000, 1100, 1200, 1250, 1300, 1350, 1400, 1450, 1500°C со временем изотермической выдержки 30 мин, которое выбрано из расчета образования возможных кристаллических фаз. Скорость нагревания каждого диска от комнатной до очередной температуры пропитки составляла 15°C/мин. Скорость охлаждения образца после пропитки не превышала 20°C/мин.

Термический анализ стекол и полученных образцов стеклокерамики выполнялся на синхронном термоанализаторе Netzsch STA 409 PC Luxx (Германия), что позволило изучить процессы, протекающие при формировании стеклокерамики. Измерения проводили в платиновых тиглях при скорости нагревания 10°C/мин в потоке очищенного аргона с суммарным расходом 80 мл/мин. Методика работы и калибровки по температуре и чувствительности подробно изложена в Netzsch Software Proteus.

Дилатометрические кривые записывали с использованием горизонтального кварцевого дилатометра. Длина исследуемых образцов стеклокерамики составляла 3–4 мм. Нагревание образцов проводилось со скоростью 2.5°C/мин до температур несколько выше температуры расстеклования.

Плотность определяли методом гидростатического взвешивания, в качестве иммерсион-

ной жидкости использовали дистиллированную воду, взвешивание проводили с точностью ± 0.0001 г.

Рентгенофазовый анализ образцов проводился на дифрактометре XRD-6000 фирмы Shimadzu (излучение CuK_{α} , геометрия съемки на отражение, шаг сканирования — 0.02°, 2θ — 10°–60°).

Сканирующая электронная микроскопия. Микрофотографии образцов стеклокерамики получены на сканирующем электронном микроскопе Tescan VEGA II. Микрорельеф рассматривали при увеличениях от $\times 500$ до $\times 50.000$. Измерения проводили при ускоряющем напряжении 10 кВ и рабочем расстоянии 2–8 мм с использованием детекторов вторичных электронов и обратно-рассеянных электронов.

Макроанализ. Матричные элементы, входящие в систему $20Bi_2O_3-60B_2O_3-20BaO$, определены методом АЭС-ИСП на приборе iCAP 6300 Duo (Thermo Scientific, США), оснащенном CID-детектором.

Люминесценция образцов порошков стеклокерамики возбуждалась полупроводниковым лазером на длине волны 975 нм. Регистрация спектров люминесценции проводилась с помощью автоматизированной системы на базе монохроматора Solar M833 и синхронного усилителя Stanford Research Systems SR830. Для детектирования сигналов в спектральном диапазоне 1.4–3.0 мкм использовался PbS-детектор Thorlabs PDA30G, для детектирования излучения в оптическом диапазоне — кремниевый фотодиод Thorlabs PDA36A/M. Для отсечки излучения возбуждения и паразитной люминесценции использовались фильтры из кремния и германия, а также светофильтр СЗС-24.

Спектры регистрировались в диапазонах длин волн: 450–750, 1400–1800 и 2500–3000 нм. Все измерения проводились при комнатной температуре. Полученные спектры нормировались.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Были синтезированы образцы стеклокерамики состава $(Y_{0.5}Er_{0.5})_3Al_5O_{12}/20Bi_2O_3-65B_2O_3-15BaO$, отличающиеся температурой синтеза на этапе пропитки граната расплавленным стеклом.

Для изучения фазового состава образцов был проведен рентгенофазовый анализ (рис. 1). Взаимодействие $(Y_{0.5}Er_{0.5})_3Al_5O_{12}$ (ICSD 067103 ($Y_3Al_5O_{12}$), 062615 ($Er_3Al_5O_{12}$)) с B_2O_3 из стекла при 800°C приводит к образованию кристаллической фазы $(Y_{0.5}Er_{0.5})BO_3$ (ICSD 100015 (YBO_3),

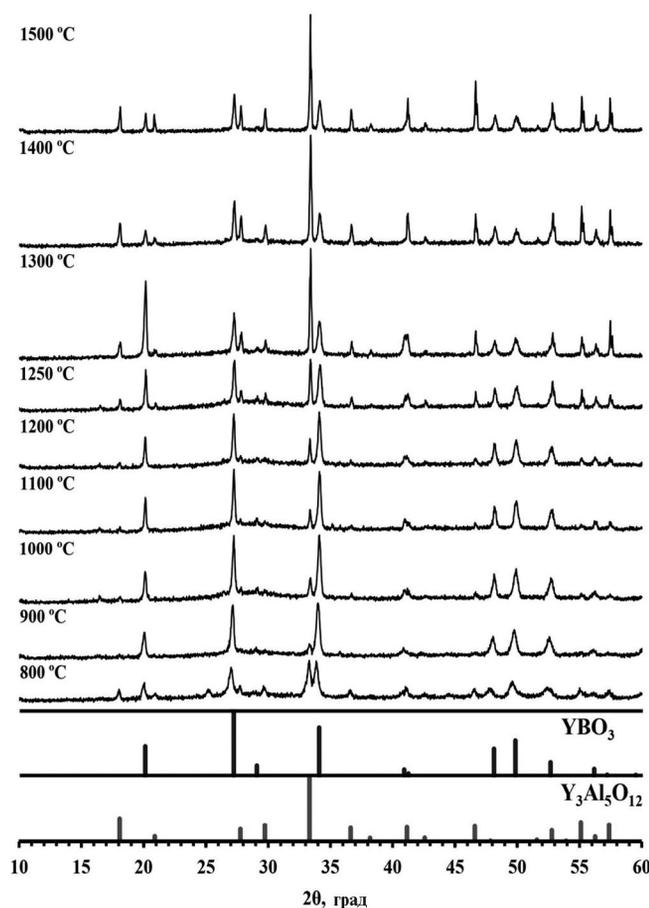


Рис. 1. Рентгенограммы образцов стеклокерамики Eg:YAG/20Bi₂O₃–65B₂O₃–15BaO при различных режимах синтеза методом пропитки.

ISCD 027937 (EgBO₃)) приблизительно в половинной доле от исходного Eg:YAG. При 900°C фаза бората эрбия-иттрия становится основной. Дальнейший рост температуры изотермической выдержки приводит к распаду (Y_{0.5}Er_{0.5})BO₃ с восстановлением алюмоиттриевого граната. При температурах выше 1300°C по данным ДСК, наблюдается убыль массы за счет испарения летучего B₂O₃ в условиях распада (Y_{0.5}Er_{0.5})BO₃ [31–33]. Следует отметить, что по соотношению интенсивностей рефлексов на рентгенограммах минимальное количество бората эрбия-иттрия наблюдается при 1300–1400°C и дальнейшее повышение температуры до 1500°C не приводит к его изменению.

На рис. 2 представлены результаты термического анализа процессов формирования стеклокристалла из смеси механически измельченного стекла с гранатом Eg:YAG, которые дополняют результаты РФА для образцов, полученных методом пропитки.

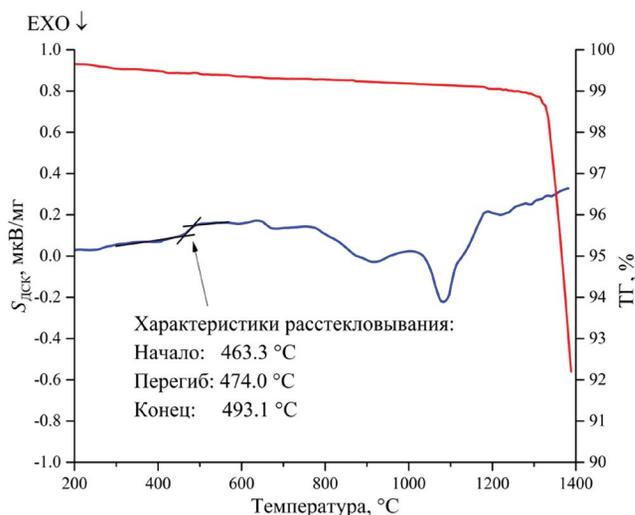


Рис. 2. Кривые синхронного термоанализа при скорости нагревания смеси стекла 20Bi₂O₃–65B₂O₃–15BaO и сформированного граната (Y_{0.5}Er_{0.5})₃Al₅O₁₂ 15°C/мин до 1400°C.

На ДСК-кривой взаимодействия смеси стекла и сформированного граната Eg:YAG наблюдается расстекловывание при 474°C, небольшой пик кристаллизации стекла, который начинается при ~650°C, затем переходит в плавление. Экзотермический пик при ~900°C соответствует образованию бората иттрия-эрбия. При температуре ~1090°C наблюдается характерный пик формирования фазы Eg:YAG, обусловленный ее ресинтезом из боратов иттрия-эрбия. При температуре выше 1300°C наблюдается 8%-ная убыль массы за счет компонентов стеклофазы (прежде всего наименее устойчивых в этих условиях бората висмута и его оксида).

Кривые ДСК всех стеклокерамических образцов, полученных методом пропитки при различных температурах изотермической выдержки (рис. 3), характерным скачком теплоемкости, обусловленным расстекловыванием, демонстрируют наличие стекла. Параметры этого перехода между состояниями (табл. 1) свидетельствуют о неоднородности структур и связей, образующихся в области контакта стекло/вязкотекучая фаза в стеклокристалле, сформированном при различных температурах.

Дилатометрическая кривая одного из полученных стеклокристаллов показана на рис. 4. Отмечена температура резкого изменения вязкостных свойств стеклокристалла, которая коррелирует с температурой расстекловывания (см. табл. 1).

Плотность стеклокристаллов поэтапно уменьшается с ростом температуры (см. табл. 1). Это может быть связано с формированием бо-

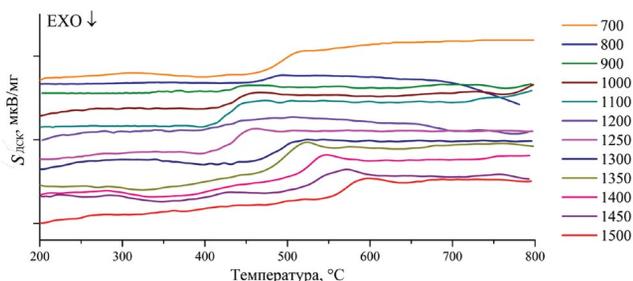


Рис. 3. ДСК-кривые синтезированных образцов стеклокерамики при различных температурах (в °С) изотермической выдержки.

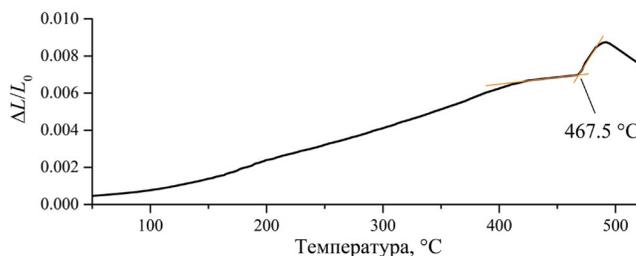


Рис. 4. Дилатометрическая кривая образца стеклокерамики, полученного в процессе изотермической выдержки при 800°С.

Таблица. 1. Определяемые точкой перегиба ДСК-кривой температуры расстекловывания и плотность образцов стеклокерамики, синтезированных при разных температурах методом пропитки

Температура синтеза, °С	Характеристики расстекловывания, °С			Изменение c_p при расстекловывании*, Дж/(г К)	Плотность стеклокерамики, г/см ³
	начало	перегиб	конец		
700	472.7	497.3	509.5	0.145	4.941 ± 0.030
800	457.8	472.5	486.1	0.021	4.813 ± 0.025
900	429.8	435.5	445.7	0.040	4.808 ± 0.071
1000	417.6	437.6	451.1	0.114	4.694 ± 0.032
1100	406.6	420.1	450.0	0.213	4.559 ± 0.032
1200	425.7	436.7	442.4	0.068	4.358 ± 0.006
1250	414.5	437.3	452.9	0.194	4.398 ± 0.007
1300	473.7	496.9	509.6	0.145	4.391 ± 0.056
1350	475.3	494.3	512.7	0.184	4.443 ± 0.072
1400	509.3	531.1	532.9	0.128	4.378 ± 0.060
1450	512.3	537.4	546.2	0.123	4.365 ± 0.060
1500	556.7	574.2	579.5	0.101	4.318 ± 0.075

*Удельный скачок теплоемкости (на единицу массы) при температуре расстекловывания.

ратов иттрия-эрбия и с последующим термическим ресинтезом из них Er:YAG с образованием оксида бора, который в данных условиях склонен к газообразованию.

Результаты анализа макросостава матричных элементов стеклокерамики методом АЭС-ИСП приведены на рис. 5, 6. Относительная неопределенность (погрешность) результатов нахождения их концентраций составляет 3 мол. % при $P = 0.95$. Уменьшение содержания бора (в виде его оксида) выше 1300°С соответствует потере массы в динамических условиях синтеза образца стеклокерамики, наблюдаемой на рис. 2.

Увеличение относительного количества стекла с повышением температуры синтеза стеклокристалла происходит вплоть до ранее установлен-

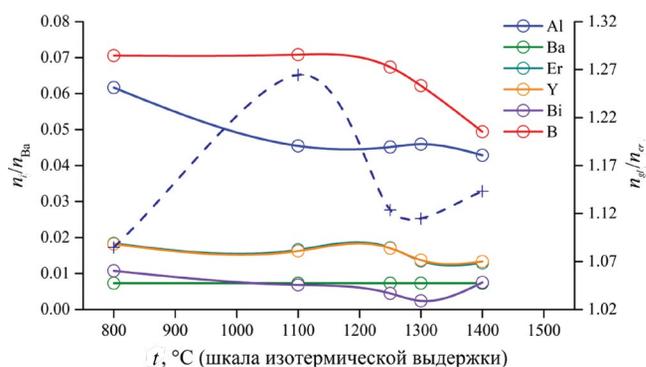


Рис. 5. Число элементов (n_i) в стеклокерамике относительно n_{Ba} в зависимости от температуры синтеза (пунктирная линия — отношение содержаний стекла и кристаллической фазы n_{gl}/n_{cr}).

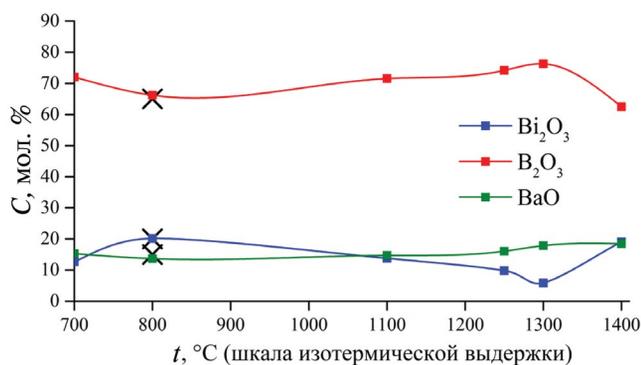


Рис. 6. Изменение состава стекла в зависимости от температуры изотермической выдержки (планируемый состав стекла $20\text{Bi}_2\text{O}_3-65\text{B}_2\text{O}_3-15\text{BaO}$ отмечен крестиками при 800°C).

ной [10] и подтвержденной ДСК-кривой (рис. 2) температуры формирования граната $\sim 1100^\circ\text{C}$. Такое увеличение количества стекла, которое может происходить за счет образования стеклообразующих боратов из компонентов Er:YAG при уменьшении количества оксида бора в окружении оксидов Bi и Ba , сменяется ресинтезом Er:YAG в условиях, когда образование боратов его элементов становится менее выгодным по сравнению с соответствующими оксидами. При достижении $\sim 1300^\circ\text{C}$ суммарное содержание стекла, даже большее по сравнению с исходным висмут-бариевым боратным стеклом, свидетельствует о неполном восстановлении исходного Er:YAG , возможно, с образованием соответствующих боратов.

На полученных СЭМ-снимках (рис. 7) синтезированных образцов стеклокерамики наблюдается увеличение размера и количества пор с ростом температуры, причем для образцов, полученных при $t = 1250^\circ\text{C}$, на поверхности видны полусферические воронки со средним диаметром $15-30$ мкм, которые являются результатом скола сферических пор, образующихся при кристаллизации. Темные включения, по-видимому, являются примесями бора – нелетучего продукта распада B_2O_3 .

При измерении спектров возбуждения люминесценции в образцах стеклокристаллов, полученных методом пропитки, обнаружена ап-конверсионная (антистоксовая) люминесценция в диапазоне длин волн $450-750$ нм. Расширенный пик в области $1500-1650$ нм обусловлен наличием атомов Er и Bi . Кроме того, наблюдается люминесценция в области $2550-2700$ нм. Таким образом, из одного канала с длиной волны 975 нм получается несколько (рис. 8).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами термического анализа и РФА исследованы химические и фазовые превращения при синтезе стеклокерамических образцов пропиткой граната $(\text{Y}_{0.5}\text{Er}_{0.5})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ расплавом стекла $20\text{Bi}_2\text{O}_3-65\text{B}_2\text{O}_3-15\text{BaO}$. Методом ДСК по наличию расстекловывания доказано присутствие стекла в полученных образцах стеклокерамики при всех температурах синтеза. По данным РФА установлено, что интенсивный процесс синтеза начинается с температуры 700°C и сопровождается преобразованием исходной кристаллической фазы в стеклообразующие бораты за счет уменьшения количества оксида бора в окружении оксидов Bi и Ba . При этом с увеличением температуры синтеза возрастает количество бората эрбия-иттрия.

Процесс фактического исчезновения кристаллической фазы Er:YAG выше температуры 1100°C сменяется ее ресинтезом, но с остатком боратов вплоть до 1500°C , что открывает способ формирования наноразмерных кристаллов YAG , допированных редкоземельным элементом, с их равномерным распределением по объему стеклокерамики.

При измерении спектров возбуждения люминесценции при 975 нм обнаружена ап-конверсионная люминесценция (зеленое и красное свечение), характерная для преобразователей ИК-УФ-излучения в видимой области спектра.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № $20-73-10110$, <https://rscf.ru/en/project/20-73-10110/>

Эксперименты с использованием сканирующей электронной микроскопии выполнены в рамках государственного задания Института прикладной физики РАН на проведение фундаментальных научных исследований на $2024-2026$ гг. FFUF-2024-0031. № НИ-ОКТР $1023032800130-3-2.3.2$.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

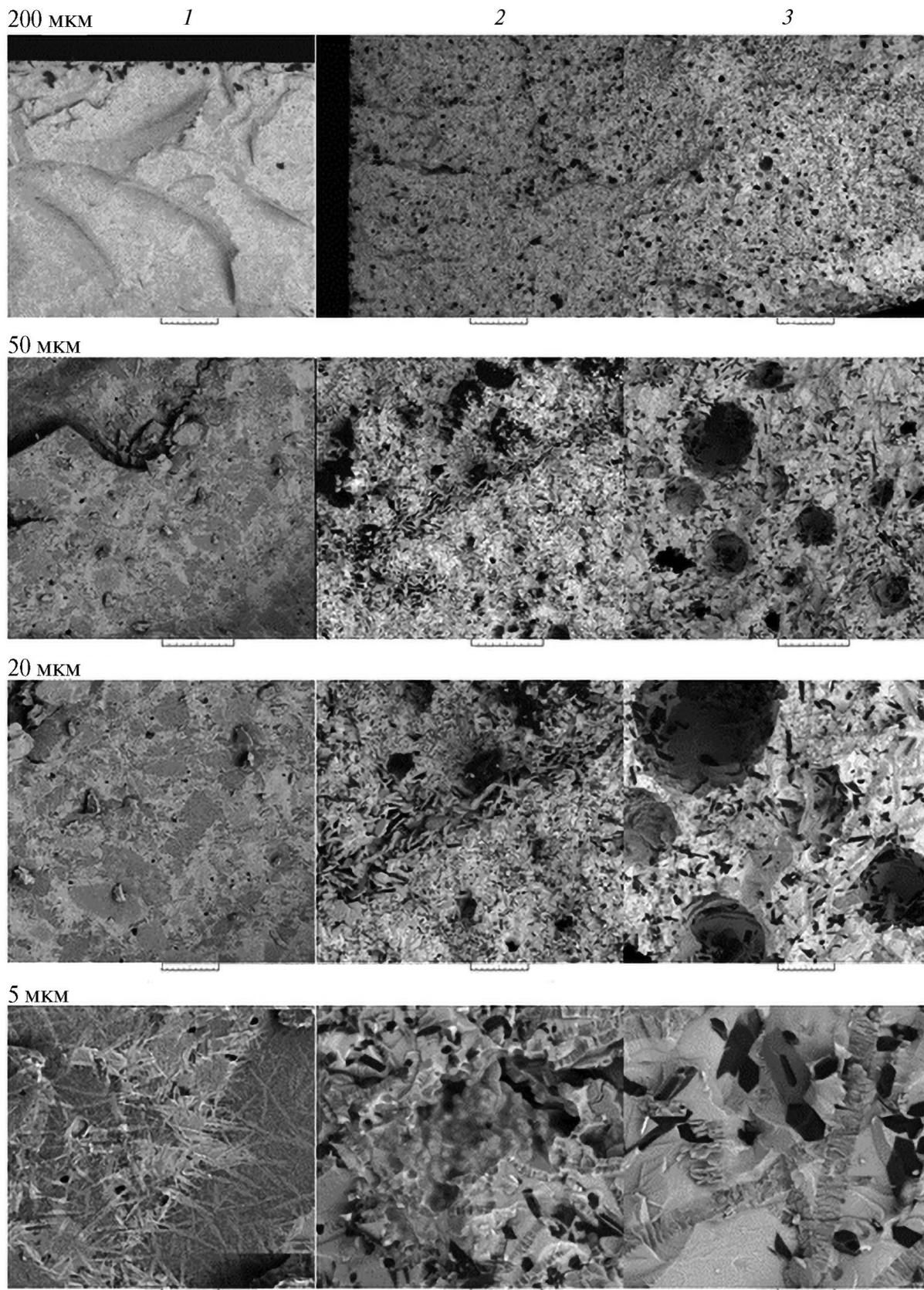


Рис. 7. Микрофотографии образцов стеклокерамики $\text{Er:YAG}/20\text{Bi}_2\text{O}_3-65\text{V}_2\text{O}_5-15\text{BaO}$, полученных при 700 (1), 1100 (2), 1250°C (3).

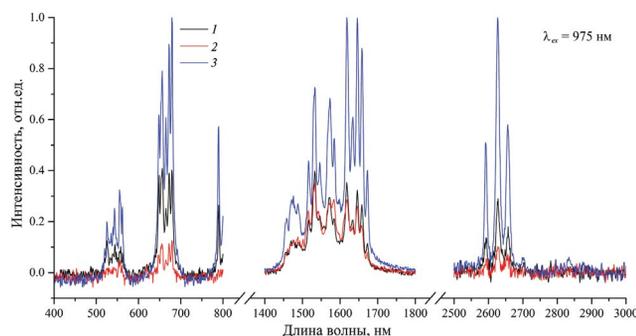


Рис. 8. Спектры люминесценции образцов стеклокерамики Er:YAG/20Bi₂O₃–65B₂O₃–15BaO, полученной методом пропитки при 800 (1), 1100 (2) и 1500°C (3), при возбуждении полупроводниковым лазером на длине волны 975 нм.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Honma T., Maeda K., Nakane S., Shinozaki K. Unique Properties and Potential of Glass-Ceramics // J. Ceram. Soc. Jpn. 2022. V. 130. P. 545–551. <http://doi.org/10.2109/jcersj2.22037>
2. Skiba P.A., Volkov V.P., Predko K.G., Veiko V.P. Laser-Stimulated Local Change of Glass Ceramic Optical Properties // Opt. Eng. 1994. V. 33. P. 3572–3577. <https://doi.org/10.1117/12.179877>
3. Veiko V.P., Kieu Q.K., Nikonorov N.V. Laser Modification of Glass-Ceramics Structure and Properties: a New View to Traditional Material // Proc. SPIE. 2004. V. 5662. P. 119–128. <https://doi.org/10.1117/12.596294>
4. Cava S., Sequinel T., Tebcherani S.M., Michel M.D., Lazaro S.R., Pianaro S.A. Microstructure of Ceramic Particles Infiltrated into Float Glass Surfaces by High Gas Pressure Impregnation // J. Alloys Compd. 2009. V. 484. P. 877–881. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.05.061>
5. Milisavljevic I., Pitcher M.J., Li J., Chenu S., Allix M., Wu Y. Crystallization of Glass Materials Into Transparent Optical Ceramics // Int. Mater. Rev. 2022. V. 68. P. 648–676. <https://doi.org/10.1080/09506608.2022.2107372>
6. Zawada A., Przerada I., Lubas M., Sitarz M., Leśniak M. Application of Statistical Methods in Predicting the Properties of Glass-Ceramic Materials Obtained from Inorganic Solid Waste // Materials. 2021. V. 14. P. 2651. <https://doi.org/10.3390/ma14102651>
7. Naprasnikov D.A., Maltsev V.V., Leonyuk N.I. YAl₃(BO₃)₄⁻ and GdAl₃(BO₃)₄⁻ Based Glass-Ceramic Composites // Inorg. Mater. 2016. V. 52. P. 68–75. <https://doi.org/10.1134/S0020168515120092>
8. Naprasnikov D.A., Maltsev V.V., Leonyuk N.I., Gorbachenya K.N., Kurilchik S.V., Kisel V.E., Kulshov N.V. Micro-Crystallization and Spectroscopic Properties of Er,Yb:RAl-Borates (R=Y,Gd) Obtained

- in RAl₃(BO₃)₄–K₂Mo₃O₁₀–B₂O₃–R₂O₃ and RAl₃(BO₃)₄–B₂O₃ Systems // J. Cryst. Growth. 2017. V. 457. P. 302–306. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2016.04.044>
9. Moncorge R., Merkle L.D., Zandi B. UV-Visible Lasers Based on Rare-Earth Ions // Mater. Res. Soc. Bull. 1999. V. 24. P. 21–26. <https://doi.org/10.1557/S088376940005301X>
10. Allain J.Y., Minerie M., Piognant H. Tunable Green Upconversion Erbium Fibre Laser // Electron. Lett. 1992. V. 28. P. 111–113. <https://doi.org/10.1049/EL:19920068>
11. Mcfarlane R.A. Dual Wavelength Visible Upconversion Laser // Appl. Phys. Lett. 1989. V. 54. P. 2301. <https://doi.org/10.1063/1.101108>
12. Gao G., Wei J., Shen Y., Peng M., Wondraczek L. Heavily Eu₂O₃-Doped Ytria-Aluminoborate Glasses for Red Photoconversion with a High Quantum Yield: Luminescence Quenching and Statistics of Cluster Formation // J. Mater. Chem. C. 2014. V. 2. P. 8678. <https://doi.org/10.1039/C4TC01447B>
13. Бобкова Н.М., Трусова Е.Е., Захаревич Г.Б. Фазообразование, стеклообразование и свойства стекол в системе ВаО–Ві₂О₃–В₂О₃ // Стекло и керамика. 2012. № 11. С. 9–13.
14. Егорышева А.В., Володин В.Д., Скориков В.М. Стеклообразование в системе Ві₂О₃–В₂О₃–ВаО // Неорган. материалы. 2008. Т. 44. № 11. С. 1397–1401.
15. Bobkova N.M. Properties and Structure of Bismuth-Borate Glasses (Review) // Glass Ceram. 2016. V. 72. P. 360–365. <https://doi.org/10.1007/s10717-016-9790-2>
16. Bobkova N.M. Study of the Properties of Bismuth-Borate Systems toward Low-Melting Lead-Free Glasses // Glass Phys. Chem. 2012. V. 38. P. 180–183. <https://doi.org/10.1134/S108765961201004X>
17. Barbier J., Penin N., Denoyer A., Granswic L.M.D. BaBiO₄, a Novel Noncentrosymmetric Borate Oxide // Solid State Sci. 2005. V. 7. P. 1055–1061. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2004.11.031>
18. Levin E.M., McMurdie H.F. The System BaO–B₂O₃ // J. Am. Ceram. Soc. 1949. V. 32. P. 99–105. <https://doi.org/10.1111/J.1151-2916.1949.TB18932.X>
19. Hovhannisyanyan M. Phase Diagram of the Ternary BaO–Bi₂O₃–B₂O₃ System: New Compounds and Glass Ceramic Characterization // Advances in Ferroelectrics/ Ed. Pelaiz-Barranco A. London: IntechOpen, 2012. P. 127–162. <https://doi.org/10.5772/52405>
20. Fischer R.X., Schneider H. Crystal Chemistry of Borates and Borosilicates with Mullite-Type Structures: a Review // Eur. J. Mineral. 2008. V. 20. P. 917–933. <https://doi.org/10.1127/0935-1221/2008/0020-1831>
21. Li Y., Chang R.P.H. Synthesis and Characterization of Aluminum Borate (Al₁₈B₄O₃₃, Al₄B₂O₉) Nanowires

- and Nanotubes // *Mater. Chem. Phys.* 2006. V. 97. P. 23–30.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.06.023>
22. Алексеева Л.С., Нохрин А.В., Орлова А.И., Болдин М.С., Ланцев Е.А., Мурашов А.А., Чувильдеев В.Н., Москвичев А.А. Изучение теплопроводности мелкозернистой композиционной керамики YAG:Nd/SiC для инертных топливных матриц // *Неорган. материалы.* 2023. Т. 59. № 6. С. 689–695.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X23060027>
23. Хайдуков Н.М., Никонов К.С., Бреховских М.Н., Кирикова Н.Ю., Кондратюк В.А., Махов В.Н. Синтез и люминесцентные свойства многокомпонентных гранатов $Y_3MgGa_3SiO_{12}$, $Y_3MgGa_2AlSiO_{12}$ и $Y_3MgGaAl_2SiO_{12}$, легированных ионами Cr^{3+} // *Журн. неорган. химии.* 2023. Т. 68. № 8. С. 1030–1041.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X23600470>
24. Алексеева Л.С., Нохрин А.В., Орлова А.И., Болдин М.С., Воронин А.В., Мурашов А.А., Чувильдеев В.Н. Изучение химической устойчивости керамики на основе оксида $Y_{2.5}Nd_{0.5}Al_5O_{12}$ со структурой граната в различных средах // *Неорган. материалы.* 2023. Т. 59. № 8. С. 942–950.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X23080018>
25. Kutyin A.M., Rostokina E.Ye., Gavrishchuk E.M., Drobotenko V.V., Plekhovich A.D., Yunin P.A. Kinetics and Formation Mechanism of Yttrium Aluminum Garnet from an Amorphous Phase Prepared by the Sol–Gel Method // *Ceram. Int.* 2015. V. 41. P. 10616–10623.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.04.161>
26. Balabanov S.S., Gavrishchuk E.M., Rostokina E.Ye., Plekhovich A.D., Kuryakov V.N., Amaratov S.A., Khamaletdinova N.M., Yavetskiy R.P. Colloid Chemical Properties of Binary Sols as Precursors for YAG Optical Ceramics // *Ceram. Int.* 2016. V. 42. P. 17571–17580.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.08.071>
27. Plekhovich A.D., Kut'in A.M., Rostokina E.E., Komshina M.E., Balueva K.V., Ignatova K.F., Shiryayev V.S. Controlled Crystallization of BaO–B₂O₃–Bi₂O₃ Glass in the Temperature Range of a Supercooled Melt in the Presence of Additional Nucleation Centers // *J. Non-Cryst. Solids.* 2022. V. 588. P. 121629.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2022.121629>
28. Balabanov S.S., Gavrishchuk E.M., Drobotenko V.V., Plekhovich A.D., Rostokina E.E. Effect of the Composition of Starting Yttrium Aluminum Hydroxide Sols on the Properties of Yttrium Aluminum Garnet Powders // *Inorg. Mater.* 2014. V. 50. P. 1030–1034.
<https://doi.org/10.1134/S0020168514100033>
29. Плехович А.Д., Ростокина Е.Е., Кутын А.М., Гавришчук Е.М. Кинетика формирования алюмоиттриевого граната из аморфной фазы гидрозолей разного состава // *Неорган. материалы.* 2022. Т. 58. № 12. С. 1353–1360.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X22120090>
30. Rostokina E.Ye., Plekhovich A.D., Kut'in A.M., Georgiu I.F., Balabanov S.S., Komshina M.E. Kinetic Effects of Substitution Er³⁺ for Y³⁺ in Y_{1-x}Er_x)₃Al₅O₁₂ Garnet // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2021 V. 41. P. 5324–5330.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.03.065>
31. Zhou Y., Xiang H. Al₅BO₉: A Wide Band Gap, Damage-Tolerant, and Thermal Insulating Lightweight Material for High-Temperature Applications // *J. Am. Ceram. Soc.* 2016. V. 99. P. 2742–2751.
<https://doi.org/10.1111/jace.14261>
32. Liu L., Yang Y., Dong X., Lei C., Han S., Pan S. Ba₂B₆O₁₁, a Member of the BaO–B₂O₃ Family, Featuring a Layer Framework // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2015. P. 3328–3335.
<https://doi.org/10.1002/EJIC.201500399>
33. Decterov S.A., Swamy V., Jung I.-H. Thermodynamic Modeling of the B₂O₃–SiO₂ and B₂O₃–Al₂O₃ Systems // *Int. J. Mater. Res.* 2007. V. 98. P. 987–994.
<https://doi.org/10.3139/146.101555>