
ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ АЛЮМИНАТОВ ЛЮТЕЦИЯ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ И В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ

© 2022 г. В. Ф. Попова¹, *, В. Л. Уголков¹, Е. А. Тугова², А. Г. Петросян³

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 190034 Россия

²Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Политехническая ул., 26, Санкт-Петербург, 194071 Россия

³Институт физических исследований НАН РА, Аштарак-2, 0203 Армения
*e-mail: popova-ihs@mail.ru

Поступила в редакцию 26.07.21 г.

После доработки 02.08.21 г.

Принята к публикации 06.08.21 г.

Совокупность технически полезных физико-химических свойств позволяет использовать материалы на основе алюминатов лютеция в качестве лазеров, а также сцинтилляторов, в калориметрии в физике высоких энергий и в медицинской диагностике. Синтез монокристаллов на основе алюминатов лютеция LuAlO_3 и $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ проводится в инертных, в инертно-восстановительных средах и в вакууме. В данной работе впервые исследована стабильность алюминатов лютеция в системе $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ методом дифференциально-термического анализа до 2100°C с последующим рентгенофазовым анализом в атмосфере гелия и динамическом вакууме. Проведен сравнительный анализ поведения алюминатов лютеция с ранее полученными данными на воздухе и в атмосфере аргон-водорода. Были использованы монокристаллы соединений LuAlO_3 (структурный тип перовскита) и $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (структурный тип граната), полученные методом Бриджмена. Поликристаллы $\text{Lu}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ (моноклинная структура) синтезированы закалкой из расплава.

Ключевые слова: алюминаты лютеция, нестабильность фаз, ДТА

DOI: 10.31857/S0132665121060275

ВВЕДЕНИЕ

Синтез монокристаллов имеет важное практическое значение, т.к. многие из них служат основой новых современных приборов. Монокристаллы алюминатов лютеция на основе $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ и LuAlO_3 , активированные ионами редкоземельных элементов, широко используются в различных лазерах, излучающих в широком спектральном диапазоне [1]. В последние годы особенно интенсивно исследуются кристаллы с ионами Yb^{3+} , излучающими в области 1 мкм. В частности было показано, что благодаря своей высокой теплопроводности, высокому поперечному сечению излучения и высокой квантовой эффективности люминесценции, кристаллы $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Yb}^{3+}$ могут успешно конкурировать с кристаллами $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Yb}$ [2]. Кристаллы $\text{LuAlO}_3:\text{Yb}^{3+}$ также обладают высокими термо-оптическими свойствами и перспективны для использования в качестве активных элементов лазеров с диодной накачкой для применений в высокоточной микрообработке и в биомедицине. Установлено, что кристаллы LuAlO_3 , по сравнению с YAlO_3 , более предпочтительны, в особенности для пико- и фемтосекунд-

ных лазеров с диодной накачкой с высокой выходной мощностью [3]. Благодаря высокой плотности и высокому Z_{eff} , алюминаты лютеция LuAlO_3 и $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, активированные ионами Ce^{3+} и Pr^{3+} , представляют большой интерес для сцинтилляции [4–10].

Известно, что система $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ характеризуется существованием трех соединений с мольным отношением $\text{Lu}_2\text{O}_3 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 2 : 1$ ($\text{Lu}_4\text{Al}_2\text{O}_9$; моноклинная структура), $1 : 1$ (LuAlO_3 ; структура перовскита) и $3 : 5$ ($\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$; структурный тип граната).

Исследование системы $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ представляет научный интерес для кристаллохимии соединений со структурой перовскита, поскольку анализ литературных данных указывает, что перовскитовая фаза LuAlO_3 относится к нестабильным соединениям. И поэтому варианты присутствия этого соединения на фазовых диаграммах может быть несколько, в зависимости от экспериментальных условий и применяемых методов исследования [11–13].

Система $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ изучена в работе [11] методом отжига и закалки на воздухе в области температур 1000–2300°C. Установлено существование двух соединений – $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (структура граната) и $\text{Lu}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ (моноклинная структура) [11]. В соответствии с приведенной диаграммой, соединение $\text{Lu}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ имеет инконгруэнтный характер плавления при 2000°C. Соединение $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ является наиболее устойчивым в рассматриваемой системе и плавится без разложения при 2060°C. На диаграмме представлен также возможный метастабильный вариант участка системы с термическим максимумом соединения LuAlO_3 , который имеет место только при охлаждении от температуры выше ликвидуса.

В работе [12] представлена расчетная фазовая диаграмма системы $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$, предполагающая перитектическое плавление LuAlO_3 и конгруэнтное плавление $\text{Lu}_4\text{Al}_2\text{O}_9$.

На диаграмме системы $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ в аргон-водородной среде [13] показано образование всех трех соединений, а также отмечена область стабильности фазы перовскита (между 1750 и 1930°C), установлена область существования твердых растворов на основе фазы граната $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ и определен нижний температурный предел устойчивости моноклинной фазы $\text{Lu}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ (1650°C).

Основные сложности в изучении системы $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ связаны с выявлением области устойчивости перовскитовой фазы, поэтому наиболее противоречивые данные относятся к области отношений $\text{Lu}_2\text{O}_3 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 1 : 1$ ввиду трудности получения соединения LuAlO_3 со структурой перовскита. Возможность реализации перовскитовой структуры находится в зависимости от условий синтеза, и ее получение возможно в особых условиях.

Традиционными методами твердофазного синтеза с нагреванием стехиометрической смеси оксида лютеция и корунда до температуры плавления и кристаллизацией из раствора легкоплавких солей это соединение, LuAlO_3 , получить не удалось [11]. Ортоалюминат лютеция был получен в виде монокристаллов методом Чохральского [14], а потом и методом Бриджмена [15].

Интенсивность термического разложения неустойчивого LuAlO_3 зависит от температуры отжига и дисперсности образцов. Разложение протекает по различным механизмам в зависимости от дисперсности образцов [16]. Установлено, что перовскит LuAlO_3 разлагается в твердой фазе на $3 : 5 + \text{Lu}_2\text{O}_3$. Однако плавится это соединение с образованием гранатовой $3 : 5$ и моноклинной $2 : 1$ фаз.

Скорость и механизм разложения, а также степень нарушения состава образцов могут зависеть и от характера окружающей среды.

Необходимым условием при получении LuAlO_3 в форме монокристаллов (либо поликристаллов) является возможность глубокого переохлаждения расплава, при кото-

ром возможно формирование зародышей этой фазы. При оптимизации получения указанных материалов выращивание кристаллов проводят в разных инертных, инертно-восстановительных средах или в вакууме. В последнем случае имеет место очистка расплава от некоторых остаточных примесей, однако возможна частичная потеря и основных компонентов, ввиду их диссоциативного испарения.

В настоящей работе представлены результаты исследования устойчивости, характера плавления и перекристаллизации алюминатов лютеция $\text{Lu}_4\text{Al}_2\text{O}_9$, LuAlO_3 и $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ в системе $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ методом ДТА до 2100°C в атмосфере гелия и динамическом вакууме.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Алюминаты лютеция LuAlO_3 и $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ были получены в виде монокристаллов методом Бриджмена. Соединение $\text{Lu}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ синтезировано в поликристаллическом виде закалкой из расплава. Соединение $\text{Lu}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ имеет моноклинную ячейку (пр. гр. $P2_1/c$) с параметрами: $a = 7.236$ (2), $b = 10.333$ (2), $c = 11.096$ (3) Å, $\beta = 108.38(2)^\circ$ [17, 18]. Соединение $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ является кубическим (пр. гр. $O_h^{10}\text{-}Ia3d$) и относится к структурному типу граната с параметром элементарной ячейки $a_0 = 11.907\text{--}11.923$ Å [19]. Рентгеновская дифрактограмма LuAlO_3 со структурой перовскита принадлежит к орторомбической сингонии: пр. гр. $Pbnm$, $a = 5.106$, $b = 5.335$, $c = 7.304$ Å, $V = 198.9$ Å³ [20].

Комплексный термический анализ образцов выполняли на установке STA 429 CD фирмы NETZSCH $20\text{--}2100^\circ\text{C}$ (вольфрамовая печь, W/Re термopара, вольфрамовый тигель). Измерения проводили в атмосфере гелия (99.999% чистоты) и динамическом вакууме (5×10^{-5} mBar) со скоростью нагревания/охлаждения 10 и 20 K/min. Образцы использовали в виде кусочков объемом 10–15 мм³, масса образцов составляла ~20 мг. Значения температуры соответствующих термических эффектов фиксировали по началу эффектов на кривых ДТА и погрешность определения составляет $\pm 2^\circ\text{C}$. Фазовый состав продуктов после охлаждения определяли методом рентгенофазового анализа (РФА). Съемку дифрактограмм осуществляли на дифрактометре ДРОН-3 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1, 2 и 3 представлены данные ДТА алюминатов лютеция в атмосфере гелия и в вакууме. С целью исследования влияния скорости нагревания/охлаждения и максимальной температуры нагревания, для каждого образца было проведено два цикла нагревания и охлаждения. В первом цикле процессы проходят со скоростью 20 K/мин, во втором – 10 K/мин. Максимальная температура нагревания в разных циклах указана на рисунках.

Соединение $\text{Lu}_4\text{Al}_2\text{O}_9$. Результаты ДТА $\text{Lu}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ в атмосфере гелия представлены на рис. 1а. В 1-ом цикле наблюдается инконгруэнтное плавление моноклинной фазы, что подтверждается двумя эндоэффектами. Эндоэффект при 1808°C соответствует перитектическому плавлению, а при 1848°C – окончательному плавлению образца. Кристаллизация образца фиксируется одним четким экзоэффектом при температуре 1807°C . В данном случае можно предположить кристаллизацию одной фазы $\text{Lu}_4\text{Al}_2\text{O}_9$, поскольку охлаждение происходит с относительно большой скоростью (20 K/мин) и образец находится в температурном интервале устойчивости моноклинной фазы. В работе [13] установлен нижний температурный предел устойчивости $\text{Lu}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ – 1650°C .

Повторное нагревание рассматриваемого образца в гелии (рис. 1а, 2-ой цикл) показывает плавление фазы, сопровождающееся тремя эндоэффектами при температурах

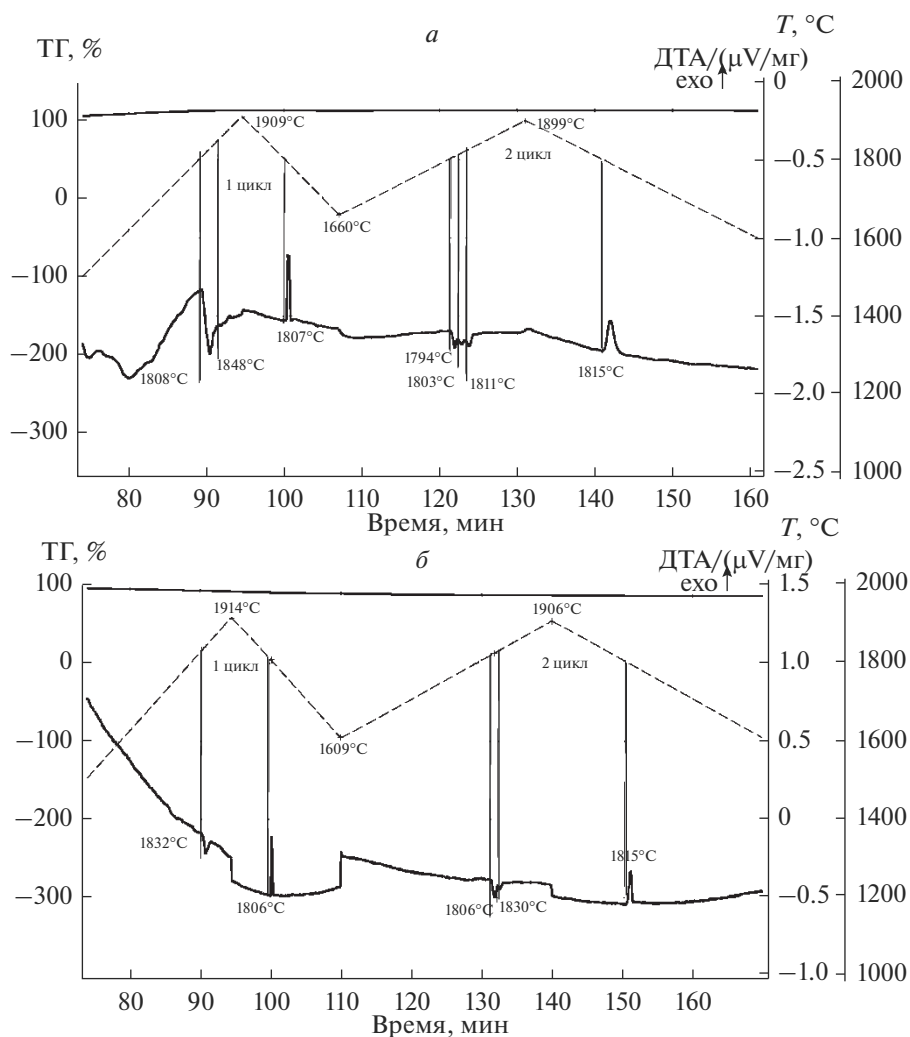


Рис. 1. Кривые комплексного термического анализа $\text{Lu}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ в среде гелия (а) и динамическом вакууме (б).

* 1 цикл проведен со скоростью нагрева/охлаждения 20 К/мин, 2 цикл – 10 К/мин.

1794, 1803 и 1811°C. В разложившемся образце соединения $\text{Lu}_4\text{Al}_2\text{O}_9$, помимо фаз разложения: Lu_2O_3 и гранатовой фазы $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, может присутствовать примесное количество неразложившейся моноклинной фазы $\text{Lu}_4\text{Al}_2\text{O}_9$. Этот факт и проявляется при повторном нагревании с относительно невысокой скоростью (10 К/мин) в виде трех эндоэффектов. Кристаллизация фаз разложения при 1815°C представлена одним суммарным широким экзоэффектом из-за небольшой разницы температур. По данным РФА после затвердевания расплава образец в основном состоит из Lu_2O_3 и небольшого количества $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (рис. 4).

Данные ДТА $\text{Lu}_4\text{Al}_2\text{O}_9$, выполненные в вакууме, отображены на рис. 1б. В первом цикле перитектическое плавление образца $\text{Lu}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ представлено одним эндоэффек-

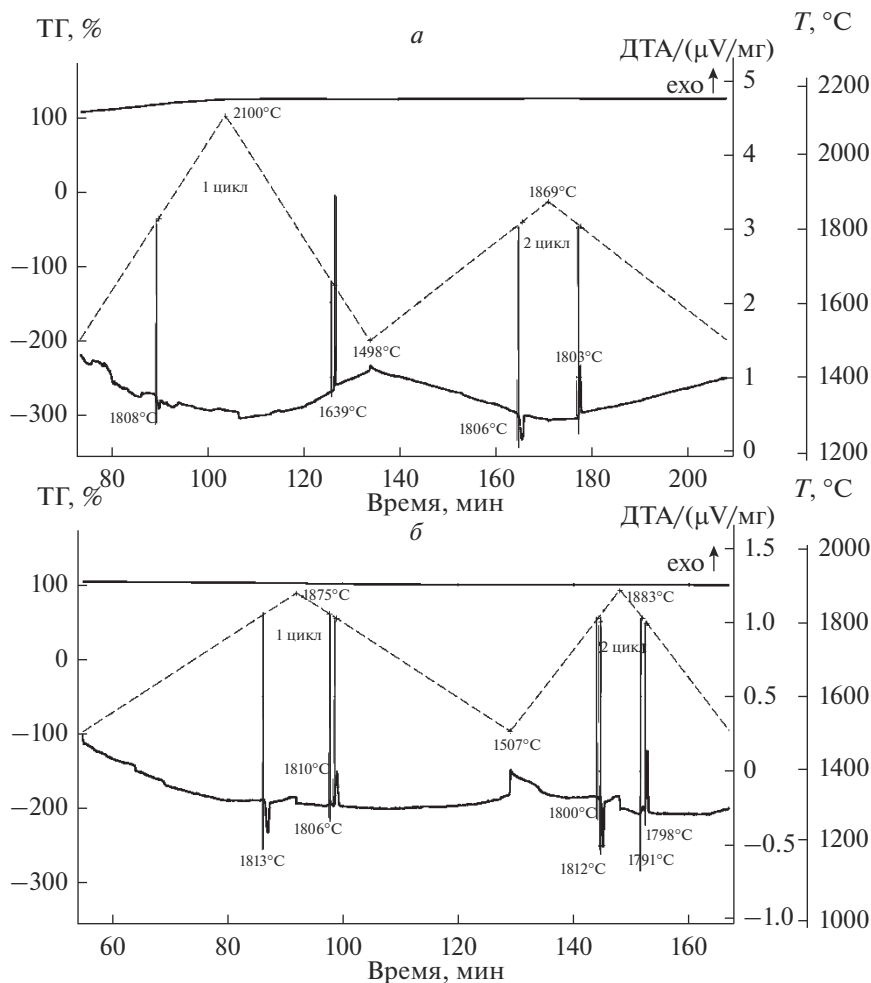


Рис. 2. Кривые комплексного термического анализа LuAlO₃ в среде гелия (а): * 1 цикл проведен со скоростью нагревания/охлаждения 20 К/мин, 2 цикл – 10 К/мин, и динамическом вакууме (б): ** 1 цикл проведен со скоростью нагревания/охлаждения 10 К/мин, 2 цикл – 20 К/мин.

том при температуре 1832°C по причине незначительной разницы в температурах эффектов составляющих фаз и относительно быстрой скоростью нагревания (20 К/мин). Можно видеть (рис. 1б), что кристаллизации образца соответствует один экзоэффект. Судя по этому четкому узкому пику можно также предположить, что при 1806°C, как и в гелии, кристаллизуется однородная моноклинная фаза, которая во втором цикле при более медленной скорости нагревания плавится с разложением, на что указывают два эндоэффекта при температурах 1806 и 1830°C, соответствующих инконгруэнтному плавлению Lu₄Al₂O₉. Кристаллизация образца происходит при 1815°C и представлена одним экзоэффектом. В связи с этим также можно предположить получение, в основном, моноклинной фазы. При дальнейшем охлаждении при температуре ниже 1650°C (нижний предел устойчивости Lu₄Al₂O₉) происходит медленное разложение Lu₄Al₂O₉. Иначе говоря, в данном случае, по сравнению с режимом закалки, скорость охлажде-

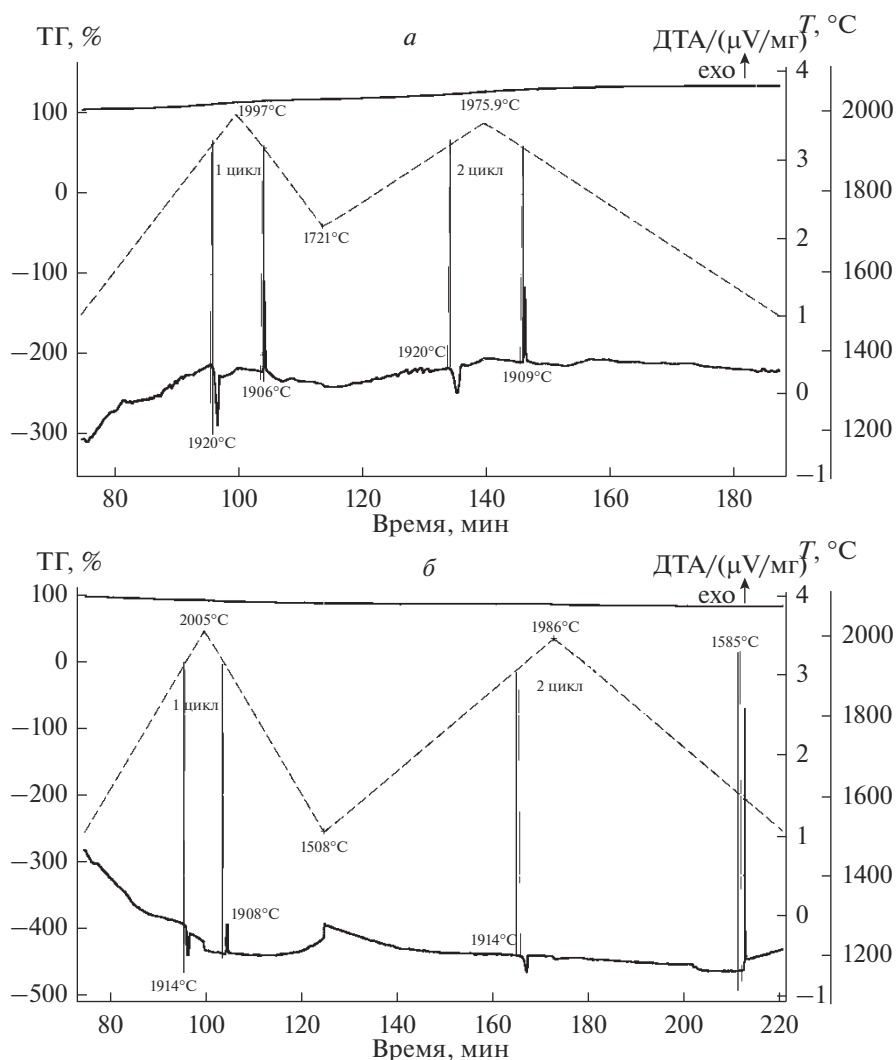


Рис. 3. Кривые комплексного термического анализа $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ в среде гелия (а) и динамическом вакууме (б)
 * 1 цикл проведен со скоростью нагревания/охлаждения 20 К/мин, 2 цикл – 10 К/мин.

ния образца $\text{Lu}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ (10 К/мин) медленная, и поэтому ниже 1650°C идет разложение с образованием двухфазной смеси $\text{Lu}_2\text{O}_3 + \text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (рис. 3–4).

Соединение LuAlO_3 . В первом цикле при нагревании LuAlO_3 и в гелии, и в вакууме перовскит разлагается в твердой фазе ($3 : 5 + \text{Lu}_2\text{O}_3$), судя по слабо заметным растянутым во времени эндоэффектам (рис. 2а, б). Окончательно образец плавится при температуре 1808°C в гелии и при 1813°C в вакууме.

В гелии, в 1-ом цикле (рис. 2а) расплав перегревается до 2100°C, переохлаждается и при 1639°C кристаллизуется в перовскит LuAlO_3 , который во 2-ом цикле находится в зоне стабильности до 1500°C [10]. При повторном нагревании LuAlO_3 плавится без разло-

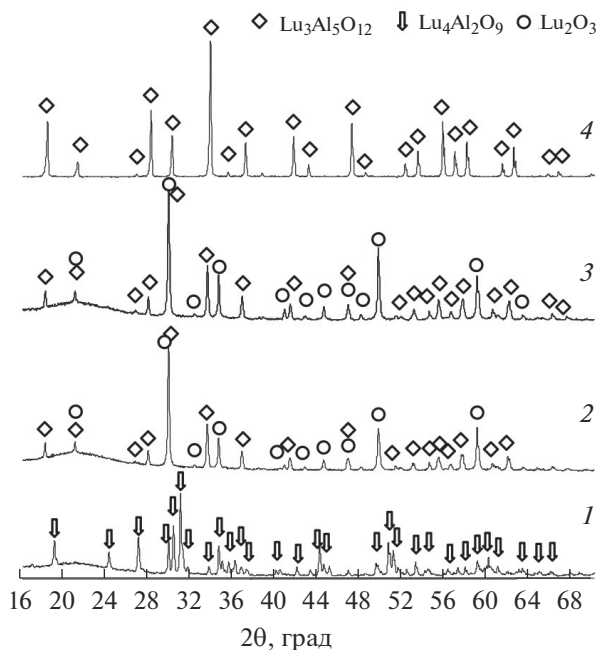


Рис. 4. Рентгеновские дифрактограммы, соответствующие (1) исходному оксиду $\text{Lu}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ (2 : 1) и продуктам окончательного затвердевания после проведения дифференциально-термического анализа в среде гелия (2) и вакууме (3), и (4) $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, приведенной, как эталон сравнения.

жения при температуре 1806°C и затвердевает в виде перовскитовой фазы LuAlO_3 при 1803°C . Данные РФА (рис. 5).

В вакууме несколько другая картина (рис. 2б). В 1-ом цикле окончательная температура нагревания (1875°C) ниже, чем в гелии, хотя скорость нагревания медленнее (10 К/мин). Низкая максимальная температура нагревания была выбрана для уменьшения испарения оксида алюминия. Такие условия оказались недостаточны для кристаллизации однофазного продукта. Поэтому наблюдается два экзоэффекта при 1806 и 1810°C , свидетельствующие о затвердевании двухфазной смеси. То же самое происходит в вакууме и во втором цикле. При температурах 1800 и 1812°C идет плавление фаз разложения. При температурах 1798 и 1791°C кристаллизуются фазы разложения: гранатовая фаза $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ + оксид лютеция Lu_2O_3 (рис. 5). Можно предположить, что, если в вакууме в первом цикле при нагревании повысить температуру до 2100°C , то картина должна быть качественно такой же, как и в гелии (с кристаллизацией перовскита). Этот факт лишний раз свидетельствует, что для формирования перовскитовой фазы необходимым условием является высокий перегрев расплава.

Соединение $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. В 1-ом цикле нагревание—охлаждение соединения $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ стабильно до точки конгруэнтного плавления как в атмосфере гелия при температуре 1920°C (рис. 3а), так и в вакууме при 1914°C (рис. 3б). Затвердевание расплава (экзоэффект) с образованием гранатовой фазы происходит при температурах 1906 и 1908°C соответственно.

Во 2-ом цикле ДТА поведение гранатовой фазы $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ в гелии (рис. 3а) и вакууме (рис. 3б) при выбранных условиях отличается. В обоих случаях $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ плавится

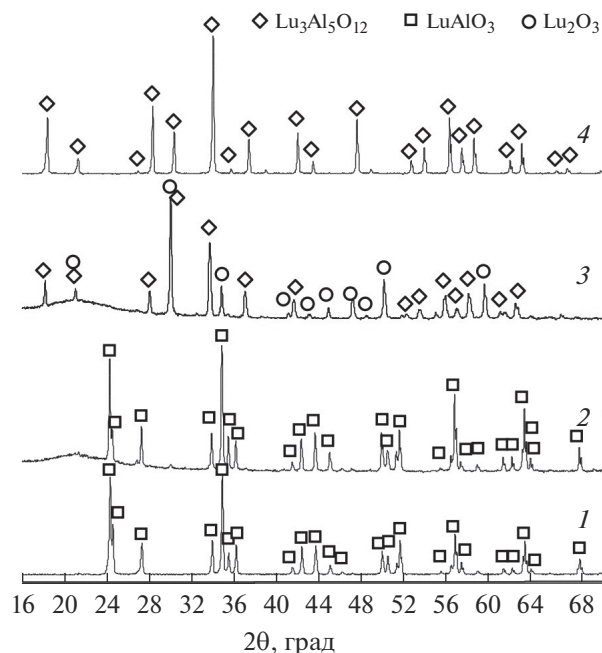


Рис. 5. Рентгеновские дифрактограммы, соответствующие (1) исходному оксиду LuAlO_3 (1 : 1) и продуктам окончательного затвердевания после проведения дифференциально-термического анализа в среде гелия (2) и вакууме (3), и (4) $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, приведенной, как эталон сравнения.

конгруэнтно почти при одинаковой температуре (в гелии при 1920°C , в вакууме при 1914°C), однако результаты кристаллизации резко отличаются. В атмосфере гелия при температуре 1909°C расплав кристаллизуется, как и следовало ожидать, в гранатовую фазу (рис. 6). В вакууме, после охлаждения в первом цикле гранатовой фазы до 1508°C (рис. 3б) и последующем нагревании до 1986°C (рис. 3б, 2-ой цикл), расплав приобретает способность к переохлаждению. С учетом медленной скорости нагревания (10 K/мин), такой перегрев оказывается достаточным, чтобы разрушить зародыши гранатовой фазы, поэтому расплав переохлаждается и в результате экзоэффекта при температуре 1585°C формируется фаза перовскита LuAlO_3 , что видно на дифрактограмме образца (рис. 6). Такое поведение характерно для многих гранатовых фаз, в том числе для $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ и $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ [15, 21, 22]. В алюминатных системах в вакууме при высокой температуре и продолжительности перегрева должно иметь место заметное испарение Al_2O_3 [23, 24]. Поэтому на рентгенограмме (рис. 6) охлажденного образца $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ не наблюдается отражений фазы корунда, которая должна присутствовать согласно стехиометрии состава $\text{Lu}_2\text{O}_3 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 3 : 5$. Фиксируется одна перовскитовая фаза LuAlO_3 (рис. 6). Исходя из этого, можно сделать вывод об испарении Al_2O_3 и смещении термодинамического равновесия по диаграмме состояния системы $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ в сторону образования LuAlO_3 . Условия, при которых может иметь место частичное восстановление Al_2O_3 и испарение газообразных компонентов в алюминатных системах в аргон-водородной среде при высоких перегревах, были рассмотрены в [24].

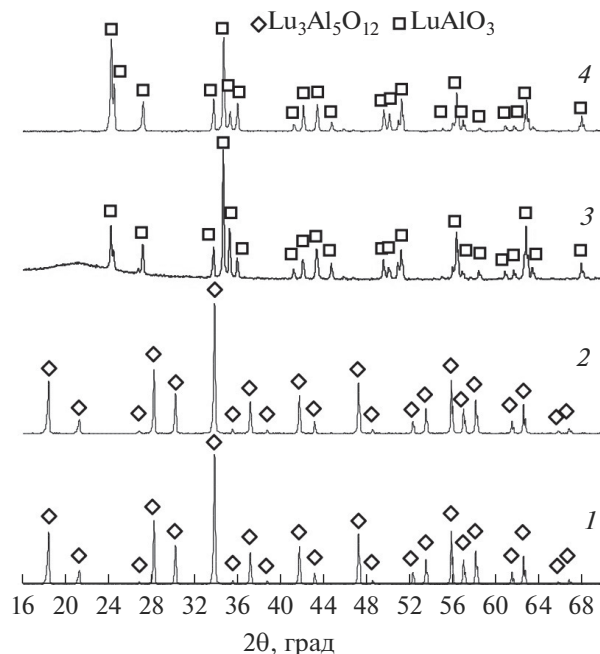


Рис. 6. Рентгеновские дифрактограммы, соответствующие (1) исходному оксиду $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (3 : 5) и продуктам окончательного затвердевания после проведения дифференциально-термического анализа в среде гелия (2) и вакууме (3), и (4) LuAlO_3 , приведенной, как эталон сравнения.

Термодинамическое моделирование высокотемпературной части системы $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ в программном комплексе ИВТАНТЕРМО [25] в условиях вакуума 5×10^{-8} Бар показало, что при температурах выше 1800°C в области, обогащенной Al_2O_3 , кристаллический Al_2O_3 переходит в газообразные продукты: AlO , Al_2O , Al . В нашем эксперименте, учитывая наличие сильного вакуума (5×10^{-8} Бар), потеря оксида алюминия составляет около 7–10% (или до 2.0 мг). С учетом интенсивного испарения оксида алюминия в вакууме при высоких температурах, выращивание монокристаллов LuAlO_3 и $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ предпочтительно проводить в инертной или инертно-восстановительной средах.

Вероятное смещение термодинамического равновесия и испарение компонентов системы $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ требует дальнейшего экспериментального изучения рассматриваемых фаз методами высокотемпературной масспектроскопии и микрозондового анализа продуктов разложения.

Ранее в работе [20] подобным образом нами были исследованы алюминаты лутеция в аргон-водородной среде. На воздухе устойчивость алюминатов лутеция изучена с помощью высокотемпературного микроскопа с последующим рентгеновским анализом [11]. Сравнение результатов поведения алюминатов в различных средах (воздух, аргон-водород, гелий, вакуум) показало, что принципиальной разницы в их устойчивости в зависимости от среды нет. Однако числовые значения температур эндоэффектов и экзоэффектов незначительно отличаются, что можно объяснить неодинаковым переносом тепла от образца с тиглем в различных средах через конвекцию, теплопро-

водность и излучение. Скорость и механизм разложения, а также степень нарушения состава образцов могут зависеть и от характера окружающей среды, что также может отражаться на числовых значениях температур эндоэффектов и экзоэффектов на графиках ДТА.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Соединение $\text{Lu}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ во всех средах плавится инконгруэнтно. По данным РФА, после неравновесного затвердевания расплава и медленном охлаждении, состав образца стабильно состоит из двухфазной смеси: $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ и Lu_2O_3 . Оптимальным образом моноклинная фаза $\text{Lu}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ может быть синтезирована резкой закалкой от температуры выше температуры плавления.

Соединение LuAlO_3 является самой неустойчивой и трудносинтезируемой фазой. Установлено, что разложение перовскита на воздухе, в атмосфере аргон-водорода, гелия и в вакууме начинается в твердой фазе при 1500°C и заканчивается при плавлении. В атмосфере аргон-водорода и гелия перегретый (2100°C) расплав переохлаждается и кристаллизуется перовскитовая фаза LuAlO_3 . В вакууме при невысоком перегреве расплав образует при затвердевании двухфазную смесь $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ и Lu_2O_3 . Во всех исследованных средах для получения монокристаллов LuAlO_3 со структурой перовскита необходим достаточный по температуре и продолжительности перегрев расплава, обеспечивающий его переохлаждение.

Соединение $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ стабильно до точки конгруэнтного плавления во всем исследуемом интервале температур и во всех исследуемых средах. При высоком перегреве (по температуре и продолжительности), расплав приобретает склонность к переохлаждению. Экзоэффект наблюдается при низкой температуре (1585°C) и образуется двухфазная смесь LuAlO_3 и Al_2O_3 . В атмосфере вакуума за счет испарения оксида алюминия на дифрактограммах фиксируется только фаза перовскита LuAlO_3 . Соединение $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ со структурой граната может быть получено как в поликристаллическом виде методом твердофазового синтеза при температуре 1500°C , так в виде монокристаллов в определенном температурном режиме.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН при поддержке Минобрнауки России (тема № АААА-А19-119022290092-5)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kaminskii A.A. Crystalline Lasers: Physical Processes and Operating Schemes // CRS Press, Boca Raton. FL. 1996. 561 p.
2. Brenier A., Guyot Y., Canibano H., Boulon G., Ródenas A., Jaque D., Eganyan A., Petrosyan A.G. Growth, spectroscopic and laser properties of Yb^{3+} doped $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ garnet crystal // J. Optical Society of America B. 2006. V. 23. № 4. P. 676–683.
3. Rudenkov A., Kisel V., Yasukevich A., Hovhannesian K., Petrosyan A., Kuleshov N. $\text{Yb}^{3+}:\text{LuAlO}_3$ crystal as a gain medium for efficient broadband chirped pulse regenerative amplification // Opt. Lett. 2017. V. 42. № 13. P. 2415–2418.
4. Dujardin C., Auffray E., Bourret-Courchesne E., Dorenbos P., Lecocq P., Nikl M., Vasil'ev A.N., Yoshikawa A., Zhu R. Needs, trends and advances in inorganic scintillators // IEEE Trans. Nucl. Sci. 2018. V. 65. P. 1977–1997.
5. Szupryczynski P., Spurrier M.A., Rawn C.J., Melcher C.L., Carey A.A. Scintillation and optical properties of LuAP and LuYAP crystals // IEEE Nuclear Science Symposium Conference Record. 2005. V. 3. P. 1305–1309.
6. Yoshikawa A., Yanagid T., Kamada K., Yokota Y., Pejchal J., Yamaji A., Usuki Y., Yamamoto S., Miyake M., Kumagai K., Sasaki K., dos Santos T.R., Baba M., Ito M., Takeda M., Ohuchi N., Nikl M. Positron emission mammography using Pr:LuAG scintillator – Fusion of optical material study and systems engineering // Optical Materials. 2010. V. 32. № 10. P. 1294–1297.
7. Fedorov A., Korzhik M., Missevitch O., Panov V. Double-end readout of Lu-based scintillation pixels in Positron Emission Tomography // Nucl. Instr. and Meth. A. 2005. V. 537. № 1–2. P. 331–334.

8. Zou Z., Peng G., Hu J., Liao J., Wen H., Liu F., Zhong J. Microstructure and luminescence properties of a Ce^{3+} -doped $Lu_3Al_5O_{12}/Al_2O_3$ eutectic grown by the micropulling down method // *J. Alloys and Compounds*. 2019. V. 794 P. 144–152.
9. Arun Kumar S., Senthilselvan J. Silica encapsulated LuAG:Pr³⁺ nanocrystals by surfactant assisted-co-precipitation and microwave calcination: Structural, growth mechanism, photoluminescence and thermoluminescence properties // *Materials Chemistry and Physics*. 2019. V. 233. P. 296–309.
10. Al-Qaisi S., Ahmed R., Ul Haq B., Rai D.P., Tahir S.A. A comprehensive first-principles computational study on the physical properties of lutetium aluminum perovskite $LuAlO_3$ // *Materials Chemistry and Physics*. 2020. V. 250. P. 123–148.
11. Ширвинская А.К., Попова В.Ф. Система $Lu_2O_3-Al_2O_3$ // *ДАН СССР*. 1977. Т. 233. № 6. С. 1110–1113.
12. Wu P., Pelton A.D. Coupled thermodynamic-phase diagram assessment of the rare earth oxide-aluminium oxide binary systems // *J. Alloys Compds*. 1992. V. 179. № 1–2. P. 259–287.
13. Petrosyan A.G., Popova V.F., Gusarov V.V., Shirinyan G.O., Pedrini C., Lecoq P. The $Lu_2O_3-Al_2O_3$ system: Relationships for equilibrium-phase and supercooled states // *J. Crystal Growth*. 2006. V. 293. P. 74–77.
14. Иванов А.О., Морозова Л.Г., Мочалов И.В., Феофилов П.П. Люминесценция ионов неодима в монокристаллах ортоалюмината лутетия // *Оптика и спектроскопия*. 1975. Т. 38. № 2. С. 405–407.
15. Petrosyan A.G., Shirinyan G.O., Ovanesyanyan K.L., Kuzanyan A.S. Formation and properties of crystalline compounds in the $Lu_2O_3-Al_2O_3$ system // *J. Crystal Growth*. 1981. V. 52. Part 2. P. 556–560.
16. Бондарь И.А., Ширвинская А.К., Попова В.Ф., Мочалов И.В., Иванов А.О. Термическая устойчивость ортоалюминатов редкоземельных элементов иттриевой подгруппы // *ДАН СССР*. 1979. Т. 246. 5. С. 1132–1136.
17. Brandle C.D., Steinfink H. Crystal structure of $Eu_4Al_2O_9$ // *Inorg. Chem*. 1969. V. 8. № 6. P. 1320–1324.
18. Simura R., Yamane Y. Crystal structure of lutetium aluminate (LUAM), $Lu_4Al_2O_9$ // *Acta Cryst*. 2020. E76. P. 752–758.
19. Petrosyan A.G., Shirinyan G.O. Peculiarities in crystallization of rare-earth aluminum garnets from nonstoichiometric melts // *Inorg. Mater*. 1993. V. 29. P. 258–261.
20. Petrosyan A.G., Popova V.F., Ugolkov V.L., Romanov D.P., Ovanesyanyan K.L. A phase stability study in the $Lu_2O_3-Al_2O_3$ system // *J. Crystal Growth*. 2013. V. 377. P. 178–183.
21. Cockayne B., Lent B. A complexity in the solidification behaviour of molten $Y_3Al_5O_{12}$ // *Journal of Crystal Growth*. 1979. V. 46. № 3. P. 371–378.
22. Caslavsky J.L., Viechnicki D.J. Melting behaviour and metastability of yttrium aluminium garnet (YAG) and $YAlO_3$ determined by optical differential thermal analysis // *J Mater Sci*. 1980. V. 15. № 7. P. 1709–1718.
23. Багдасаров Х.С. Проблемы синтеза крупных тугоплавких оптических монокристаллов // *В кн.: Рост кристаллов*. Ереван. 1977. Т. 12. С. 179–195.
24. Klimm D. The melting behavior of lutetium aluminum perovskite $LuAlO_3$ // *J. Crystal Growth*. 2010. V. 312. № 5. P. 730–733.
25. Belov G.V., Iorish V.S., Yungman V.S. IVTANTHERMO for Windows – database on thermodynamic properties and related software // *Calphad: Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem*. 1999. V. 23. № 2. P. 173–180.