

УДК 548.55

ФИЗИКА

А. С. Кузаян, К. Л. Ованесян, А. Г. Петросян, Г. О. Ширинян

Выращивание из расплава редкоземельного граната  
 $Tb_3Al_5O_{12}$  и его свойства

(Представлено чл.-корр. АН Армянской ССР М. Л. Тер-Микаеляном 1/VII 1981)

1. Настоящая работа продолжает наши исследования (<sup>1-5</sup>) по изучению условий образования, дефектов кристаллической решетки и физических свойств расплавных редкоземельно-алюминиевых гранатов. Ранее были получены из расплава и изучены лазерные гранаты  $Lu_3Al_5O_{12}$  (<sup>2,2</sup>),  $Er_3Al_5O_{12}$  (<sup>3</sup>),  $(Lu_{1-x}Er_x)_3Al_5O_{12}$  (<sup>4</sup>),  $(Lu_{1-x}Ho_x)_3Al_5O_{12}$  (<sup>5</sup>) и ряд других простых гранатовых кристаллов, содержащих  $TR^{3+}$  ионы. Предметом изучения настоящей работы является редкоземельно-алюминиевый гранат  $Tb_3Al_5O_{12}$ , а целью исследований — определение возможности получения этого материала из расплава в виде достаточно крупных оптически совершенных монокристаллов для потенциальных лазерных и других применений.

По данным (<sup>6</sup>) в системе  $Tb_2O_3-Al_2O_3$  образуются соединения  $2Tb_2O_3 \cdot Al_2O_3$ ,  $3Tb_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$  и  $Tb_2O_3 \cdot Al_2O_3$ . Соединение  $3Tb_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$  относится к структурному типу граната и плавится без разложения при  $1900 \pm 30^\circ C$ . Сведения о получении граната  $Tb_3Al_5O_{12}$  из раствора в расплаве и некоторых его свойствах содержит (<sup>7</sup>). Авторы (<sup>8</sup>) сообщают о получении граната  $Tb_3Al_5O_{12}$  оптической зонной плавкой, однако в работе отсутствуют данные, подтверждающие достижение стехиометрических исходных составов.

В настоящей работе кратко изложены проблемы, возникающие при кристаллизации граната  $Tb_3Al_5O_{12}$  из расплава, а также приведены результаты ростовых исследований и данные измерений некоторых основных свойств материала.

2. В качестве исходных компонент для приготовления расплавов использовались окись тербия ( $TbO-1$ ) и кристаллический сапфир (99,999%). Выращивание проводили направленной кристаллизацией в молибденовых контейнерах в среде инертного газа при скоростях 0,3–2 мм/час. Измерение параметров элементарной ячейки и фазового состава образцов проводили традиционными методами. Температуры плавления измеряли оптическим пирометром и корректировали по температуре плавления граната  $Y_3Al_5O_{12}$  ( $1940^\circ C$ ).

3. Как показали наши исследования, наиболее важным фактором при выращивании граната  $Tb_3Al_5O_{12}$  из расплава является чистота исходного оксида тербия, который, как известно (<sup>9</sup>), может содержать в себе в значительном количестве и более высший оксид  $Tb_4O_7$ . По-

этому предварительным этапом работы было нахождение эффективного метода перевода в исходном оксиде всех ионов тербия в трехвалентное состояние и достижение точного соответствия оксидом химической формулы  $Tb_2O_3$ .

Другим фактором, затрудняющим получение граната  $Tb_3Al_5O_{12}$  из расплава, как вытекает из результатов настоящей работы, является его сравнительно низкая температура плавления. Из таблицы следует, что температуры плавления кристаллических фаз граната и перовскита в системе  $Tb_2O_3-Al_2O_3$  значительно отличаются, причем температура плавления граната существенно ниже температуры плавления перовскита. Для сравнения отметим, что в других родственных системах (см., например, систему  $Y_2O_3-Al_2O_3$  <sup>(10)</sup> и др.) температура плавления гранатовой фазы выше температуры плавления фазы перовскита. Обратное расположение температур плавления, как это имеет место в системе  $Tb_2O_3-Al_2O_3$ , создает серьезные трудности для формирования гранатовой фазы, так как расплав  $Tb_3Al_5O_{12}$  при температуре плавления оказывается значительно переохлажденным по отношению к фазе ортоалюмината  $TbAlO_3$ . Этот фактор стимулирует при затвердевании расплава граната (как и наблюдалось в экспериментах) формирование структуры перовскита.

Свойства кристалла

Характеристика	$Tb_3Al_5O_{12}$
$a_0, \text{Å}$	12.061
$V, \text{Å}^3$	1751.486
$d$ (рент), г см <sup>-3</sup>	6.084
Линейный коэффициент расширения, К <sup>-1</sup>	$8.7 \cdot 10^{-6}$
Температура плавления, °С	1860 ± 15
Молекулярный вес	803.6767
Молекулярный объем	132.096
Цвет	Слабый желтый оттенок
$TR^{3+}$ см <sup>-3</sup> $10^{22}$	1.3578
$Al^{3+}$ (16z) см <sup>-3</sup> $10^{22}$	0.9118
$Al^{3+}$ (24) см <sup>-3</sup> $10^{22}$	1.3678
$TR^{3+} - TR^{3+}, \text{Å}$	3.693

\* Температура плавления  $TbAlO_3$   $1965 \pm 15$  °С

И, наконец, следует иметь в виду, что из-за сравнительно большого ионного радиуса  $Tb^{3+}$  число возможных неэквивалентных замещений октаэдрических узлов  $Al^{3+}$  ионами  $Tb^{3+}$  значительно меньше, чем в других родственных гранатовых системах.

4. Проведенные исследования по изучению условий образования кристаллических фаз в системе  $Tb_2O_3-Al_2O_3$  позволили определить область приемлемых условий кристаллизации для получения оптически совершенных монокристаллов  $Tb_3Al_5O_{12}$  длиной около 50 мм. Особенностью кристаллизации расплава граната  $Tb_3Al_5O_{12}$  является формирование в начальной стадии роста фазы ортоалюмината, что, как отмечалось выше, связано с порядком в расположении температур плавления этих соединений. Это обстоятельство затрудняет получение монокристаллического материала по всему объему ввиду нарушения стехиометрии расплава уже в начальной стадии роста. Даль-

нейшее улучшение и обеспечение. более оптимальных условий выращивания возможно путем осуществления подпитки расплава в процессе кристаллизации либо введением примесей, существенно повышающих температуру плавления вещества.

Институт физических исследований  
Академии наук Армянской ССР

Ա. Ս. ԿՈՒԶՆԱՅԱՆ, Կ. Լ. ՆՈՎԶԱՆԻՍՅԱՆ, Ա. Գ. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ, Գ. Ն. ՇԻՐԻՆՅԱՆ

### $Tb_3Al_5O_{12}$ նոնաֆառի անեցումը հալույթից և նրա հատկությունները

Աշխատանքում հակիրճ բննարկվում են այն հիմնական պրոբլեմները, որոնք առաջանում են  $Tb_3Al_5O_{12}$ -ի բյուրեղացման ժամանակ: Փակտորներից մեկը հանդիսանում է բաղադրություն մեջ  $Tb_2O_3$  օքսիդի և  $Tb_4O_7$  բարձրագույն օքսիդի առկայությունը, մյուսը՝  $Tb_2O_3-Al_2O_3$  համակարգում պերովսկիտային ֆազայի և նոնաֆառի հալման ջերմաստիճանների նույնակարգությունը: Աշխատանքում դանված են նախնական բաղադրիչների ճիշտ ստեխիոմետրիկ կազմության ապահովման համար պայմաններ, ինչպես նաև որոշված են նյութի հիմնական հատկությունները չափելու և լազերային կիրառության համար բավարար չափերի  $Tb_3Al_5O_{12}$  օպտիկապես կատարյալ բյուրեղների բյուրեղացման մատչելի պայմանները:

Բերված են էլ. բջջի պարամետրի չափման արդյունքները, հալման ջերմաստիճանը և  $Tb_3Al_5O_{12}$  նոնաֆառի այլ հատկություններ:

### ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

- <sup>1</sup> X. C. Багдасаров, А. Г. Петросян, ДАН АрмССР, т. 58, № 3 (1974). <sup>2</sup> А. G. Petrosyan, G. O. Shirinyan, K. L. Ovanesyan a. o., J. Crystal Growth, vol. 52 (1981). <sup>3</sup> A. G. Petrosyan, G. O. Shirinyan, K. L. Ovanesyan a. o., Kristall and Technik, vol. 13, № 1 (1978). <sup>4</sup> А. А. Каминский, А. Г. Петросян. Изв. АН СССР, сер. Неорган. матер., т. 15, № 3 (1979) <sup>5</sup> А. Г. Петросян, Г. О. Ширинян, К. Л. Ованесян и др., Тезисы докладов V Всесоюзного совещания по росту кристаллов, Тбилиси, 1977, т. 2. <sup>6</sup> I. A. Bondar, Proc. Seventh Conference of Silicate Industry, Budapest, 1965. <sup>7</sup> С. В. Rubinstein, R. L. Barns, Amer Mineralogist, vol. 49 (1964). <sup>8</sup> П. А. Арсеньев, Д. Т. Свиридов, Р. К. Свиридова, Кристаллография, т. 17, вып. 2 (1972). <sup>9</sup> Н. А. Торопов, В. Р. Барзаковский, И. А. Бондарь и др., Диаграмма состояния силикатных систем. вып. 2, Наука, Л., 1970. <sup>10</sup> Н. А. Торопов, В. Р. Барзаковский, В. В. Лапин и др., Диаграммы состояния силикатных систем. вып. 1, Наука, Л., 1965.