

УДК 548.73

ФИЗИКА

А. Г. Петросян, Г. О. Ширинян, А. С. Кузаний

Новые данные по фазообразованию в системе $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{—Al}_2\text{O}_3$

(Представлено чл.-корр. АН Армянской ССР М. Л. Тер-Микаеляном 20/II 1980)

1. Исследование условий образования в проблеме роста неорганических материалов относится к задачам, имеющим важный практический аспект. Настоящая работа продолжает наши исследования (¹⁻⁵) соединений, образующихся в системе $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{—Al}_2\text{O}_3$. Изучение образцов, полученных охлаждением расплавов, соответствующих по композиции $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Al}_2\text{O}_3$ и $3\text{Lu}_2\text{O}_3:5\text{Al}_2\text{O}_3$ обнаружило зависимость их структурного состава от условий затвердевания. При охлаждении расплава $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Al}_2\text{O}_3$ в ряде случаев образуется ортоалюминат лютеция LuAlO_3 со структурой перовскита, в других — гранат $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ плюс окись лютеция. Расплавы с составом $3\text{Lu}_2\text{O}_3:5\text{Al}_2\text{O}_3$ образуют при затвердевании гранат $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ либо двухфазную смесь $\text{LuAlO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. Краткому изложению результатов исследований, устанавливающих условия образования кристаллических фаз в системе $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{—Al}_2\text{O}_3$, и посвящено настоящее сообщение. Для сравнения аналогичные данные приведены для соединений, принадлежащих системе $\text{Y}_2\text{O}_3\text{—Al}_2\text{O}_3$.

2. В качестве исходных компонент для приготовления расплавов использовали окись лютеция (ЛюО—1), окись иттрия (ИтО—МГР) и кристаллический сапфир (99,999%), которые смешивали в стехиометрических количествах, соответствующих известным кристаллическим соединениям в системах $\text{Y}_2\text{O}_3\text{—Al}_2\text{O}_3$ (⁶) и $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Al}_2\text{O}_3$ (⁷⁻⁹), и помещали в молибденовые тигли. Опыты проводили в атмосфере $\text{N}_2(\text{Ar})/20$ об.% H_2 на аппаратуре, близкой к описанной в (⁹). Тигли устанавливали в позиции А—изотермическое поле и В—поле температурного градиента (рис. 1, а). Геометрия тиглей (рис. 1, б) позволяла создавать различную степень отвода тепла от дна тиглей, а также проводить охлаждение расплава в контакте с затравочным кристаллом. Снижение температуры, после полного плавления вещества и двухчасовой выдержки при несколько более высокой температуре, проводили при визуальном наблюдении за процессом затвердевания; температуры плавления, выдержки и затвердевания измеряли оптическим пирометром, сфокусированным на поверхность расплава. •

Структурный состав образцов определяли рентгеновскими методами на аппаратуре ДРФ-2.0 и УРС-60 при 300°K.

3. При изучении структурного состава образцов, полученных охлаждением ($4,3^{\circ}\text{C}/\text{мин}$) расплавов, соответствующих по композиции $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Al}_2\text{O}_3$ (1:1), было обнаружено, что кристаллическая фаза ортоалюмината лютеция LuAlO_3 со структурой перовскита образуется при спонтанном затвердевании либо медленной кристаллизации переохлажденных расплавов (рис. 2, а). В отсутствие переохлаждения продуктами затвердевания расплава являются лютеций-алюминиевый гранат и окись лютеция (рис. 2; таблица). Аналогичные опыты с расплавами $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Al}_2\text{O}_3$ этого явления не обнаружили. В последнем случае независимо от условий затвердевания образуется кристаллическая фаза ортоалюмината иттрия — YAlO_3 . То же самое, по-видимому, относится и к другим редкоземельным ортоалюминатам, поскольку о получении этих кристаллов из переохлажденных расплавов сведений нет.

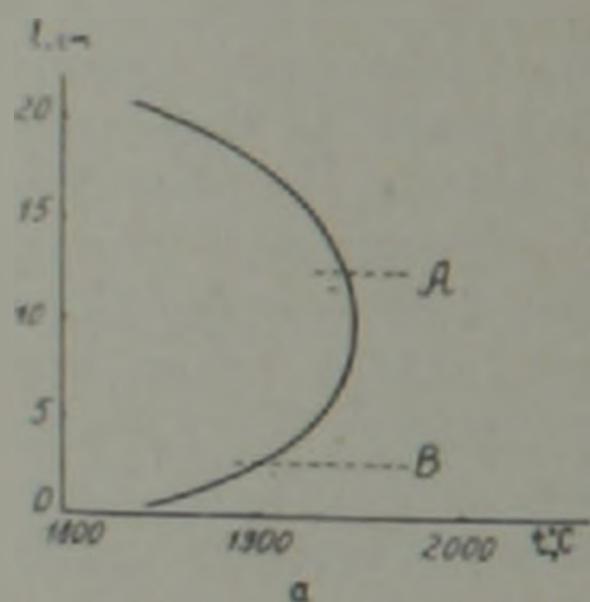


Рис. 1. Распределение температуры (нескорректированные показания пирометра) (а), геометрия тиглей (б)

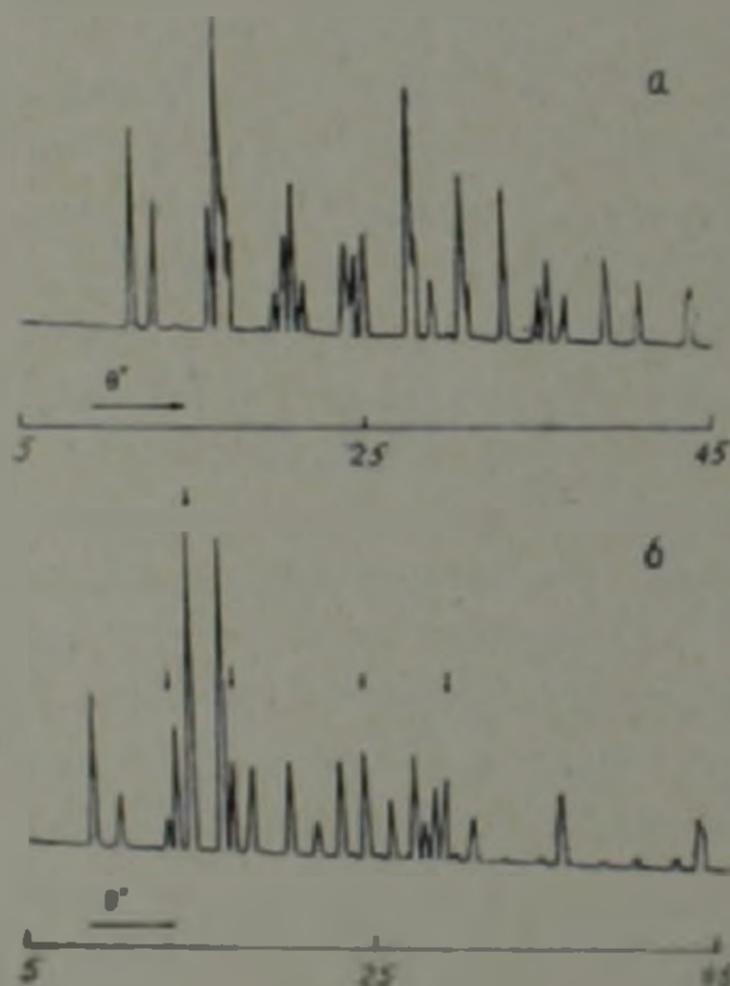


Рис. 2. Дифракционные рентгеновские картины от порошковых образцов, полученных затвердеванием расплавов $\text{Lu}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$: а — при переохлаждениях $40-100^{\circ}\text{C}$ (LuAlO_3); б — в отсутствие переохлаждения ($\text{Lu}_2\text{Al}_2\text{O}_{11}+\text{Lu}_2\text{O}_3$). Стрелками отмечены линии, соответствующие окиси лютеция

Расплавы с составом $3\text{Lu}_2\text{O}_3:5\text{Al}_2\text{O}_3$ в изотермическом поле переохлаждаются до температур на $200-240^{\circ}\text{C}$ ниже температуры плавления и при спонтанном затвердевании образуют двухфазную смесь $\text{LuAlO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ по аналогии с расплавами $3\text{Y}_2\text{O}_3:5\text{Al}_2\text{O}_3$, образующими в идентичных условиях $\text{YAlO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (^{10,11}). При охлаждении расплавов $3\text{Lu}_2\text{O}_3:5\text{Al}_2\text{O}_3$ и $3\text{Y}_2\text{O}_3:5\text{Al}_2\text{O}_3$ в поле температурного градиента с отводом тепла через дно тиглей образуется кристаллическая фаза граната (рис. 3).

Расплавы с составом $2\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Al}_2\text{O}_3$ независимо от условий затвердевания образуют при охлаждении моноклинную фазу. Однофазные порошки LuAlO_3 и $\text{Lu}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ при температурах порядка 1600°C в течение двух часов полностью распадаются на лутеций-алюминиевый гранат и окись лутеция.

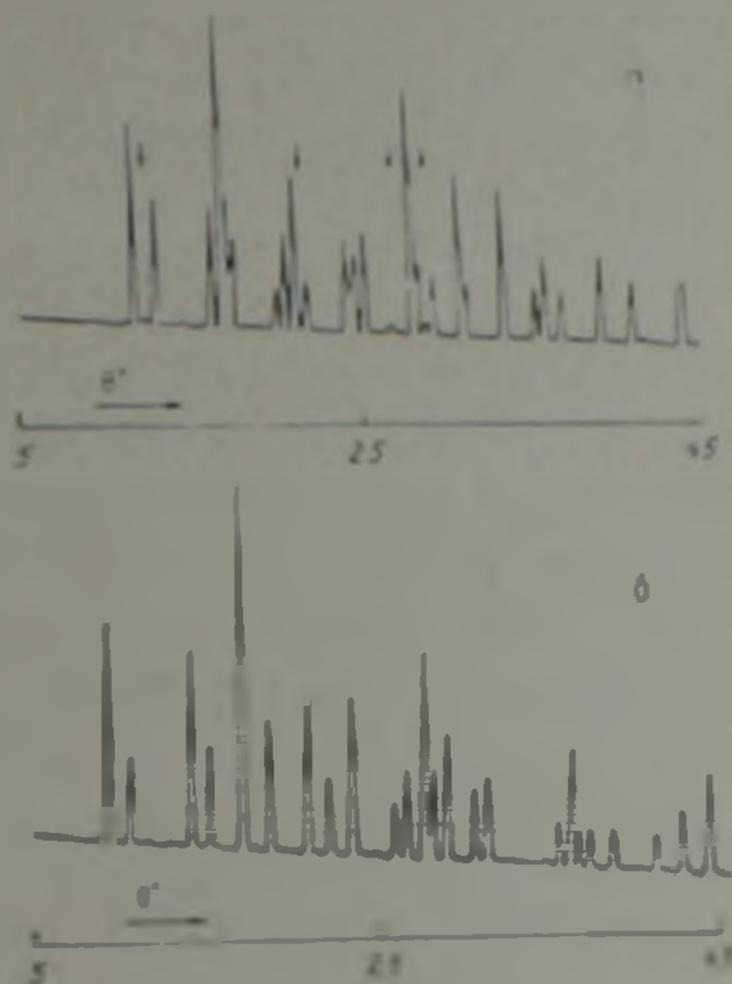


Рис. 3 Диффракционные рентгеновские картины от порошковых образцов, полученных затвердеванием расплавов $3\text{Lu}_2\text{O}_3:5\text{Al}_2\text{O}_3$: а—при переохлаждениях $200-240^\circ\text{C}$ ($\text{LuAlO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$); б—в отсутствие переохлаждения ($\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{13}$). Стрелками отмечены линии, соответствующие окиси алюминия

Условия затвердевания и структурный состав материалов

Состав расплава	Позиция	Степень переохлаждения, $^\circ\text{C}$	Структурный состав при 300°K
$\text{Lu}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$	A	40-100	LuAlO_3
	B	~25	LuAlO_3
	B	~0	$\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{13} + \text{Lu}_2\text{O}_3$
$3\text{Lu}_2\text{O}_3 + 5\text{Al}_2\text{O}_3$	A	200-240	$\text{LuAlO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$
	B	~0	$\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{13}$
$2\text{Lu}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$	A	~30	$\text{Lu}_4\text{Al}_2\text{O}_9$
	B	~0	$\text{Lu}_4\text{Al}_2\text{O}_9$
$\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$	A	30-80	YAlO_3
	B	~0	YAlO_3
$3\text{Y}_2\text{O}_3 + 5\text{Al}_2\text{O}_3$	A	~230	$\text{YAlO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$
	B	~0	$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{13}$
$2\text{Y}_2\text{O}_3 + 5\text{Al}_2\text{O}_3$	A	~30	$\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$
	B	~0	$\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$

Особые условия, необходимые для образования ортоалюмината лютеция из расплава, и его неустойчивость при высоких температурах следует отнести к сравнительно малому ионному радиусу лютеция—0,97 Å, для которого более приемлема восьмерная кислородная координация по структурному типу граната. Образование структуры перовскита с двенадцатикратным кислородным окружением при затвердевании переохлажденных расплавов может происходить благодаря тепловому упорядочению при низких температурах. В этих условиях формирование зародышей ортоалюмината с меньшей энергией образования может оказаться выгоднее даже в расплавах гранатовых составов⁽¹⁰⁾.

В заключение отметим, что в отсутствие переохлаждения расплава $\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, при высоких скоростях охлаждения или при охлаждении расплава в контакте с затравочным кристаллом YAlO_3 либо поликристаллическим LuAlO_3 при затвердевании образуются $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ и $\text{Lu}_4\text{Al}_2\text{O}_9$. Причиной этому может служить наличие сходных структурных радикалов в соединениях LuAlO_3 и $\text{Lu}_4\text{Al}_2\text{O}_9$.

Институт физических исследований
Академии наук Армянской ССР

Ա. Գ. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ, Գ. Զ. ՇԻՐԻՆՅԱՆ, Ա. Ս. ԿՈՒՉԱՆՅԱՆ

Ֆազառաջացման նոր տվյալները Lu_2O_3 — Al_2O_3 համակարգում

Հայտնաբերված է, որ պերովսկիտի կառուցվածքով լյուտեցիումի օրթոալյումինատի LuAlO_3 բյուրեղային ֆազան առաջանում է ինքնին պնդացման, կամ գերսառը հալույթների դանդաղ բյուրեղացման ժամանակ, (նկ. 2, a)։ Գերսառեցման բացակայության դեպքում հալույթի պնդացման արդյունքը հանդիսանում են լյուտեցիում-ալյումինային նոնաքարը և լյուտեցիումի օքսիդը (նկ. 2, b)։ Y_2O_3 — Al_2O_3 հալույթների հետ կատարված նույնատիպ փորձերն այդ երևույթները չեն հայտնաբերել։ Գերսառը հալույթների պնդացման ժամանակ պերովսկիտի կառուցվածքի առաջացումը կարող է տեղի ունենալ շնորհիվ ցածր ջերմաստիճաններում ջերմային կարգավորվածության։

ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

- ¹ X. S. Bagdasarov, A. G. Petrosyan, ДАН АрмССР, т. 58, № 3 (1974).
² A. G. Petrossian, Kh. S. Bagdasarov, T. I. Butarva, N. G. Ovanessian, G. O. Shtrinyan, Kristall u. Technik, vol. 10, № 5 (1975).
³ Т. И. Бутарева, А. А. Каминский, А. Г. Петросян, X. С. Багдасаров, ДАН АрмССР, т. 63, № 4 (1976).
⁴ A. G. Petrossian, Kh. S. Bagdasarov, J. Crystal Growth, vol. 34, № 1 (1976).
⁵ А. А. Каминский, А. Г. Петросян, ДАН СССР, т. 246, № 1 (1979).
⁶ M. Mizuno, T. Noguchi, Rep. Gov. Ind. Res. Inst. of Nagoya, vol. 16, 171 (1967).
⁷ А. К. Шурвинский, В. Ф. Попова, ДАН СССР, т. 233, № 6 (1977).
⁸ А. О. Иванов, Л. Г. Морозова, И. В. Мочалов, И. П. Феофилов, Оптика и спектроскопия, т. 38, № 2 (1975).
⁹ X. S. Bagdasarov, С. Б. Духновский, В. С. Папков, И. В. Смоленцев, ИТЭ, № 4, 1966.
¹⁰ В. Сокайне, В. Лент, J. Crystal Growth, vol. 46, № 3 (1979).
¹¹ J. Caslavsky, D. Vlechnik, Forth Amer. Conf. Crystal Growth (Nat. Bur. Stand., Gaithersburg, Maryland, 1976).