Научная статья УДК 544.032.6 DOI 10.18101/2306-2363-2024-4-15-23

# Сравнительная оценка оптической нелинейности представителей семейства шортитоподобных двойных боратов Na<sub>3</sub>*RE*<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (*RE* = La, Pr, Nd, Sm, Eu)

## © Ковтунец Евгений Викторович

научный сотрудник, Байкальский институт природопользования Сибирского отделения РАН Россия, 670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6 kovtunets@binm.ru

## © Субанаков Алексей Карпович

кандидат химических наук, старший научный сотрудник, Байкальский институт природопользования Сибирского отделения РАН Россия, 670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6 subanakov@binm.ru

#### © Спиридонова Татьяна Сергеевна

кандидат химических наук, старший научный сотрудник, Байкальский институт природопользования Сибирского отделения РАН Россия, 670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6 spiridonova@binm.ru

# © Стефанович Сергей Юрьевич

доктор физико-математических наук, профессор, Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова Россия, 119991, г. Москва, Ленинские горы, 1 s stefanovich@mail.ru

Аннотация. По керамической технологии получены двойные бораты состава  $Na_3RE_2(BO_3)_3$  (RE = La, Pr, Nd, Sm, Eu).  $Na_3Pr_2(BO_3)_3$  и  $Na_3Eu_2(BO_3)_3$  синтезированы впервые. Соединения кристаллизуются в структурном типе шортита с пр. гр. *Amm2*, параметры их элементарных ячеек уточнены методом Ле-Бейля. С использованием порошковой методики Курца — Перри проведена оценка оптической нелинейности этих фаз. Значения интенсивности генерации второй гармоники в порошках исследованных боратов по отношению к  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> находятся в диапазоне от 7 до 10 и увеличиваются с ростом ионного радиуса лантаноида.

Ключевые слова: двойные бораты, РЗЭ, синтез, ГВГ, нелинейно-оптические свойства.

### Благодарности

Работа выполнена в рамках государственного задания БИП СО РАН (проект № 0273-2021-0008). Исследования методами порошковой рентгеновской дифракции проводились с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием БИП СО РАН.

#### Для цитирования

Сравнительная оценка оптической нелинейности представителей семейства шортитоподобных двойных боратов  $Na_3RE_2(BO_3)_3$  (*RE* = La, Pr, Nd, Sm, Eu) / E. B. Ковтунец, А. К. Субанаков, Т. С. Спиридонова, С. Ю. Стефанович // Вестник Бурятского государственного университета. Химия. Физика. 2024. Вып. 4. С. 15–23.

## Введение

Обладающие нецентросимметричной (нцс) структурой бораты РЗЭ вызывают постоянный интерес специалистов по лазерному материаловедению. На основе нцс-материалов, сочетающих лазерную активность в ИК диапазоне за счет стимулированного излучения люминесцентных ионов (Nd<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> и др.) с оптической нелинейностью второго порядка и генерацией второй гармоники, можно создать миниатюрные лазеры видимого диапазона [1]. Острая потребность в подобных источниках света обусловливает большое количество исследований, посвященных изучению нелинейно-оптических свойств новых РЗЭ-соединений нецентросимметричного строения [2–5]. У многих боратных соединений уже обнаружена высокая ГВГ-активность в сочетании с высоким порогом лазерного повреждения и широкой областью прозрачности. В случае кристаллизации в фазах нецентросимметричного строения они заслуживают самого пристального внимания для разработки нелинейно-оптических преобразователей и лазерных сред [6].

Двойные бораты щелочных и редкоземельных металлов с нецентросимметричной структурой минерала шортита  $Na_2Ca_2(CO_3)_3$  представляют интерес в качестве лазерных матриц с самоудвоением частоты излучения (так называемых SFDкристаллов). Ранее сообщалось о существовании шортитоподобных двойных боратов состава  $Na_3RE_2(BO_3)_3$ , где RE = La, Nd, Sm, Gd [7–11]. Для двух соединений из этого ряда  $Na_3La_2(BO_3)_3$  и  $Na_3Gd_2(BO_3)_3$  значения интенсивности генерации второй гармоники на порошках составили около 2 [12] и 1.3 [8] соответственно.

Рентгеноструктурное исследование монокристалла  $Na_3La_2(BO_3)_3$  показало, что соединение кристаллизуется в ромбической сингонии в структурном типе шортита с пространственной группой *Amm2* [7]. Структуру этого соединения (рис. 1a) можно представить в виде бесконечных цепей, расположенных вдоль кристаллографического направления *c* и соединяющихся друг с другом за счет общих кислородных вершин (рис. 16). Цепи состоят из полиэдров LaO<sub>9</sub>, скрепленных посредством общей грани. Изолированные BO<sub>3</sub>-треугольники дополнительно усиливают соединение цепей между собой. Атомы натрия занимают пустоты (рис. 1).



Рис. 1. Структура Na<sub>3</sub>La<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, построенная с использованием данных, приведенных в [7]: *а* — общий вид; *б* — проекция на плоскость *bc* 

В статье представлены результаты твердофазного синтеза представителей семейства Na<sub>3</sub> $RE_2(BO_3)_3$  (RE = La, Pr, Nd, Sm, Eu), из которых два соединения Na<sub>3</sub> $Pr_2(BO_3)_3$  и Na<sub>3</sub> $Eu_2(BO_3)_3$  получены впервые. Уточнены метрики их кристаллических ячеек и проведена сравнительная оценка оптической нелинейности порошковых образцов с помощью методики Курца — Перри [13].

# Экспериментальная часть

*Твердофазный синтез.* Поликристаллические образцы Na<sub>3</sub>*RE*<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (*RE* = La, Pr, Nd, Sm, Eu) приготовлены по керамической технологии. В качестве исходных веществ использовались оксиды соответствующих лантаноидов *RE*<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (*RE* = La, Nd, Sm, Eu), карбонат натрия и борная кислота (все квалификации «хч»). Для обезвоживания карбонат натрия и оксиды P3Э предварительно отжигали при 200 °C в течение 24 часов. Для получения Na<sub>3</sub>Pr<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> использовался кристаллогидрат Pr<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·8H<sub>2</sub>O («хч»).

Синтез осуществляли путем ступенчатого отжига смеси реагентов, взятых в стехиометрических количествах согласно реакции:

 $\mathbf{3}\mathrm{Na_2CO_3} + \mathbf{2}RE_2\mathrm{O_3} + \mathbf{6}\mathrm{H_3BO_3} \rightarrow \mathbf{2}\mathrm{Na_3}RE_2(\mathrm{BO_3})_3 + \mathbf{9}\mathrm{H_2O} + \mathbf{3}\mathrm{CO_2\uparrow}.$ 

Реакционные смеси тщательно перетирали в агатовой ступке, переносили в алундовые тигли и ступенчато нагревали до 300 и 600 °C со скоростью 10 °C/мин и выдержкой 5 часов при этих температурах. Затем образцы повторно измельчали и продолжали отжиг при 750–800 °C в течение 50 часов с многократной промежуточной гомогенизацией.

Рентгенофазовый анализ. Однофазность синтезированных образцов устанавливалась рентгенографически с помощью данных, полученных на дифрактометре D8 ADVANCE Bruker (детектор VANTEC, Cu $K_a$ -излучение,  $\lambda = 1.5418$  Å, геометрия отражения, вторичный монохроматор). Уточнение параметров элементарных ячеек методом Ле-Бейля проводилось в программе TOPAS 4.2 [14].

Описание установки и методики оценки нелинейно-оптических свойств. Нелинейно-оптическая активность двойных боратов оценивалась по относительной интенсивности генерации второй гармоники (ГВГ) в исследуемом материале в виде мелкодисперсного порошка (с размером кристаллитов ~ 5 µm) [13], размещаемого в одном канале оптической установки (рис. 2), и эталона ( $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>), размещаемого в другом идентичном канале оптической установки, с использованием схемы «на отражение» [5].

В каждом канале сигнал ГВГ возбуждался излучением 1064 нм импульсного Nd:YAG-лазера Minilite-1, работающего в режиме модуляции добротности с частотой повторения 10 Гц. Длительность лазерного импульса составляла 3 нс, мощность падающего на препарат излучения подбиралась с помощью аттенюатора ниже значения порога оптического повреждения вещества и не превышала 0.1 MBT/cм<sup>2</sup>. Генерируемый в образцах зеленый свет второй гармоники на длине волны 532 нм собирали с помощью широкоапертурной линзы с обратной стороны образца, пропускали через систему светофильтров и регистрировали фотоумножителем ФЭУ-77, интенсивность сигнала ГВГ измерялась синхронным интегратором. Полученный от исследуемого образца сигнал калибровался по отношению к сигналу от эталонного порошка  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> с той же дисперсностью (5 µm), что и исследуемые препараты. По относительной величине Q =  $I_{2\omega}/I_{2\omega}(\alpha$ -SiO<sub>2</sub>) количественно определяли ГВГ-активность порошка при комнатной температуре.

# ВЕСТНИК БУРЯТСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА. ХИМИЯ. ФИЗИКА



вывод сигнала **Рис. 2.** Блок-схема одноканальной лазерной установки для исследования порошков методом ГВГ

Использованный методический подход и экспериментальная установка полностью соответствуют классическому подходу Курца и Перри [15–16], за исключением примененной нами схемы регистрации сигнала «на отражение». Преимуществом нашей схемы регистрации перед схемой Курца и Перри «на просвет» является отсутствие необходимости контролировать потери интенсивности ГВГ за счет рассеивания излучения при его прохождении через полупрозначный порошкообразный образец. В нашем подходе образец считался полубесконечным и полностью поглощающим проходящее излучение, а регистрируемый отраженный сигнал, в силу одинаковой дисперсности образца и эталона, определялся одинаковой глубиной работающего слоя вещества. При этом умеренное оптическое поглощение самого вещества на длине волны излучения лазера ( $\lambda_{0}$ ) и его второй гармоники ( $\lambda_{2\omega}$ ) можно учесть путем введения соответствующих коэффициентов в виде  $\exp(-\alpha_{\omega}L)$  и  $\exp(-\alpha_{2\omega}L)$ , где  $\alpha_{\omega}$  и  $\alpha_{2\omega}$  — поглощение в данной части спектра, а *L* — толщина кристаллита в порошке. Для минимизации влияния оптического поглощения используются тщательно перетертые кристаллические порошки, для которых L составляет около 5 µm. Это позволяет получить приемлемую ошибку в определении интенсивности (10-20%) даже при коэффициентах поглощения  $\alpha \sim 10-20$  cm<sup>-1</sup>, характерных для полупрозрачных или слабоокрашенных веществ. Одновременно малый размер кристаллита исключает эффекты, связанные с влиянием на ГВГ эффекта фазового синхронизма [13], проявляющегося при *L* более 10–20 µm.

## Результаты и обсуждение

Уточнение параметров элементарных ячеек  $Na_3RE_2(BO_3)_3$  (*RE* = La, Pr, Nd, Sm, Eu).

Все наблюдаемые рефлексы на рентгенограммах Na<sub>3</sub>*RE*<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (*RE* = La, Pr, Nd, Sm, Eu) были проиндексированы в ромбической ячейке (пр. гр. *Amm*2). При уточнении методом Ле-Бейля [17] в качестве стартовых данных принимались параметры Na<sub>3</sub>La<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> [7]. Для описания формы рефлексов использовалась функция Пирсона VII. В процессе уточнения вводились поправки на текстурирование всех изученных образцов в кристаллографическом направлении *0* 2 *0* в рамках модели сферических гармоник [18]. Наибольшее текстурирование наблюдалось в случае образца Na<sub>3</sub>Pr<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (рис. 3б). Уточнение было стабильным и давало приемлемые *R*-факторы, результаты представлены в табл. 1, расчетная и экспериментальная рентгенограммы с разностной кривой показаны на рис. 3. Необходимо отметить хорошее согласие полученных результатов с ранее опубликованными данными [7; 9; 11], параметры и, соответственно, объемы элементар-

Е. В. Ковтунец, А. К. Субанаков, Т. С. Спиридонова, С. Ю. Стефанович. Сравнительная оценка оптической нелинейности представителей семейства шортитоподобных двойных...



ных ячеек  $Na_3RE_2(BO_3)_3$  (RE = La, Pr, Nd, Sm, Eu) закономерно уменьшаются по ряду РЗЭ (таблица 1).

Таблица 1

Na<sub>3</sub>Pr<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

40

40

60

60

Na<sub>3</sub>Sm<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>



RE	La	Pr	Nd	Sm	Eu
$R_{ion}$ Å, KH = 9 [19]	1.216	1.179	1.163	1.132	1.12
Сингония, пр. гр.	Ромбическая, Атт2				
<i>a</i> , Å	5.1523(1)	5.1303(1)	5.1205(1)	5.1041(1)	5.0954(1)
<i>b</i> , Å	11.3287(2)	11.2120(2)	11.1730(2)	11.0967(2)	11.0627(3)
<i>c</i> , Å	7.3037(1)	7.1521(1)	7.0967(1)	7.0023(2)	6.9707(2)
$V, Å^3$	426.31(1)	411.40(1)	406.01(1)	396.60(2)	392.93(2)
2 <i>θ</i> -интервал, °	5-60	5-60	5-60	5-60	5-60
$R_{wp}, \%$	5.996	8.293	4.797	3.456	3.158
$R_p, \%$	4.517	6.241	3.835	2.754	2.509
$R_{exp}, \%$	4.216	3.195	3.527	2.975	2.753
$\chi^2$	1.422	2.596	1.360	1.162	1.147
$R_B, \%$	0.539	0.548	0.505	0.403	0.159

*Нелинейно-оптические свойства.* В таблице 2 приведены значения относительной интенсивности ГВГ для тщательно измельченных порошковых фракций (около 5 µm) представителей шортитоподобных двойных боратов Na<sub>3</sub>*RE*<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (*RE* = La, Pr, Nd, Sm, Eu) по отношению к  $\alpha$ -кварцу.

Таблица 2

Интенсивность эффекта ГВГ ( $I_{2\omega}/I_{2\omega}(\alpha$ -SiO<sub>2</sub>)) (± 10%) в мелкодисперсных фракциях порошков Na<sub>3</sub> $RE_2$ (BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (RE = La, Pr, Nd, Sm, Eu)

Соединение	Цвет	$I_{2\omega}/I_{2\omega}(\alpha-\mathrm{SiO}_2)$	
$Na_3La_2(BO_3)_3$	Белый	10	
$Na_3Pr_2(BO_3)_3$	Светло-зеленый	2.5	
Na <sub>3</sub> Nd <sub>2</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Светло-голубой	8.5	
Na <sub>3</sub> Sm <sub>2</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Бесцветный	7	
$Na_3Eu_2(BO_3)_3$	Бесцветный	7	

Двойные бораты со структурой шортита имеют близкие значения нелинейной оптической восприимчивости, за исключением Na<sub>3</sub>Pr<sub>2</sub>B<sub>3</sub>O<sub>9</sub>, более слабый эффект ГВГ для которого обусловлен пониженной прозрачностью вещества на длине волны второй гармоники в зеленой части спектра. Принимая во внимание то, что для порошков размером частиц 5-10 мкм интенсивность сигнала ГВГ для порошка KDP примерно в 4 раза выше, чем для  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>, можно сравнить полученные литературными данными. результаты с Так, сигнал ГВГ нами  $I_{2\omega}(\text{Na}_3\text{La}_2(\text{BO}_3)_3)/I_{2\omega}(\text{KDP})$  $\sim$ 8  $I_{2\omega}(Na_3La_2(BO_3)_3)/I_{2\omega}(\alpha-SiO_2)$ [12] И  $I_{2\omega}(Na_3Gd_2(BO_3)_3)/I_{2\omega}(KDP) \sim 5 I_{2\omega}(Na_3Gd_2(BO_3)_3)/I_{2\omega}(\alpha-SiO_2)$  [8]. Полученные нами данные для соединения с лантаном больше на 2 единицы. Учитывая близкие ионные радиусы гадолиния ( $R_{ion} = 1.107$ , КЧ = 9) [19] и европия ( $R_{ion} = 1.12$ , КЧ = 9) [19], можно ожидать близкие значения сигнала ГВГ, тогда значения для Na<sub>3</sub>Eu<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (табл. 2) также на две единицы больше, чем у Na<sub>3</sub>Gd<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> [8]. Таким образом, наблюдаемое расхождение в две единицы, можно принять за систематическую ошибку, которая подтверждает правильность принятого нами допущения, что  $I_{2\omega}(\text{KDP}))/I_{2\omega}(\alpha\text{-SiO}_2) \sim 4$ .

Если, как обычно, исходить из представлений о подавляющем вкладе в оптическую нелинейность боратов именно от химических связей В–О, то заметную по данным таблицы 2 тенденцию на увеличение значений  $I_{2\omega}/I_{2\omega}(SiO_2)$  можно логично связать с возрастанием ковалентности химических связей В–О по мере их удлинения вместе с параметрами элементарной ячейки в ряду однотипных соединений. Полученные данные указывают на перспективность дальнейших исследований двойных боратов со структурой шортита Na<sub>3</sub>*RE*<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (*RE* = La, Pr, Nd, Sm, Eu) в качестве матрицы для разработки нелинейно-оптических преобразователей.

### Заключение

Двойные бораты состава Na<sub>3</sub>*RE*<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (*RE* = La, Pr, Nd, Sm, Eu) получены по керамической технологии, Na<sub>3</sub>Pr<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> и Na<sub>3</sub>Eu<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> синтезированы впервые. Кристаллографические характеристики этих фаз уточнены методом Ле-Бейля с использованием в качестве стартовых значений Na<sub>3</sub>La<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> [7]. Соединения кристаллизуются в нецентросимметричной пр. гр. *Amm*2 и принадлежат к структурному типу шортита. Изучены их нелинейно-оптические свойства и показано,

что ГВГ активность возрастает с увеличением ионного радиуса лантаноида. Полученные значения сигналов ГВГ указывают на перспективность дальнейших исследований шортитоподобных двойных боратов состава Na<sub>3</sub>*RE*<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> как потенциальных матриц нелинейно-оптических преобразователей.

## Литература

1. Brenier A., Jaque D., Majchrowski A. Bi-functional laser and non-linear optical crystals. *Optical Materials*. 2006; 28(4): 310-323. URL: https://doi.org/10.1016/j.optmat.2005.01.015.

2. Miriding M., Zhang M., Yang Z., and Pan S. Targeting the next generation of deepultraviolet nonlinear. Optical materials: expanding from borates to borate fluorides to fluorooxoborates. *Acc. Chem. Res.* 2019; 52(3): 791–801. URL: https://doi.org/10.1021/ acs.accounts.8b00649.

3. Xie Z., Mutailipu M., He G. at all. A series of rare-earth borates  $K_7MRE_2B_{15}O_{30}$  (M = Zn, Cd, Pb; RE = Sc, Y, Gd, Lu) with large second harmonic generation responses. *Chemistry of materials*. 2018; 30(7): 2414-2423. URL: https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b00491.

4. Kuz'min N. N., Boldyrev K. N., Leonyuk N. I. at all. Luminescence and nonlinear optical properties of borates LnGa<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (Ln = Nd, Sm, Tb, Er, Dy, or Ho). *Opt. Spectrosc.* 2019; 127: 107–112. URL: https://doi.org/10.1134/S0030400X19070154.

5. Beskorovaynaya D. A., Deyneko D. V., Baryshnikova O. V. at all. Optical non-linearity tuning in  $Ca_{8-x}Pb_xMBi(VO_4)_7$  whitlockite-type systems. *Journal of Alloys and Compounds*. 2016; 672: 1–8. URL: https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.02.218.

6. Mutailipu M., Poeppelmeier K., and Pan S., Borates: a rich source for optical materials. *Chemical Reviews*. 2021; 121(3): 1130–1202. URL: https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00796

7. Zhang G., Li Y., Fu P. at all. Crystal structure of sodium lanthanum borate Na<sub>3</sub>La<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. *Journal of synthetic crystals*. 2004; 33 (4): 490–495. URL: http://rgjtxb. jtxb.cn/EN/Y2004/V33/I4/490

8. Zhao S., Zhang G., Zhang X. at all. Growth and optical properties of Na<sub>3</sub>Gd<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> crystal. *Opt Mater*. 2012; 34(8): 1464–1467. URL: https://doi.org/10.1016/j.optmat.2012.03.002.

9. Zhang G., Wu Y., Fu P. at all. A new sodium samarium borate Na<sub>3</sub>Sm<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. *J Phys Chem Solids*. 2002; 63(1): 145–146. URL: https://doi.org/10.1016/S0022-3697(01)00090-7

10. Mascetti J., Fouassier C., Hagenmuller P. Concentration quenching of the Nd<sup>3+</sup> emission in alkali rare earth borates. *Journal of Solid State Chemistry*. 1983; 50 (2): 204-212. URL: https://doi.org/10.1016/0022-4596(83)90189-5

11. Kuznetsov A. B., Jamous A. Y., Svetlichnyi V. A., K. A. Kokh. Phase relations between Na<sub>3</sub>Nd(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Na<sub>3</sub>Nd<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, NdBO<sub>3</sub> and their luminescence properties. *J Struct Chem.* 2024; 65: 1736–1747. URL: https://doi.org/10.1134/S0022476624090051

12. Zhang G., Wu Y., Fu P. at all. A new nonlinear optical borate crystal Na<sub>3</sub>La<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. *Chemistry Letters*. 2001; 30(5): 456–457. URL: https://doi.org/10.1246/ cl.2001.456

13. Kurtz S. K., Perry T. T. A powder technique for the evaluation of nonlinear optical materials. *J. Appl. Phys.* 1986; 39: 3798–3813. URL: https://doi.org/10.1063/1.1656857

14. Coelho A. A. TOPAS and TOPAS-Academic: an optimization program integrating computer algebra and crystallographic objects written in C++. *Journal of Applied Crystallography*. 2018; 51: 210–218. URL: https://doi.org/10.1107/S1600576718000183

15. Dekker P., Dawes J. M., Piper J. A. at all. 1.1 W CW self-frequency-doubled diodepumped Yb:YAl<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> laser. *Opt Commun.* 2001; 195(5–6): 431–436. URL: https://doi.org/10.1016/S0030-4018(01)01347-5

16. Ilas S., Loiseau P., Aka G., Taira T. 240 kW peak power at 266 nm in nonlinear  $YAl_3(BO_3)_4$  single crystal. *Optics Express.* 2014; 22(24); 30325–30332. URL: https://doi.org/10.1364/OE.22.030325

17. Le Bail A., Jouanneaux A. A Qualitative account for anisotropic broadening in wholepowder-diffraction-pattern fitting by second-rank tensors. *J. Appl. Cryst.* 1997; 30: 265–271. URL: https://doi.org/10.1107/S0021889896011922

18. Järvinen M. Application of symmetrized harmonics expansion to correction of the preferred orientation effect. *Journal of Applied Crystallography*. 1993; 26(4): 525–531. URL: https://doi.org/10.1107/S0021889893001219

19. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica*. 1976; 32: 751–767. URL: https://doi.org/10.1107/S0567739476001551.

Статья поступила в редакцию 20.11.2024; одобрена после рецензирования 03.12.2024; принята к публикации 12.12.2024.

Comparative Assessment of Optical Nonlinearity of Members of the Family of Shortite-Type Double Borates  $Na_3RE_2(BO_3)_3$  (RE = La, Pr, Nd, Sm, Eu)

Evgeny V. Kovtunets Researcher, Baikal Institute of Nature Management SB RAS 6 Sakhyanovoy St., Ulan-Ude 670047, Russia kovtunets@binm.ru

Aleksey K. Subankov Cand. Sci. (Chemistry), Senior Researcher, Baikal Institute of Nature Management SB RAS 6 Sakhyanovoy St., Ulan-Ude 670047, Russia subanakov@binm.ru

*Tatyana S. Spiridonova* Cand. Sci. (Chemistry), Senior Researcher, Baikal Institute of Nature Management SB RAS 6 Sakhyanovoy St., Ulan-Ude 670047, Russia spiridonova@binm.ru

Sergey Yu. Stefanovich Dr. Sci. (Phys. and Math.), Prof., Lomonosov Moscow State University 1 Leninskie Gory, Moscow 119991, Russia s\_stefanovich@mail.ru

Abstract. We obtained double borates of the composition Na<sub>3</sub>*RE*<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (*RE* = La, Pr, Nd, Sm, Eu) using ceramic technology. Na<sub>3</sub>Pr<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> and Na<sub>3</sub>Eu<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> have been synthesized for the first time. The unit cell parameters were refined using the Le Bail method, the obtained compounds crystallize in the space group *Amm2* and are classified as shortite-type double borates. We have estimated he optical nonlinearity of the obtained double borates using the Kurtz-Perry powder method. The second harmonic generation intensity values in shortite-type borate powders relative to  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> range from 7 to 10 and increase with the lanthanide ionic radius.

*Keywords:* double borates, rare earth elements, synthesis, second-harmonic generation, nonlinear optical properties.

## Acknowledgements

The research was carried out within the framework of the state assignment of Baikal Institute of Nature Management SB RAS No 0273-2021-0008.

The X-ray powder diffraction measurements were performed using the resources of the Research Equipment Sharing Center of Baikal Institute of Nature Management SB RAS.

## For citation

Kovtunets E. V., Subankov A. K., Spiridonova T. S., Stefanovich S. Yu. Comparative Assessment of Optical Nonlinearity of Members of the Family of Shortite-Type Double Borates  $Na_3RE_2(BO_3)_3$  (RE = La, Pr, Nd, Sm, Eu). Bulletin of Buryat State University. Chemistry. Physics. 2024; 4: 15–23 (In Russ.).

The article was submitted 20.11.2024; approved after reviewing 03.12.2024; accepted for publication 12.12.2024.