

МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ
РЕСУРСОВ РФ
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ
ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

III МЕЖДУНАРОДНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ
«КРИСТАЛЛЫ: РОСТ, СВОЙСТВА,
РЕАЛЬНАЯ СТРУКТУРА, ПРИМЕНЕНИЕ»

20—24 октября 1997 г.

г. Александров
ВНИИСИМС

ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
СИНТЕЗА МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ им. А. Ф. Иоффе РАН
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

III МЕЖДУНАРОДНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ

“КРИСТАЛЛЫ: РОСТ, СВОЙСТВА,
РЕАЛЬНАЯ СТРУКТУРА, ПРИМЕНЕНИЕ”

20—24 октября 1997 г.

г. Александров
ВНИИСИМС

Тезисы докладов III Международной конференции "Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение". 20—24 октября 1997 года. Александров: ВНИИСИМС, 1997. 328 с.

В сборнике представлены материалы по росту, исследованию и применению новых перспективных сегнето-, пьезо- и пьезоэлектрических кристаллов. Анализируются результаты экспериментальных исследований и теоретические предпосылки. Для специалистов, занимающихся созданием различных кристаллов и изучением их свойств.

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

ОСОБЕННОСТИ ПЕРЕНОСА КРЕМНЕЗЕМА И РОСТА КРИСТАЛЛОВ КВАРЦА В ВОДНЫХ ФЛЮИДАХ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 600—900°C И ДАВЛЕНИЯХ 0.02—0.5 МПа

В. С. Балицкий, Л. В. Балицкая, Т. М. Бубликова,
А. Г. Калинин, Х. Ивасаки, Ф. Ивасаки
ИЭМ РАН, Черноголовка; Сагамихара, Япония

Экспериментально изучены особенности переноса кремнезема и роста кристаллов кварца в области стабильности его высокотемпературной модификации при температурах (Т) от 600 до 900°C и давлениях (Р) от 0.02 до 0.5 МПа. Опыты проводили в условиях прямого температурного градиента (ΔT) в жаропрочных автоклавах (объем до 100 см³, Т до 800°C, Р до 0.2 МПа) и гидротермальных и газовых установках высокого давления (соответственно объем 20 и 12 см³, Т до 800 и 1250°C и Р до 0.5 и 0.9 МПа). В качестве растворителей использовали чистую воду и водные растворы электролитов (NaOH, KOH, NaCl, NH₄F, HF и др.), позволяющие варьировать рН от 1 до 12. Затравкой и шихтой служили монокристалльные кварцевые стержни одинакового размера прямоугольного сечения (ZY), вытянутые вдоль оси Y. Это позволяло одновременно оценивать направление и интенсивность переноса кремнезема и кинетику растворения и роста различных граней кристаллов. Для установления их конечных кристаллографических форм также проводили опыты в изотермических условиях с использованием свежеприготовленного аморфного кремнезема. Кроме того, исследовали возможности вхождения в β -кварц наиболее широко распространенных в природном кварце при-

месных элементов (Al, Fe, P, Ge, Ti и др.). Показано, что в чистой воде, а также в водных растворах электролитов направление переноса кремнезема во всем изученном интервале T—P параметров (за исключением кислых фторидных растворов) совпадает с направлением прямого ΔT . Интенсивность переноса повышается с увеличением T—P параметров, pH растворов, величины ΔT и концентрации нейтральных электролитов (NaCl, LiCl). Однако в кислых фторидных растворах направление переноса кремнезема претерпевает инверсию при давлениях близких к 0.08 МПа. Устойчивыми у выращенных кристаллов являются грани $\{10\bar{1}0\}$, $\{10\bar{1}1\}$ и более высоких индексов $\{h0\bar{h}l\}$. преобладание той или иной формы (или форм) предопределяет дипирамидальный (без призмы), короткопризматический или обелисковый облик кристаллов. При весьма низких плотностях флюида (0.01—0.03 г/см³) образуются кварцевые вискорсы. Структура β -кварца по отношению к примесным элементам является такой же закрытой, как и α -кварца. Тем не менее при указанных выше T—P параметрах удалось вырастить кристаллы с содержанием GeO₂ до 25 вес. %, TiO₂ — до 4 вес. %, Al₂O₃ и Fe₂O₃ до 0.2 вес. %. Впервые выращен β -кварц с меняющейся окраской от синефиолетовой (при дневном свете) до яркой красновато-розовой (при электрическом свете).

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА $\text{CuAl}_2\text{Si}_2\text{O}_7(\text{F}, \text{OH})_2$

П. Э. Изох, В. Йезвиг, Д. А. Фурсенко, А. В. Леонтьева,
С. В. Восель, В. Г. Томас, Б. А. Фурсенко

*ИМП СО РАН, Новосибирск; Институт Минералогии и
Франкфуртский Университет, Франкфурт-на-Майне, Германия*

Гидротермальным методом синтезирован новый алюмо-силикат меди. $\text{CuAl}_2\text{Si}_2\text{O}_7(\text{F}, \text{OH})_2$, названный по основным минералообразующим элементам куалситом. Синтез проводился из окислов SiO_2 и Al_2O_3 в растворах состава $1/3 \text{Na}_3\text{AlF}_6 + 4/9 \text{Al}(\text{NO}_3)_3 + 1/9 \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 27.8 \text{H}_2\text{O}$ (состав минерализатора приводится в молях на литр свободного объема автоклава) при температуре 600°C и давлении ~ 1.5 кбар.

Куалсит нарастал эпитаксиально на затравку, выпиленную из монокристалла топаза параллельно пинакоиду $\{001\}$, или образовывал спонтанные удлиненные кристаллы бипирамидального габитуса размером до 1 мм. Огранка таких кристаллов определяется развитием простых форм (111) , (011) , (001) ; на некоторых спонтанных кристаллах наблюдаются слабо развитые грани ромбической призмы (120) . Параметры элементарной ячейки куалсита (пространственная группа Pbnm), рассчитанные с применением метода наименьших квадратов, составляют: $a = 4.757(1) \text{ \AA}$, $b = 8.877(3) \text{ \AA}$, $c = 14.075(4) \text{ \AA}$, $V = 594.4(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$. Центросимметричность куалсита показана прямыми измерениями пьезоэлектрического эффекта (В. А. Гришин, НГТУ, Новосибирск). Физические свойства: цвет чистого куалсита (концентрация примесей d -элементов ниже 0.1 вес. %) — небесно-голубой, блеск стеклянный, спайность совершенная по $\{001\}$, плотность $3.4\text{--}3.5 \text{ г/см}^3$, твердость по Моосу 7, микротвердость (по Виккерсу) $1120(50) \text{ кгс/мм}^2$. Оптические свойства: $n_p = 1.625$, $n_m = 1.644$, $n_g = 1.668$; $2V = 82^\circ$.

Изучение структуры куалсита показало, что ее можно рассматривать как производную от структуры топаза. Ос-

новным элементом последней являются идущие параллельно оси с зигзагообразные цепочки $[\text{AlO}_4\text{F}_2]$ -октаэдров, парно объединенных через общее ребро и общий $[\text{SiO}_4]$ -тетраэдр. В структуре куалсита этот элемент разорван по общему для октаэдров ребру с внедрением между октаэдрами атома меди и удвоением $[\text{SiO}_4]$ -тетраэдра с образованием диортогруппы $[\text{Si}_2\text{O}_7]$. Координационным полиэдром меди в такой структуре является (4+1) тетрагональная пирамида, вершинный атом которой — общий для диортогруппы $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ атом кислорода. Иначе структура куалсита представима, как чередование (перпендикулярно оси c) “топазовых” слоистых фрагментов и слоев CuSiO_3 . Внутри последних $[\text{CuO}_4]$ -квадраты, разделенные диортогруппами $[\text{Si}_2\text{O}_7]$, образуют зигзагообразные цепочки с углом между квадратами в 103° . Сказанное объясняет практически полное совпадение параметров a и b элементарных ячеек топаза и куалсита и более чем в 1.5 раза увеличенный параметр c для последнего в сравнении с топазом.

В ростовых экспериментах, проведенных при дефиците меди в системе, зачастую образуются “сэндвичи”, содержащие, как топазовые, так и куалситовые слои. В этом случае наблюдается отклонение стехиометрии от $\text{CuAl}_2\text{Si}_2\text{O}_7(\text{F}, \text{OH})_2$ вплоть до $\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{F}, \text{OH})_2 \cdot 0.1\text{CuSiO}_3$. Рассмотрение куалсита, как сополимера топаза и гипотетического CuSiO_3 , позволяет объяснить наблюдаемое непостоянство состава. Действительно, обозначая “топазовые” слоистые фрагменты — T , а слои CuSiO_3 — C , структуру $\text{CuAl}_2\text{Si}_2\text{O}_7(\text{F}, \text{OH})_2$ можно записать в виде $\{\text{TC}\}_x$. Снижение содержания меди в куалсите будет происходить при изменении последовательности слоев, например $\{\text{TTC}\}_x$, $\{\text{TTTC}\}_x$ и т. д.

Интересно, что в отличие от топаза, обладающего малой изоморфной емкостью (в наших экспериментах не удалось синтезировать топаз с суммарной примесью d -элементов выше 0.0n %), куалсит легко допируется примесями d -элементов. Так, удалось вырастить слои зеленого куалсита, содержащего до 0.3 вес. % V^{3+} . Такое возрастание изоморфной емкости куалсита в сравнении с топазом легко объяснить,

предположив возможность компенсации разницы в размерах Al^{3+} и замещающих его ионов (d -элементов в T -слоях, путем изменения угла между $[CuO_4]$ -квадратами в C -слоях.

Спектр ЭПР монокристалла куалсита представляет собой одиночную линию шириной 60 Гс, расположение которой зависит от ориентации кристалла относительно направления магнитного поля H_0 . При H_0 , параллельном оси c кристалла положение линии соответствует значению g -фактора $g_c = 2.07$, при H_0 , лежащей в плоскости осей a и b $g_a \approx g_b \approx 2.21$. Полученные величины главных значений g -тензора находятся в соответствии со спектром ЭПР порошка куалсита, характеризующимся параметрами $g_{\parallel} \approx 2.07$, $g_{\perp} \approx 2.20$ и шириной порядка 150 Гс. Наблюдаемый спектр можно объяснить наличием обменного взаимодействия между кооперативно упорядоченными ионами Cu^{2+} ($-Cu-O-Si-O-Cu-$), находящимися в виде ступенчатой квазиортогональной структуры (угол между квадратами CuO_4 — 103°) в $d_{x^2-y^2}$ основном состоянии.

СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ КРИСТАЛЛЫ $LnBa_2Cu_3O_{6+x}$ ($Ln = Y, Ho, Tm, Lu$): УСЛОВИЯ ВЫРАЩИВАНИЯ, МОРФОЛОГИЯ, ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Л. П. Козеева, М. Ю. Каменева, Э. В. Сокол, А. Н. Лавров
ИНХ СО РАН, ИГГиМ СО РАН, НГУ, Новосибирск

Из-за сильной анизотропии свойств ВТСП для проведения исследований фундаментальных сверхпроводящих характеристик необходимы монокристаллы, обладающие оптимальными размерами, минимальным содержанием структурных дефектов, заданным и однородным по объему химическим составом. В области материаловедения сверхпроводников системы $LnBa_2Cu_3O_{6+x}$ проведено большое количество работ по получению их в виде монокристаллов, но до

настоящего времени эта проблема окончательно не решена. Дело в том, что по мере уменьшения ионного радиуса РЗЭ от La к Lu процесс роста становится все менее устойчивым, а получение кристаллов — более трудным. Так, для Ln цериевой подгруппы относительно просто получают достаточно крупные объемные кристаллы, однако вследствие высокой температуры кристаллизации они сильно загрязнены примесями, входящими в кристалл в результате взаимодействия расплава с материалом контейнера. Кристаллы LnBaCuO для Ln конца ряда РЗЭ более структурно совершенны, поэтому несмотря на трудности их выращивания они привлекают к себе внимание.

В данной работе проведено исследование условий кристаллизации объемных кристаллов фазы 123-LnBaCuO для Ln = Y, Ho, Tm, Lu. Выращены кристаллы со средними размерами $6 \times 6 \times 0.5$ мм (Ln = Y, Ho, Tm) и $3 \times 3 \times 0.2$ мм (Ln = Lu). Соотношение катионов Ln-Ba-Cu для Ln = Tm, Lu практически точно соответствует 1:2:3.

Основным морфологическим типом являются пластинчатые кристаллы разной толщины, в огранке которых доминируют грани {001}, при подчиненном развитии тетрагональной призмы {100}. Одна из отличительных особенностей Tm-системы — наличие наряду с пластинчатыми значительного количества почти изометричных объемных кристаллов (комбинация форм {001}, {100}, {101}). Как правило, у таких кристаллов граней тетрагональной бипирамиды 2 или 4, а не 8, т. е. реальная симметрия кристаллов ниже, чем $P4/mmm$.

Объемные кристаллы формируются в 2–3 этапа: нуклеация происходит по двум механизмам — полицентрическим ростом двумерных зародышей или образованием скелетных форм. Рост индивидов осуществляется в основном посредством послойного разрастания в плоскости {001}. Окончательное оформление облика поверхности объемных кристаллов происходит на третьем этапе — базисные грани приобретают чаще всего зеркальную гладкую поверхность. На этом

этапе, видимо, кристаллизуются и внешне совершенные тонкопластинчатые индивиды.

Сравнение морфологических особенностей Ho и Tm индивидов позволяет утверждать, что формирование Ho кристаллов происходит в условиях, близких к равновесным (при относительно слабых пресыщениях). В этом случае грани $\{001\}$ являются формами роста, а грани $\{100\}$ следует признать формами торможения. Что касается Tm кристаллов, то их рост, видимо, осуществляется при больших относительных пресыщениях системы. Вследствие этого для них на этапе зарождения характерны скелетные формы и ветвистые дендриты, а на этапе роста — формирование объемных кристаллов, для которых грани $\{100\}$ можно отнести к формам роста, не предполагающим явления нуклеации, а растущим посредством прямого поглощения элементарных блоков.

Методами оптической и электронной микроскопии, рентгеновской топографии и избирательного травления определены микроструктурные характеристики полученных кристаллов, осуществлен отбор наиболее совершенных для измерения сверхпроводящих свойств.

Выбранные кристаллы после низкотемпературного отжига показали высокую температуру и узкую ширину сверхпроводящего перехода ($\text{TmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ — $T_c = 90.5\text{—}91.5$ К, $\Delta T = 0.2\text{—}0.5$ К; $\text{LuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6-x}$ — $T_c = 90.0\text{—}90.5$ К, $\Delta T = 0.2\text{—}0.4$ К).

Хорошее качество кристаллов (однородность катионного состава, низкое содержание примесей алюминия, высокая стабильность) позволило исследовать такие чувствительные к совершенству кристаллической структуры физические явления, как упорядочение кислорода и взаимодействие магнитной и электронной подсистем.

ВЫРАЩИВАНИЕ И СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ



Н. А. Пыльнева, Н. Г. Кононова, И. А. Лисова,

А. М. Юркин, В. И. Лисойван

КТИ Монокристаллов СО РАН, ИНХ СО РАН, Новосибирск

Двойной борат лития-цезия $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ (CLBO) [1] является перспективным материалом для нелинейной оптики благодаря удачному сочетанию широкой области прозрачности и достаточно высокой нелинейности с возможностью получения крупных кристаллов. Однако существуют серьезные проблемы со структурным совершенством выращенных кристаллов, что ограничивает их практическое применение [2].

CLBO — конгруэнтно плавящееся соединение и может быть выращен как из стехиометрического плава, так и из раствора в расплаве. С целью получения качественных оптически однородных кристаллов рост осуществлялся из раствор-расплава на затравку методом снижения температуры. Для снижения вязкости и улучшения перемешивания боратных расплавов использовали добавки оксида молибдена. Идентификация фаз проводилась рентгенофазовым анализом и определением генерации в выращенных кристаллах второй гармоники от ИАГ:Nd лазера. Проведенные исследования позволили выявить оптимальные концентрации флюса и технологические параметры для выращивания объемных монокристаллов CLBO размерами $60 \times 40 \times 20$ мм без включений и трещин, имеющих тетрагональную структуру с $I42d$ симметрией и параметрами решетки $a = 10.471(2) \text{ \AA}$; $c = 8.918(2) \text{ \AA}$.

Оценка физических и нелинейно-оптических свойств выращенных кристаллов показала, что они весьма близки к ранее опубликованным [2]. Твердость по Моосу — 5.5. Диапазон прозрачности 0.18—2.7 мкм, НЛО коэффициент $d_{33} \sim 1$ Пм/В, угловая и спектральная ширина синхронизма 0.5

мрад см и 0.1 нм·см соответственно. Угол сноса на 0.53 мкм - 2 град.

Изготовлены и опробованы нелинейно-оптические элементы CLBO размерами до 7×7×10 мм под вторую и четвертую гармоники ИАГ:Nd лазера.

Проводятся исследования по выявлению причин, препятствующих выращиванию объемных оптически однородных кристаллов CLBO, и методов их устранения.

1. Yusuke Mori, Ikuo Kuroda, Satoshi Nakajima, et al. // J. Cristal Growth. 1995. V. 156. P. 307—309.
2. Yusuke Mori, Ikuo Kuroda, Satoshi Nakajima, et al. // J. Appl. Phys. Lett. 1995. V. 67. № 13. P. 1818—1820.

МОНОКРИСТАЛЛЫ СИНТЕТИЧЕСКОГО АЛМАЗА: РОСТ, РЕАЛЬНАЯ СТРУКТУРА, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ

**Ю. Н. Пальянов, Ю. М. Борздов, А. Ф. Хохряков,
В. А. Гусев, А. Г. Сокол, В. А. Лаптев**
ИМП СО РАН, Новосибирск; ВНИИСИМС, Александров

На беспрессовой аппаратуре высоких давлений типа “разрезная сфера” (БАРС) получены и исследованы кристаллы синтетического алмаза массой до 2.5 карат [1, 2]. Кристаллы выращены на затравку в ориентациях [100] и [111] методом температурного градиента в металл-углеродных системах при давлении 55—60 кбар в интервале температур 1400—1750°C.

Нарушения реальной структуры кристаллов представлены: трехмерными дефектами (включения тэнита, оксидов, силикатов, алмаза и флюида, напряжения), двумерными (двойниковые ламели, дефекты упаковки, зоны роста), линейными (дислокации) и точечными (дефектно-примесные

центры, обусловленные вхождением N, Ni, B и As в решетку алмаза).

В серии экспериментов выращены кристаллы типа IaA+Ib, содержащие области от 10 до 30 мм³, не имеющие дислокаций, дефектов упаковки и других дефектов, разрешаемых методами рентгеновской топографии.

В зависимости от температуры, скорости роста и состава среды кристаллизации, реализованы условия роста основных типов кристаллов: Ib, IaA, IIa и IIb. Установлено, что основными факторами, определяющими преимущественное образование А-центров в алмазе, являются: температура и время роста или отжига, скорость роста, дефектность реальной структуры кристаллов. Сложности исследования процессов агрегации азота в структуре алмаза связаны с тем, что "отжиговой" и ростовой механизмы могут действовать одновременно.

Для полученных кристаллов определены оптические, люминесцентные, теплофизические и электрофизические свойства.

Концентрация азотных центров изменяется в интервале от единиц до сотен ppm. Область оптической прозрачности материала может достигать 220 нм, что соответствует краю фундаментального поглощения. В видимой и ближней ИК-области отсутствуют центры рассеяния и поглощения света. Геммологические свойства алмазов приведены в работе [3].

Теплопроводность кристаллов ряда Ib—IaA изменяется в зависимости от условий роста в интервале 4—15 Вт/(см К) для алмазов типа IIa $K \approx 20$ Вт/(см·К) [4].

Энергия активации проводимости для алмазов *n*-типа изменяется в интервалах 0.5—0.57 эВ. Для алмазов *p*-типа энергия активации составляет в среднем 0.36 эВ и в значительной степени обусловлена избирательным вхождением примесей в пирамиды роста различных граней [5].

Наряду с традиционными областями применения алмазов, связанными с прецизионным инструментом и ювелирным делом, на основе проведенных испытаний, рассмотрены перспективы применения алмазов в качестве теплосто-

ков, сцинтилляционных датчиков, оптических квантовых генераторов и терморезисторов.

1. Пальянов Ю. Н., Малиновский И. Ю., Борздов Ю. М. и др. // ДАН СССР. 1990. Т. 226. № 2. С. 1221.
2. Пальянов Ю. Н., Хохлаков А. Ф., Борздов Ю. М. и др. // Геология и геофизика. 1997. в печати
3. Shingley J. E., Fritsch E., Koivula J. L. et al. // Gems and Gemology. 1993. V. 29. № 4. P. 228.
4. Antsigin V. D., Gusev V. A., Rylov G. M. et al. // J. Crystal Growth. 1995. V. 151. P. 312.
5. Лаптев В. А., Помчалов А. В., Мартынов С. А. и др. // Материалы VI Российской конф. "Физика и технология алмазных материалов". М.: Полирон, 1996. С. 5—8.

ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ РОСТА И РАСТВОРЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ ОТ ИХ РАЗМЕРОВ

Н. К. Толочко, И. А. Ядройцев, В. А. Янусов,
Н. В. Соболенко, С. Е. Мозжаров

Институт технической акустики АН Беларуси, Витебск

Ранее нами были экспериментально исследованы (на примере алюмокалиевых квасцов) закономерности изменения размеров кристаллов при их коллективном росте r_g и растворении r_d [1]. Рост и растворение проходили как раздельно, так и в рамках единичного цикла перекристаллизации. Результаты экспериментов свидетельствуют о наличии определенных зависимостей скорости роста V_g и растворения V_d кристаллов от их исходных размеров r_0 . Чем больше r_0 , тем больше V_g и меньше V_d . По мере увеличения r_0 указанные зависимости становятся все менее выраженными и практически исчезают, когда r_0 начинает превышать некоторые предельные значения. Как следствие, при перекристаллизации более крупные кристаллы растут, а более мелкие растворяются. Вместе с тем имеются кристаллы с некоторым промежуточным критическим размером, который не изменяется к концу цикла перекристаллизации.

В данной работе (на примере тех же квасцов) экспериментально исследованы закономерности изменения во времени размеров индивидуальных кристаллов при их росте и растворении. Результаты экспериментов показывают, что характер изменения V_g и V_d для индивидуальных кристаллов по мере увеличения или уменьшения их размеров в целом такой же, как и для коллектива кристаллов, имеющих разные размеры. При росте с увеличением r_g значения V_g повышаются вначале быстро, а затем все более медленно. При растворении с уменьшением r_d значения V_d повышаются вначале медленно, а затем все более быстро.

Таким образом, можно представить следующую картину развития во времени процессов коллективного роста и растворения кристаллов. В начальный момент роста или растворения кристаллы с различными значениями r_0 имеют некоторые определенные значения V_g и V_d , различные для разных по размерам кристаллов. По мере развития указанных процессов размеры кристаллов изменяются (увеличиваются или уменьшаются). Соответственно в каждый последующий момент времени кристаллы приобретают новые значения V_g и V_d . Эти новые значения для разных по размерам кристаллов также различны. Но вместе с тем для каждого индивидуального кристалла они отличаются от тех значений V_g и V_d , которые имел кристалл в предшествующий момент времени.

На основании анализа экспериментальных данных получены уравнения, описывающие изменения V_g и V_d в зависимости от размеров кристаллов. С помощью этих уравнений построены расчетные зависимости изменения размеров кристаллов при их коллективном и индивидуальном росте и растворении, которые довольно хорошо согласуются с аналогичными экспериментальными зависимостями.

Размеры кристаллов в выполненных экспериментах были сравнительно велики — от десятых долей до нескольких миллиметров. Поэтому зависимости скорости их роста и растворения от размеров не представляется возможным объяснить, исходя из уравнения Оствальда, устанавливаю-

щего связь между размерами кристаллов и растворимостью, так как применимость оствальдова механизма ограничена: он справедлив лишь для кристаллов с размерами не более 1 мкм. На сегодняшний день истинные причины этих зависимостей для сравнительно крупных кристаллов остаются невыясненными.

С учетом полученных результатов рассмотрены принципиальные возможности управления процессами перекристаллизации в растворах в практике получения дисперсных кристаллических продуктов и выращивания монокристаллов.

1. Годочко Н. К., Кашивич И. Ф., Мозжаров С. Е. и др. // Кристаллография. 1996. Т. 41. № 3. С. 1–4.

ТЕТРАКООРДИНИРОВАННЫЕ СТРУКТУРЫ В РАМКАХ ОБОБЩЕННОЙ КРИСТАЛЛОГРАФИИ

А. Л. Талис

ВНИИСИМС, Александров

Изучение твердых тел с ближним порядком ставит физику твердого тела перед необходимостью обобщения классической кристаллографии. Для тетракоординированных структур эта обобщенная кристаллография представляет собой синтез модульного подхода Н. А. Бульenkова [1] с локальным [2] и политопным [3].

Основными этапами построения данной теории можно считать следующие:

1) Переформулировка локальной теоремы [2], позволившая дать определение модуля [1]. Определение стабильного модуля ГЦК-решетки.

2) Определение модулей тетраэдрических структур (t -модулей) и их вложений в политоп $\{3,3,5\}$ и политоп $\{3,3,5\}^d$ с линейными дефектами ($\{3,3,5\}^d$).

3) Определение модулей тетракоординированных структур (ТКМ) как реализующихся (с допустимыми напряжениями) в трехмерном евклидовом пространстве E^3 подструктур политопов $\{240\}$ и $\{240\}^d$. Систематика ТКМ в форме квадрата Кэли для t -модулей, который отображает закономерности перехода от кристаллических к некристаллическим ТКС.

4) Отображение генерируемых ТКМ линейных подструктур ТКС на E^2 , приводящее к разбиению E^2 на декорированные полигоны, вершины которых принадлежат гексагональной сетке. Определение закона сборки этих полигонов (закона модульной алмазной сборки) и построение ТКС, совместимых с кристаллической матрицей: геликоидов, двойниковых и межзеренных границ и т. п. [4].

5) Представление политопа $\{240\}$ в рамках расслоения Хопфа и отображение его линейных подструктур, генерируемых ТКМ, на сферу S^2 по (кубооктаэдрическому) закону модульной алмазной сборки. Отображение $\{240\}^d$ в кубооктаэдр, грани которого разбиты на декорированные полигоны, и построение разбиения ленты E^2 на полигоны при качении этого кубооктаэдра. Построение некристаллической ТКС, соответствующей этому разбиению.

6) Разбиение (частей) E^2 на декорированные полигоны посредством качения соответствующих политопов вдоль осей симметрии ТКМ. Перечисление групп W -симметрии этих разбиений, которое позволяет получить все симметрично-возможные алмазоподобные структуры, являющиеся объединением линейных подструктур.

“Симметричная” возможность существования ТКС является лишь необходимым условием, поэтому для некоторых априори полученных моделей ТКС рассчитаны определенные физические параметры.

1. Бульенков Н. А. О возможной роли гидратации как ведущего интегративного фактора в организации биосистем на различных уровнях их иерархии // Биофизика. 1991. Т. 36. 2. С. 181—242.
2. Делоне Б. Н., Долбильни Н. П., Штогрин М. И., Гелшутин Р. В. Локальный критерий правильности системы точек // ДАН СССР. 1976. Т. 227. № 1. С. 19—21.

3. Mosseri R., Di Vincenzo D. P., Sadoc J. F., Brodsky M. H. Polytope Model and Electronic and Structural Properties of Amorphous Semiconductors // Phys. Rev. 1985. B32. № 6. P. 3974—4000.
4. Талис А. Л. Тетракоординированные структуры в рамках модульного подхода // Труды II международной конференции "Реальная структура и свойства ацентричных кристаллов". Александров. 1995. С. 117—144.

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ВИСМУТА СО СТРУКТУРОЙ СИЛЛЕНИТА

Ю. Ф. Каргин

ИОНХ им. Н. С. Курнакова РАН, Москва

Синтетические фазы со структурой силленита в системах $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Me}_x\text{O}_y$ до середины 60-х годов отождествляли с метастабильной О. Ц. К. модификацией $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (изученной Л. Силленом), стабилизированной примесями элементов II—VII групп. Однако анализ фазовых равновесий в системах $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Me}_x\text{O}_y$ показывает, что эти фазы являются индивидуальными химическими соединениями. В системах с SiO_2 , GeO_2 , TiO_2 состав силленитов отвечает отношению оксидов висмута и металла 6:1, для V_2O_5 , Al_2O_3 , Ga_2O_3 , Fe_2O_3 — от 12:1 до 25:1, а в системах с ZnO , CdO — 24:1 и 5:3 [1]. Существенная вариация состава изоморфных соединений была неясна с кристаллохимической точки зрения и обусловила необходимость детального структурного анализа. Кристаллическая структура $\text{Bi}_{12}\text{Mo}_{20}$ (федоровская группа 123) построена из BiO_5 -полиэдров, связанных по ребру в димеры, которые соединяют трансляционно идентичные $[\text{M}^{4+}\text{O}_4]$ -тетраэдры [2] для $\text{M} = \text{Fe}$, Zn [3], соответственно $1/2$ и $2/3$ тетраэдров занимают ионы Bi^{3+} (что отвечает $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ и $\text{Bi}_{38}\text{ZnO}_{60}$). Т. е., согласно [2, 3] кислородная подрешетка силленитов является бездефектной, а электронейтральность достигается окислением Bi в тетраэдрических позициях до 5-валентного состояния. Путем замены M^{4+} на комбинации $[\text{M}^{3+} + \text{M}^{5+}]$, $[\text{M}^{2+} + \text{M}^{6+}]$ нами реализова-

но около 60 новых соединений [4]. Однако нам не удалось обнаружить Bi^{5+} в соответствующих кристаллах химическим анализом, а в системах с 5-валентными элементами (P, V) были получены соединения состава $\text{Bi}_{25}\text{MeO}_{40}$ и $\text{Bi}_{24}\text{M}_2\text{O}_{41}$ (для которого условие электронейтральности требует размещения дополнительного кислорода в ячейке). Результаты нейтронографических исследований монокристаллов различных силленитов (обобщенные в [5, 6]) показывают, что в элементарной ячейке “идеальных” силленитов четырехвалентные катионы Ge, Si, Mn занимают две тетраэдрические полости с $q = 1$, в $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ образуются 10 % вакансий Ti (размер больше оптимального), сопровождающихся двумя вакансиями кислорода в позиции O(3). При этом ближайшие BiO_5 -полиэдры, теряющие общую вершину, перестраиваются в тригональные бипирамиды BiO_4E с неподеленной парой висмута в экваториальной плоскости. Для соединений с различными катионами в тетраэдрических позициях, например $\text{Bi}_{24}\text{FePO}_{40}$, изменяются расстояния $\text{Bi}-\text{O}(3)$ в соответствии с размерами и зарядом M атома. В силленитах с трех- и двухвалентными катионами (Al, Ga, Fe, Tl, Zn) $1/2$ или $2/3$ MO_4 позиций замещается BiO_3E зонтичными группами, с одновременным образованием вакансии кислорода O(3). Для $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ заселенность тетраэдрических позиций BiO_3E -группами составляет 80 %. В случае 5-валентных элементов (P, V) компенсация избыточного заряда M катиона осуществляется путем вхождения дополнительного аниона кислорода в позиции (6b). В результате четыре BiO_5 полиэдра приобретают общую вершину и стыкуются попарно треугольными гранями. Таким образом, решающую роль в возможности существования обширного класса изоморфных соединений типа силленита играет висмуткислородная подрешетка, а адаптация структуры к различным катионам осуществляется за счет взаимных подвижек атомов Bi и O при образовании вакансий или вхождении дополнительного кислорода и изменении пространственной ориентации неподеленной $6s^2$ пары Bi. Существование соединений со статистическим чередованием по эквивалент-

ным кристаллографическим позициям катионов, радиусы которых различаются более чем в 2 раза, тем не менее не приводит к совершенному изоморфизму и во многих случаях наблюдается ограниченная взаимная растворимость силленитов.

Взаимосвязь состава, структуры и свойств силленитов иллюстрируется на примере оптического вращения (ОВ), которое требуется учитывать при изучении фоторефрактивных характеристик кристаллов. Показано, что основной вклад в величину ОВ силленитов дают электронные переходы с участием s - и p -орбиталей атомов висмута. Вклад оптически активных $[\text{MO}_4]^{n-}$ -комплексов в величину ОВ является отрицательным и определяется положением в шкале энергий электронного перехода с наименьшей энергией $t-2e$ для таких комплексов. Замещение Ti на V , переход которого расположен в области меньших частот, снижает суммарную величину ОВ, а замещение $[\text{TiO}_4]$ на $[\text{PO}_4]$ группы, электронный переход которых находится в области частот $> 50\,000\text{ см}^{-1}$, приводит к росту ОВ [7].

1. Скориков В. М., Каргин Ю. Ф. // Исследования по неорганической химии и химической технологии. М.: Наука, 1988. С.261—278.
2. Abrachams S. C., Jameson P. B., Bernstein I. L. // J. Chem. Phys. 1967. № 10. P. 4043.
3. Craig D. C., Stephenson N. S. // J. Solid State Chem. 1975. V. 15. P. 1—8.
4. Каргин Ю. Ф., Марьин А. А., Скориков В. М. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1982. Т. 18. № 10. С. 1605—1614.
5. Radaev S. F., Simonov V. I., Kargin Yu. F., Scorikov V. M. // Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 1992. V. 29. P. 383—392.
6. Радаев С. Ф., Симонов В. И. // Кристаллография. 1992. Т. 37. № 4. С. 914—941.
7. Бурков В. И., Каргин Ю. Ф., Волков В. В., Zubovich H. Ю. // Неорган. материалы. 1994. Т. 30. № 8. С. 1078—1082.

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ФОРМИРОВАНИЯ РЕАЛЬНЫХ КРИСТАЛЛОВ СО СТРУКТУРОЙ БЕРИЛЛА

М. А. Михайлов, Т. В. Демина

Институт геохимии им. А. П. Виноградова, Иркутск

В сухих условиях (из раствора в расплаве, из расплава и в процессе твердофазного взаимодействия окислов) получены твердые растворы на базе изоструктурных соединений: берилла (Б, $\text{Al}_2\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$), бериллиевого индиалита (БИ, $\text{Mg}_2\text{BeAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$), кордиерита и индиалита (К и И, $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$), а также их изоморфные разновидности (общая формула $\text{O}_2\text{T}_3\text{T}_6\text{X}_{18}\text{R}_n$). На фоне установленных ранее явлений [1, 2] выявлен ряд новых закономерностей:

- в широком поле четырехкомпонентных расплавов системы $\text{BeO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ образование БИ (основой которого является монокольцо Si_6O_{18}) происходит благодаря формированию группировок MgO_6 , разрушающих метастабильные более высокотемпературные каркасные, слоистые и цепочечные фрагменты расплава, включающие группы MgO_4 ;

- последовательность выделения твердых растворов на основе Б, БИ и К в расплавных средах определяется отношением Mg/Be исходных композиций и формой введения бериллия в расплав;

- выявлены схемы изоморфизма, лежащие в основе 4 типов эволюции взаимных твердых растворов Б, БИ, К и КИ ("компонента Ньютона", $\text{Mg}_2\text{Be}_2\text{Si}_7\text{O}_{18}$): I тип (где К вытесняется, в основном, миналом БИ) реализуется с участием трех схем (основной $2\text{Al} \rightarrow \text{Be} + \text{Si}^*$ и второстепенных $\text{Al} \rightarrow \text{Be} + \text{R}$, где $\text{R} = \text{Ca}, \text{Na}$ и $\text{Al}_{\text{IV}} + \text{Mg}_{\text{VI}} \rightarrow \text{Be}_{\text{IV}} + \text{Al}_{\text{VI}}$), II

* В схемах изоморфизма стрелка указывает направление замещения "было—стало".

тип (К и Б замещается миналом БИ), III тип (Б и БИ вытесняется КН) происходит при $Al \rightarrow Si$, IV тип (Б замещает минал БИ при большом стабильном количестве минала К в твердом растворе) происходит благодаря схеме $Al_{IV} + Mg_{VI} \rightarrow Be_{IV} + Al_{VI}$. IV тип является вынужденным и резко сменяется вторым;

- введение природного секанинита ($C, Fe_2Al_4Si_5O_{18}$) в систему “стехиосмесь К — растворитель” не привело к обогащению кристаллов К миналом С в существенно восстановительных условиях при буферирующем действии стального тигля;

- кристаллизация в системе “стехиосмесь бацитита — растворитель — следы Al_2O_3 ” приводит к формированию БИ, обогащенного ионом Sc^{3+} и миналом КН, вызывая образование вакансий во всех структурных позициях;

- внедрение минала БИ в Б и минала КН совместно со Sc^{3+} в БИ демонстрирует реальность вхождения более высокозарядных ионов в смежные O- и T'-позиции;

- представление о БИ, как о твердом растворе, помогает сделать вывод: ионы Cr^{3+} , V^{3+} , Ti^{3+} вовлекаются в октаэдры этого соединения, не вытесняя Mg^{2+} , благодаря присутствию здесь минала берилла (замещению Al^{3+}); причем количество этих изоморфных элементов нарастает от К через БИ к Б, а для Fe^{2+} , Na^+ , Rb^+ и Cs^+ — картина обратная;

- непонятно пока, почему Sc накапливается в максимальных количествах (0.51 ат. ед.) в БИ, где октаэдры заняты Mg^{2+} и частично Al^{3+} , тогда как в Б, где ион — хозяин октаэдра только Al^{3+} — в существенно меньших (0.23 ат. ед.), а в К, где в O-позиции только Mg^{2+} — в незначительных (0.01 ат. ед.);

- труднообъясним факт значительного понижения количества Be в T'-позиции Б и БИ при внедрении Cr^{3+} и V^{3+} в октаэдры этих соединений по обычным схемам $Al^{3+} \rightarrow Cr^{3+}$ и $Al^{3+} \rightarrow V^{3+}$;

- малые количества Na в Б, БИ, К и И (0.01—0.10 ат. ед.), полученных в раствор-расплавных средах, насыщенных

солями натрия, связываются с отсутствием группы H_2O , играющей кристаллохимическую роль “распорок”, по Бакакину В. В. и Белову Н. В. [3].

Процессы формирования составов твердых растворов на основе Б, Би, К(И) и выделения их как фаз регламентируются двумя факторами: кристаллохимическими возможностями структурного типа берилла и особенностями среды минералообразования (соотношением видообразующих и примесных элементов, как в исходных композициях, так и на границе “кристалл—среда”, ассоциациями и очередностью выделения фаз, наличием группы H_2O , окислительно-восстановительными условиями, температурой).

1. Демина Т. В., Михайлов М. А. // Эксперимент в минералогии. Труды XII Всесоюз. совещ. по экспериментальной минералогии. 1993. Т. II. С. 154—189.
2. Цинобер Л. Н., Самойлович М. И., Демина Т. В., Бобр-Сергеев А. А. // Кристаллография. 1977. Т. 22. Вып. 2. С. 354—358.
3. Бакакин В. В., Белов Н. В. // Геохимия. 1962. № 5. С. 420—433.

КАЛИБРОВОЧНАЯ ТЕОРИЯ ДИСЛОКАЦИЙ И ДИСКЛИНАЦИЙ В КВАЗИКРИСТАЛЛАХ

А. И. Мусиенко

МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва

Ранее в нашей работе [1] была предложена калибровочная теория дислокаций и дисклинаций в кристаллах с многоатомными решетками. В настоящей работе предлагается обобщение этой теории на случай квазикристаллов. Сегодня существование дислокаций и дисклинаций в квазикристаллах подтверждено многочисленными экспериментами [2]. В то же время до сих пор отсутствует полевая теория, позволяющая описывать динамику линейных дефектов и упругих полей в квазикристаллах. Такая теория предлагается в настоящей работе.

Мы используем континуальное (называемое также гидродинамическим [3]) описание квазикристалла. В этом подходе d -мерный квазикристалл рассматривается как анизотропная сплошная среда с квазикристаллической симметрией, в каждой точке которой задан вектор смещения частиц континуума u_i , $i = 1, \dots, d$ и фазонная переменная w_j , $j = 1, 2, \dots, r - d$, где r — ранг квазикристаллической обратной решетки, т. е. наименьшее число целочисленно независимых векторов в любом наборе, генерирующем решетку. Природу фазонной переменной легче всего объяснить с помощью проекционной модели квазикристалла [3]. Согласно этой модели квазикристалл можно рассматривать как результат проекции атомов некоторой полосы B r -мерного кубического кристалла (так называемого пракристалла) на d -мерную гиперплоскость H , образующую иррациональный угол с кристаллографическими плоскостями пракристалла и параллельную B . Обычные r -мерные смещения атомов пракристалла проецируются на гиперплоскость H . Компоненты этих смещений, параллельные H , переходят в обычные (так называемые “фононные”) смещения атомов квазикристалла, а компоненты, нормальные H , определяют значения фазонных переменных. Другими словами, фазонная волна представляет собой волну перестроек атомной структуры квазикристалла. Дефекты в кристалле являются проекциями дислокаций и дисклинаций, существующих в пракристалле, на гиперплоскость H .

Введем r -мерный вектор смещений частиц квазикристаллического континуума u_j . Первые d компонент вектора — это обычные (“фононные”) смещения, а остальные $r - d$ — фазонные переменные. Теперь мы можем построить калибровочную теорию дислокаций и дисклинаций в квазикристалле по аналогии с развитой в [1] калибровочной теорией линейных дефектов в кристаллах с многоатомными решетками. Все уравнения работы [1] остаются в силе и в случае квазикристалла, но те индексы, которые в [1] были 4-мерными (наличие в теории 4-мерных индексов связано с последовательным учетом динамических эффектов и ко-

нечности скоростей звука, что приводит к явлениям, аналогичным релятивистским эффектам в электродинамике, поэтому мы также различаем ковариантные и контравариантные индексы) станут $(d + 1)$ -мерными (в приведенных ниже формулах они обозначены греческими буквами), а N -мерные — r -мерными (далее они обозначаются латинскими буквами), N — число атомов в элементарной ячейке многоатомного кристалла.

Важнейшим результатом работы является построение лагранжиана взаимодействия дислокаций и дисклинаций с упругими (фононными и фазонными) полями

$$L_{\text{int}} = -\frac{1}{a} B^{\gamma\mu\epsilon} K_{\gamma\mu\epsilon}, \quad (1)$$

где a — размерная константа, 4-мерный тензор тока дефектов (без учета дисклинационных членов):

$$K_{\gamma\mu\epsilon}(x_\zeta) = e_{\gamma\mu\epsilon\lambda} J_n^\lambda(x_\zeta), \quad (2)$$

где

$$J_n^\lambda(x_\zeta) = \tau^\mu b_n V^\lambda \delta(x_\zeta^\mu - x_\zeta^\mu), \quad (3)$$

$e_{\gamma\mu\epsilon\lambda}$ — 4-мерный тензор Леви-Чивиты, τ^μ — единичный вектор, касательный к линии дислокации, b_n — вектор Бюргерса, $V^\lambda = (a, \mathbf{V})$, \mathbf{V} — 3-мерный вектор скорости движения дислокации, x_ζ^μ — координаты дислокационной линии, $B^{\gamma\mu\epsilon}$ — тензорный потенциал. Как показано в работе [1], он связан с наблюдаемыми полями механических напряжений следующим неангмиллсовским соотношением:

$$\sigma^{\mu\epsilon} = \frac{\partial}{\partial x^\gamma} B^{\gamma\mu\epsilon}. \quad (4)$$

Из лагранжиана (1) можно найти основные уравнения теории (аналог уравнений Максвелла в электродинамике). Варьируя лагранжиан (1) по координатам дефектов, находим силу, действующую на единицу длины линейного дефекта со стороны упругих (фононных и фазонных) полей. В

работе показано, что калибровочной группой теории является группа $SO(r) > T(r)$, где $>$ — символ полупрямого произведения групп.

Работа выполнена при поддержке Конкурсного центра фундаментального естествознания при Санкт-Петербургском государственном университете Госкомвуза РФ, шифр гранта 95-0-7.0-48.

1. Мусиенко А. И., Копчик В. А. // Кристаллография. 1996. Т. 41. № 4. С. 586—590.
2. Bohlsing J., Trebin H.-R. Aperiodicity and Order. V. 2. Boston etc.: Academic Press. 1989. P. 183—221.
3. Lubensky T. C. Aperiodicity and Order. V. 1. Boston etc.: Academic Press. 1988. P. 199—280.

СТРУКТУРНОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ И КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ НИОБАТОВ—ТАНТАЛАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ ПЕРЕМЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА

Н. В. Сидоров, М. Н. Палатников, В. Т. Калинин
ИХТРЭМС КНЦ РАН, Апатиты

Исследование несовершенств кристаллической структуры является актуальной задачей современного материаловедения. Именно отклонения структуры и состава кристалла от идеального определяют качество многих практически важных физических характеристик. В сегнетоэлектрических кристаллах ниобатов и танталатов щелочных металлов, характеризующихся широкой областью гомогенности на фазовой диаграмме и, следовательно, могущих расти с переменным химическим составом, роль структурного упорядочения в формировании физических параметров кристалла исключительно велика.

В докладе представлены результаты исследований по спектрам комбинационного рассеяния света (КРС) особенностей структурного упорядочения в высокосовершенных кристаллах ниобата и танталата лития конгруэнтного и стехиометрического составов, в этих же кристаллах, легированных различными редкоземельными элементами, в кристаллах ниобата лития переменного химического состава и в твердых растворах на их основе. Выполнена интерпретация спектров кристаллов с различной степенью упорядочения структурных единиц. Показано, что значительное влияние на физические характеристики кристаллов ниобата и танталата лития оказывают особенности упорядочения структурных единиц (катионов, кластеров, вакансий) в катионной подрешетке вдоль полярной оси. Уже при малых концентрациях примесных ионов (менее 0.1 мас. %) обнаруживается нарушение порядка чередования катионов вдоль полярной оси и искажения кислородного каркаса кристалла. В катионной подрешетке кристаллов ниобата лития с составом, отличным от стехиометрического, обнаружена сверхструктурная упорядоченная подрешетка кластерообразных собственных и примесных дефектов, которая дает свой колебательный спектр, отличный от спектра фундаментальных колебаний. Причем частоты линий этого спектра не зависят от химического состава кристалла, а их интенсивность определяется степенью разупорядочения структурных единиц в катионной подрешетке вдоль полярной оси. В высокосовершенных кристаллах ниобата лития (в которых порядок чередования катионов вдоль полярной оси близок к идеальному: Li, Nb, вакантный октаэдр) такая подрешетка отсутствует, и в спектре КРС проявляются только линии, соответствующие фундаментальным колебаниям. Этот факт позволяет точно определить стехиометрический состав кристалла ниобата лития. Выполнено теоретическое моделирование упорядочения структурных единиц в катионных подрешетках кристаллов ниобатов-танталатов щелочных металлов различного химического состава. Показано, что в определенном диапазоне концентраций легирующих примесей

и собственных дефектов монокристаллы ниобата лития, выращенные из расплава конгруэнтного состава, по степени структурного совершенства приближаются к монокристаллам стехиометрического состава и обладают повышенной стойкостью к повреждению лазерным излучением (пониженным эффектом фоторефракции).

Подробно исследованы и интерпретированы структурные перестройки в сериях керамических твердых растворов на основе ниобатов-танталатов щелочных металлов ($\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$, $x, y = 0-1$). В таких системах нарушения трансляционной инвариантности в катионной подрешетке с изменением x и y очень существенны. Так, в твердых растворах ($x = 0.1$; $y = 0-1$) они приводят к структурному фазовому переходу (при $x = 0.1$; $y = 0.55$), при котором происходит изменение пространственной группы, характеризующей элементарную ячейку. При этом симметрия кислородного каркаса системы также изменяется. В твердых растворах $\text{LiNb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_3$ с изменением y не обнаружено структурных фазовых превращений, однако обнаружены и исследованы по спектрам КРС области сравнительно устойчивого состояния твердых растворов ($y < 0.2$; $y > 0.8$) и области с повышенной разупорядоченностью структуры ($0.2 < y < 0.8$).

НАСЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ НЕСОВЕРШЕНСТВ В УСЛОВИЯХ ПРОФИЛИРОВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ КАРБИДА КРЕМНИЯ

В. А. Карачинов

НГУ, Новгород

Карбид кремния, являясь политипным соединением, представляет значительный интерес как материал оптоэлектроники, силовой и СВЧ-техники. Существующие методы профилирования карбида кремния позволяют не толь-

ко воспроизводимо получать монокристаллы в виде цилиндров, трубок, призм и пластин, но и осуществлять микропрофилирование стандартных подложек, что существенно расширяет области применения материала [1, 2, 3]. Однако приборная реализация и вопросы коммерческой пригодности кристаллов карбида кремния требуют решения задачи повышения их структурного совершенства.

В настоящем сообщении в рамках теории наследования обобщаются результаты экспериментальных исследований процессов дефектообразования при профилировании кристаллов карбида кремния. Методика изучения реальной структуры кристаллов включала методы рентгеновской дифракционной топографии, химического анизотропного травления, оптической и растровой электронной микроскопии.

Сублимационное профилирование. Превалирующими дефектами монокристаллов, профилирование которых осуществлялось в процессе выращивания из паровой фазы по известной технологии [1], были: дислокации, блоки и поры.

Процесс профилирования незначительно (в пределах порядка) изменяет плотность дислокаций и существенно влияет на характер распределения их по длине и диаметру кристалла. Неоднородность распределения плотности дислокаций наиболее резко проявляется у кристаллов в форме пластин, прямоугольных и треугольных призм.

Предложена модель, описывающая динамику дислокаций с учетом доминирующих механизмов наследования. Показано, что сложное профилирование (метод пережима и выпуклостей) позволяет эффективно изменять коэффициент наследования дислокаций.

Делается вывод о том, что система “торчковых” дислокаций в кристаллах карбида кремния является “дислокационной памятью” формы и условий роста. Выдвинуто предположение о том, что сквозные микропоры, проявляющиеся в виде крупных гексагональных ямок травления, являются отрицательными кристаллами.

Эрозионное профилирование. Размерное формообразование исходных пластинчатых, объемных монокристаллов и поликристаллических спеков осуществлялось методами электроэрозии в жидких диэлектриках [3].

Эксперименты показали, что в условиях действия импульсных тепловых нагрузок, когда исключается реализация пластических свойств материала, формируется нарушенный слой, наследующий типичные эрозионные эффекты: лунки, сколы, микротрещины.

Толщина нарушенного слоя и концентрация дефектов в нем зависят как от электрических режимов эрозии, так и от кристаллографического направления.

Установлено, что состав диэлектрической среды влияет на характер науглероживания поверхности и образование окислов в области реза. При этом образование неоднородно распределенного углерода вызывает формирование дефектов в виде отдельных углублений.

Микрорельеф нарушенного слоя в зависимости от энергии импульсов и направления обработки формируется как суперпозиция всей поверхности лунок, так и в результате сложения их краевых поверхностей.

1. Левин В. Н., Таирова и др. // Изв. АН СССР. Серия Неорганич. материал. 1978. Т. 14. № 6. С. 1062—1066.
2. Карачинов В. А. // Межвузовский сборник. Новгород: НПИ. 1989. С. 81—86.
3. Баженов О. Г., Карачинов В. А. // Письма в ЖТФ. 1996. Т. 22. Вып. 21. С. 28—29.

ИСТОРИЯ И СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ТЕРМОДИНАМИКИ ГРАННЫХ ФОРМ КРИСТАЛЛОВ

М. В. Провоторов, Р. В. Казанцев

РХТУ им. Д. И. Менделеева, Москва

Этот вопрос имеет более чем столетнюю историю. Им занимались такие классики науки, как Дж. В. Гиббс (1839—1903 гг), П. Кюри (1859—1906 гг), У. Томсон-Кельвин (1824—1907 гг), Ю. (Г.) В. Вульф (1863—1925 гг). Несмотря на ряд нерешенных вопросов, например, связанных с правомерностью аналогии между гауссовской минимизацией поверхностного натяжения для жидкостей и минимизацией удельной свободной поверхности энергии кристалла, ограниченного плоскими гранями, интерес к этой проблеме оказался в известной мере забытым. Хотя некоторые отступления от общности в доказательстве своей теоремы о пропорциональности полярных расстояний и удельных свободных поверхностных энергий граней (кристалл Вульфа) были впоследствии сняты А. Б. Млодзеевским (1952 г.). Однако столь распространенное обобщение логически как бы следующего за теоремой Вульфа уравнения Томсона-Кельвина, связывающего радиус капли с равновесным давлением, на все агрегатные состояния и на другие термодинамические параметры и многовариантные равновесия является сомнительным или, по крайней мере, строго недоказанным.

Таким образом, налицо очередная историческая иллюзия завершенности почти забытой классической проблемы термодинамики граниобразования, необходимость ее ревизии и систематического исследования. Результаты этой работы были получены путем введения некоторых новых понятий и доказательства ряда новых теорем, основные из которых приводятся ниже.

Определение (1) сингулярной точки грани, как конца вектора \mathbf{r}_i .

Определение (2) действительной грани, как грани равновесного кристалла Вульфа.

Определение (3) вырожденной грани, как равновесной грани, сингулярная точка которой лежит в вершине или на ребре равновесного кристалла Вульфа

Определение (4) мнимой грани, как равновесной грани, сингулярная точка которой лежит вне объема равновесного кристалла Вульфа.

Теорема 1. О тождественности критического зародыша и равновесного кристалла Вульфа.

Теорема 2. О пропорциональности изменения изобарно-изотермического потенциала кристаллизации (декристаллизации) ΔG_i среднему геометрическому абсолютных величин логарифмов коэффициентов пересыщения (недосыщения) или переохлаждения (перегрева) — Γ_i для i -й равновесной грани или i -й пирамиды роста.

Теорема 3. Об обратной пропорциональности равновесного Γ_{ip} и полярного расстояния равновесной грани $|r_i|$ (радиуса грани).

Теорема 4. О неустойчивости равновесия равновесного кристалла Вульфа.

Теорема 5. О переходе в устойчивое неустойчивого равновесия равновесного кристалла Вульфа под действием внешнего неравновесного периодического возмущения Γ_{in}

Теорема 6. О происхождении мнимых и действительных граней из вырожденных путем их поворота вокруг вершины или грани.

Теорема 7. О полярном распределении удельной свободной поверхностной энергии кристалла.

Теорема 8. О " Γ_{in} " неравновесной грани.

Теорема 1 дает тот неожиданный результат, что "кристаллический зародыш" может быть любых размеров и фактически является равновесным кристаллом.

Теорема 2 приводит к известным для растворов и газобразных маточных сред уравнениям, но обобщенных (в строгой форме) на расплавы и многовариантные физико-химические системы (например, кристаллизацию при изме-

нении концентрации и давления, концентрации и температуры и т. п.).

Теорема 3 приводит к строгому выводу уравнения типа Томсона-Кельвина, но для кристалла и для всех агрегатных состояний и многовариантных физико-химических систем.

Теоремы 4 и 5 показывают, что зародыш кристалла по теореме 1 (или равновесный кристалл Вульфа) подобен неустойчивому перевернутому вверх маятнику и может быть переведен в устойчивое состояние, описываемое дифференциальным уравнением устойчивого осциллятора, путем приложения к физико-химической системе периодического воздействия температуры, давления или концентрации подобно механическому "маятнику Капицы".

Теоремы 6 и 7 дают возможность легко получить общее уравнение полярного распределения удельной свободной поверхностной энергии для любых кристаллов (не только кубической сингонии).

Последняя теорема (8) говорит о признаках равновесной и неравновесной граней.

ВЫЧИСЛЕНИЕ УПРУГИХ КОНСТАНТ КВАЗИИЗОТРОПНЫХ МОНОМИНЕРАЛЬНЫХ ПОРОД НА ОСНОВЕ ВЫСШИХ ИНВАРИАНТОВ МАТРИЦ МОДУЛЕЙ УПРУГОСТИ

К. С. Александров, П. П. Турчин, Г. Т. Продайвода

КГУ, Институт физики СО РАН, Красноярск; КГУ, Киев

В физике твердого тела, геофизике и других науках о Земле нередко необходимы сведения о значениях упругих постоянных поликристаллов, отвечающих свойствам квазиизотропного или текстурированного агрегата. Из таких средних значений определяются, например, температуры Дебая кристаллов, упругие параметры моно- и полиминеральных горных пород, значения скоростей упругих волн в

земной коре и т. д. Обзор основных способов вычисления свойств квазиизотропных твердых тел, исходя из значений модулей упругой жесткости C_{ij} или констант податливости S_{ij} можно найти в [1]. Наиболее используемым является усреднение по Фойгту-Реуссу-Хиллу

$$\bar{K}_X = \frac{1}{2} (\bar{K}_\Phi + \bar{K}_P),$$

$$\bar{G}_X = \frac{1}{2} (G_\Phi + \bar{G}_P) \quad (1)$$

для модулей объемного сжатия K и модуля сдвига G квазиизотропного поликристалла. В работе [2] на примере кубических кристаллов было показано, что, используя высшие инварианты матриц $\|C_{ij}\|$ и $\|S_{ij}\|$, можно получать значения \bar{K} и \bar{G} , хорошо совпадающие с (1) и с результатами других способов усреднения для кристаллов гексагональной, тригональной, тетрагональной и ромбической сингоний. Вместе с тем, до настоящего времени не существовало объяснения "неинвариантности" детерминанта $D(C_{ij})$, равного для кубического кристалла

$$D_{куб} = (C_{11} + 2C_{12})(C_{11} - C_{12})^2 C_{44}^3. \quad (2)$$

Целью настоящей работы является рассмотрение причин, которые привели к отмеченному противоречию, и применение предложенного способа инвариантов, точнее собственных значений матриц упругих констант C_{ij} , S_{ij} , как еще одного метода определения средних значений упругих свойств квазиизотропных поликристаллов. Предлагаемый способ использован для вычисления средних упругих констант ряда мономинеральных горных пород, состоящих из одного состава кристаллитов разных сингоний, включая моноклинные кристаллы.

Показано, что причиной названного противоречия являются принятые в литературе правила перехода к сокращенным обозначениям компонент тензоров напряжений и деформаций $\sigma_{\alpha\beta}$ и $r_{\alpha\beta}$ ($\alpha, \beta = 1, 2, 3$), которые также приводят и к "неравноправию" в собственных значениях крис-

таллов всех сингоний. Выбор необходимых правил перехода [3] для устранения противоречия требует домножения элементов C_{11} , S_{11} , в соответствующих квадрантах матриц 6×6 , следующим образом

$$\left| \begin{array}{cc} 1 & \sqrt{2} \\ \sqrt{2} & 2 \end{array} \right| \text{ для } C_{11} \text{ и } \left| \begin{array}{cc} 1 & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{2} \end{array} \right| \text{ для } S_{11} \quad (3)$$

Для усреднения упругих констант минералов предложены два способа, в первом из которых \bar{K} рассчитывался из наибольшего из невырожденных собственных значений C_{11}

$$\bar{\lambda}_1 = 3\bar{K}_1, \quad 2\bar{G}_1 = (\bar{\lambda}_2 \bar{\lambda}_3 \bar{\lambda}_4 \bar{\lambda}_5 \bar{\lambda}_6)^{1/5} \quad (4)$$

во втором

$$\bar{K}_2 = \bar{K}_X, \quad 2\bar{G}_2 = \left[\frac{1}{3\bar{K}_2} \prod_{k=1}^5 \bar{\lambda}_k \right]^{1/5} \quad (5)$$

Сравнение значений модулей упругости (4), (5) с их экспериментальными аналогами для минералов гексагональной, тригональной, тетрагональной, ромбической и моноклинной сингоний показало, в целом, их близкое совпадение с значениями \bar{K}_X , \bar{G}_X . В то же время, для большинства кристаллов значения \bar{K}_1 систематически выше \bar{K}_X и даже \bar{K}_Φ , достигая для сильно анизотропных слюд 50 %. Одной из возможных причин такого превышения может быть то, что в расчет принимались все модули упругости, в то время как в усреднениях Фогта и Реусса не учитывались побочные модули типа C_{14} , C_{25} , C_{46} и т. д. Полученный результат показывает, что случаи превышения экспериментальных значений \bar{K} над \bar{K}_Φ или \bar{K}_X не являются результатом ошибок определения.

Работа выполнена при поддержке Конкурсного центра фундаментальных исследований по геологии Московской

государственной геологоразведочной академии, грант № 27-2.2-7.

1. Александров К. С., Беликов Б. П., Рыжова Т. Е. // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1966. № 2. С. 3 - 19.
2. Александров К. С. // ДАН СССР. 1965. V. 164. № 4. С. 800.
3. Bulou A. // J. Phys. I France. 1992. V. 2. P. 1445—1460.

АКУСТИЧЕСКИЕ И УПРУГИЕ СВОЙСТВА АЗОТ- И КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ С КОМПЛЕКСНЫМИ ИОНАМИ

В. Л. Ульянов, В. Н. Беломестных

ГПУ, Томск

Актуальность исследований упругих свойств диэлектриков связана с устранением и обоснованием справедливости моделей анизотропных диэлектриков, характера междолинных сил связи в решетках идеальных и реальных кристаллов, используя современные методы физической акустики. В настоящей работе приводятся результаты экспериментальных и теоретических исследований акустических и упругих свойств неорганических диэлектриков с трех-, четырех- и пятиатомными ионами: азидов, нитратов, нитритов, хлоридов, броматов, йодатов, перхлоратов и перйодатов одно- и двухвалентных металлов при стандартных условиях с помощью резонансного метода двухсоставного пьезоэлектрического вибратора [1]. Структура большинства неорганических азидов, нитратов, нитритов, хлоратов, броматов, йодатов, перхлоратов и перйодатов при стандартных условиях изучена сравнительно подробно [2, 3].

Для монокристаллов азиды калия (KN_3), хлората (NaClO_3) и бромата (NaBrO_3) получены следующие значения модулей упругости c_{ik} (в ГПа) при $T = 298 \text{ K}$: $c_{11} = 50$; $c_{33} = 33$; $c_{44} = 25$; $c_{66} = 13$; $c_{12} = 6$; $c_{13} = 22$ (для KN_3); $c_{11} = 48.5$; $c_{44} = 11.7$; $c_{12} = 13.8$ (NaClO_3); $c_{11} = 52.8$; $c_{44} = 15.0$; $c_{12} = 16.9$

(NaBrO_3). Полученные результаты показывают, что для всех этих соединений не выполняется соотношение Коши ($c_{12} = c_{44}$ или $c_{12} = c_{66}$) и, следовательно, силы межатомного взаимодействия в них не являются центральными. Для NaClO_3 и NaBrO_3 $c_{44} < c_{12}$: сопротивление сдвигу меньше, чем сопротивление изменению объема, а в KN_3 наоборот.

Для других (поликристаллических) неорганических соединений с комплексными ионами (65 соединений) были определены акустические и упругие их характеристики при $T = 298 \text{ K}$ (в докладе приведены экспериментальные результаты по значениям скоростей продольных и поперечных упругих волн, модулей Юнга E , сдвига G , коэффициентов Пуассона). Показано, что наличие в веществе комплексных ионов (N_3^- , NO_2^- , ClO_3^- , BrO_3^- , IO_3^- , ClO_4^- , IO_4^- , NH_4^+) не изменяет общей закономерности изменения скорости упругих волн в зависимости от химического состава диэлектрика, установленной ранее для модельных (ионных с решеткой типа NaCl) диэлектриков: скорости упругих волн уменьшаются в изотипичных рядах соединений по мере увеличения размеров ионов. Так обстоит дело в случае рядов $\text{TlN}_3 \dots \text{CsN}_3$, $\text{LiNO}_2 \dots \text{CsNO}_2$, $\text{LiNO}_3 \dots \text{CsNO}_3$, $\text{LiClO}_3 \dots \text{CsClO}_3$, $\text{LiBrO}_3 \dots \text{CsBrO}_3$, $\text{LiIO}_3 \dots \text{CsIO}_3$, $\text{LiClO}_4 \dots \text{CsIO}_4$, MeXO_3 ($X = \text{N, Cl, Br, I; Me} = \text{Li, Na, K, Rb, Cs, Ag, Tl}$). В кислородосодержащих солях, как правило, присоединение атома кислорода (пары $\text{NO}_2\text{-NO}_3$, $\text{ClO}_3\text{-ClO}_4$, $\text{IO}_3\text{-IO}_4$) увеличивает скорость упругих волн. В соединениях двухвалентных щелочно-земельных металлов (Ca, Sr, Ba) указанные закономерности справедливы только для первых двух металлов: при переходе к соединениям бария скорости упругих волн возрастают. Для соединений таллия и серебра, как и в случае модельных диэлектриков, скорости упругих волн не подчиняются закономерностям, характерным для соединений щелочных металлов. В подавляющем большинстве многокомпонентных материалов модуль Юнга больше модуля всестороннего сжатия и, следовательно, в них сопротивление продольной деформации превышает сопротивление всестороннему сжатию-растяжению. Были проведены вычисления упругих

характеристик этих кристаллов по методу Фойгта-Ройсса-Хилла.

Для анализа упругих свойств неорганических многокомпонентных материалов использовались модели решеток с центральным и нецентральным взаимодействиями ионов. Показано, что замена ионов галоидов (например, Cl^- и Br^-) на комплексные группы (ClO_3^- и BrO_3^-) в кубических решетках приводит к возрастанию роли нецентральных взаимодействий не только ближайших соседей "катион-анион", но и вторых соседей "анион-анион", "катион-катион". Для большинства исследованных соединений (неорганических азидов, нитратов, нитритов, хлоратов, броматов, йодатов, перхлоратов) наблюдается удовлетворительное согласие между теоретическими и экспериментальными значениями соответствующих модулей упругости.

1. Кучин В. А., Ульянов В. Л. Упругие и неупругие свойства кристаллов. М.: Энергоатомиздат. 1986. 136 с.
2. Бокки Г. Б. Кристаллохимия. М.: Наука. 1971. 400 с.
3. Energetic Materials. Physics and Chemistry of the Inorganic Azides. N. Y.—London: Plenum. Press. 1977. 503 p.

ФОНОННЫЕ СПЕКТРЫ ИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ В ОБЛАСТИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ

В. Л. Ульянов, А. А. Гурченко, А. И. Медовой
ТПУ, Томск; РАЕН, Москва

Одна из проблем динамической теории кристаллических решеток связана с изучением фононных спектров кристаллов. Цель настоящей работы состояла в исследовании фононных спектров нагруженных (находящихся в области высоких давлений) ионных кристаллов с решеткой типа NaCl.

Для нахождения фононных спектров ионных кристаллов нами была использована модель решетки с деформируемыми ионами, в которой учитывались дипольные моменты

смещения ионов, электронные дипольные моменты (возникающие вследствие электронной поляризации ионов) и деформационные дипольные моменты (связанные с деформацией электронных оболочек ионов) [1]. При этом потенциальная энергия ионного кристалла Φ включает в себя энергии кулоновского, заряд-дипольного, диполь-дипольного взаимодействия ионов, поляризации ионов и обменного взаимодействия при поляризации ионов. Разлагая в ряд Φ по смещениям ионов из положения равновесия деформированной решетки и электронным дипольным моментам, можно получить систему уравнений для движения ионов в решетке и электронных дипольных моментов. Условие разрешимости этой системы приводит к секулярному уравнению для продольных или поперечных акустических и оптических собственных частот колебаний ионов $\omega_i(\vec{k})$, где \vec{k} — волновой вектор. В докладе приведены результаты расчета частот нормальных колебаний ионов в монокристаллах галогенидов лития, натрия и калия для симметричных направлений волнового вектора [100], [110] и [111] в зависимости от параметра всестороннего сжатия $x = v/v_0$ (отношение объемов элементарных ячеек кристалла при давлениях $p > p_0$ и p_0 — атмосферном) для степенной и экспоненциальной аппроксимаций короткодействующих сил. Из сравнения частот $\omega_i(\vec{k})$, вычисленных по моделям решеток с жесткими и с поляризуемыми ионами, следует, что существенное расхождение между ними наблюдается для продольных оптических (LO) и акустических (LA, TA) фононов в коротковолновой части спектра, тогда как для длинноволновых акустических фононов имеет место их совпадение. По-видимому, при длинноволновых акустических колебаниях учет деформации электронных оболочек ионов не существен и ионы при таком движении можно рассматривать как недеформируемые.

Большинство частот увеличивается при сжатии. Наиболее сильно по величине с деформацией кристалла меняются оптические частоты и наиболее слабо — частоты, соот-

ветствующие поперечным акустическим колебаниям при прохождении волн в направлениях [100] и [110]. Частоты поперечных акустических (ТА) фононов в [110] и (T_2A) в [110] уменьшаются при сжатии. Для большинства частот нормальных колебаний зависимость их от параметра всестороннего сжатия нелинейная. При сжатии различные ветви дисперсионных кривых кристаллов с решеткой типа NaCl изменяются различным образом и фононные спектры содержат аномальные ветви, соответствующие которым частоты уменьшаются при сжатии (например, частота $\omega_{LA,100}$ для коротковолновых колебаний).

Показано, что расчет ω_{ij} по модели решетки с жесткими (недеформируемыми) ионами приводит к завышенным результатам по сравнению с экспериментальными данными, полученными по методам неупругого рассеяния медленных нейтронов, диффузного рассеяния рентгеновских лучей и инфракрасной спектроскопии. Особенно это различие ярко проявляется для оптических и коротковолновых акустических ветвей. Следовательно, учет деформации ионов при расчете фононных спектров кристаллов и их изменений с давлением (при сжатии) необходим. Использование экспоненциальной аппроксимации короткодействующих сил для расчета частот нормальных колебаний ионов в исследованных диэлектриках более оправдано, чем использование степенной аппроксимации короткодействующих сил. При этом расхождение теоретических (модель решетки с поляризуемыми ионами) и экспериментальных данных для частот $\omega_{ij}(\vec{k})$ не превышает 5 %.

Данные по фононным спектрам нагруженных кристаллов могут быть использованы при построении их уравнений состояния [2].

1. Кушин В. А., Ульянова В. Л. Упругие и неупругие свойства кристаллов. М.: Энергоатомиздат, 1986. 136 с.
2. Жарков В. Н., Калинин В. А. Уравнения состояния твердых тел при высоких давлениях и температурах. М.: Наука, 1968. 312 с.

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СЕРИИ $KAlSi_3O_8—KFeSi_3O_8$

В. К. Тароев, В. Л. Таусон, Й. Готтлихер, Г. Кролл

ИГХ им. А. П. Виноградова СО РАН, Иркутск;

Институт технической минералогии, Карлсруэ;

Институт экспериментальной минералогии, Мюнстер

Смешанные кристаллы $K(Fe, Al)Si_3O_8$ размером до 2 мм синтезированы в гидротермальных условиях из оксидов (SiO_2 , Al_2O_3 и Fe_2O_3) в растворах KOH при температурах 500 и 600°C и давлении 100 МПа. Твердые растворы образуются в широкой области составов, по крайней мере, до 60 мол. % $KFeSi_3O_8$, но при относительно высокой летучести кислорода, соответствующей буферной ассоциации медь-куприт. Синтезирован триклинный $KFeSi_3O_8$ с параметрами элементарной ячейки, совпадающими с литературными данными [1]. Параметры ячейки синтезированных железосодержащих КПШ характеризуются близкими к линейным зависимостями от мольной доли железистого минала в ряду моноклинных модификаций Al и Fe-КПШ. В более восстановительных условиях (никель-бунзенитовый буфер) формируется ассоциация КПШ-слюда, причем Fe сильно фракционирует в слюду, а содержания железистого минала в КПШ не превышают 3,8 мол. %. Полученные данные находятся в противоречии с результатом Э. Эберхарда [2], установившего в центральной части системы широкую область несмесимости. Различие может быть связано с фазовым размерным эффектом, вызванным очень малым размером кристаллов, либо отсутствием контроля за летучестью кислорода в опытах Эберхарда. В любом случае фазовая диаграмма системы в ее средней части должна быть изучена заново.

Для детализации распределения катионов по позициям структуры были проведены прецизионные рентгеновские исследования на образце твердого раствора с 28 мол. % Fe-

минала [3]. Хотя из-за присутствия железа межатомные расстояния в образце выше, чем в чистом санидине, другие параметры тетраэдрического каркаса остаются практически неизменными. Увеличение размера тетраэдров сопровождается изменением конфигурации К-полиэдров: сокращением максимальных и удлинением минимальных расстояний К-О, т.е. уменьшается степень искажения К-полиэдров по сравнению с чистым санидином. Среднее расстояние К-О несколько больше, чем в санидине, что полностью исключает возможность даже очень ограниченного замещения K^+ на Fe^{2+} , иначе происходило бы сжатие полиэдров из-за значительного несоответствия размеров этих ионов. Данные мессбауровской спектроскопии и прецизионных рентгеновских исследований указывают на отсутствие Fe^{2+} в структуре железосодержащего КППШ и на предпочтительное заселение позиции T_1 трехвалентным железом и алюминием пропорционально их валовым концентрациям.

1. Bambauer H. U. // Neues Jb. Mineral. Abh. 1988. В. 158. Н. 2. S. 117-138.

2. Bernhard F. // Zsch. Mineral. Petrogr. Mit. 1965. В. 10. S. 400-408.

3. Павлова Т. Н., Плещаровский Д. Ю., Гарова В. К. и др. // Кристаллография. 1993. Т. 38. N 16. С. 77-82.

ЭЛЕКТРОЕМКОСТНЫЕ МЕТОДЫ ПАНОРАМНОЙ ДЕФЕКТΟΣКОПИИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

В. П. Пронин
СТСХА, Саратов

Для неразрушающего контроля распределений диэлектрической проницаемости, проводимости, толщины и рельефа поверхности различных слоев используется метод электростатической индукции. Квазистатическое поле в исследуемой локальной области возбуждается либо вследствие электризации материала в поле коронного разряда,

либо за счет термостимулированного заряда, или соответствующими электродами электроемкостной системы, подключенными к генераторам напряжения радиочастотного (низкочастотного) диапазона. Естественно, оно может быть обусловлено и одновременным действием указанных факторов. Индуцируемый на сигнальном электроде зондовой системы заряд (потенциал), зависящий от источников поля и параметров среды, определяется на основании формулы Грина [1] следующим образом [2]:

$$q_k = \sum_{j=1}^N \epsilon_j \epsilon_0 U_j \int_{S_j} \frac{\partial \Phi_k}{\partial n_j} dS_j - \int_V \rho \Phi dV - \sum_{p=1}^m \int_{S_p} \sigma_p \Phi_{k_p} dS_p,$$

где ϵ_j — диэлектрическая проницаемость j -го слоя; U_j — напряжение j -го электрода, Φ_k — поле в системе, создаваемое k -м электродом, Φ_{k_p} — поле в системе, создаваемое k -м электродом, σ_p — поверхностная плотность заряда на p -ой границе раздела слоев, ρ — объемная плотность заряда.

Первые $(N-1)$ слагаемых зависят от напряжений на электродах системы и могут быть представлены в виде парциальных зарядов, обусловленных действием напряжений на частичных емкостях, N -е слагаемое определяет вклад пространственного заряда в q_k , а последние m слагаемых обусловлены действием поверхностных зарядов на границах раздела диэлектриков.

Поле Φ удовлетворяет уравнению Лапласа в кусочно-однородной среде и граничным условиям [3]

$$\nabla(\epsilon \nabla \Phi) = 0; \Phi|_{S_k} = 1, \Phi|_{S_j, j \neq k} = 0; \epsilon_p \left. \frac{\partial \Phi'}{\partial n'} \right|_{S_p} - \epsilon_p'' \left. \frac{\partial \Phi''}{\partial n''} \right|_{S_p} = 0.$$

Здесь n' и n'' — единичные векторы-нормали с двух сторон p -й границы раздела.

Отклик в цепи зондовой системы в виде электрического сигнала содержит информацию о всех электрофизических параметрах материала, а также о его толщине, рельефе и расстоянии от зонда до контролируемой поверхности.

Степень локализации области, определяющей электрический сигнал, зависит, в основном, от конструкции зонда и его расстояния до слоя. Как правило, зонд состоит из двух или более аксиальных цилиндров, один из которых является сигнальным, а остальные — возбуждающими или экранирующими. Контроль метрологических свойств зондов осуществляется с помощью потенциальных, зарядовых и структурных тестовых распределений, позволяющих оценить экспериментально фактическую разрешающую способность и чувствительность измерительной системы в целом, особенно необходимые при дефектоскопии диэлектриков, полупроводников и композиционных материалов. Для экспресс-дефектоскопии слоев целесообразно применение аппаратных модификаций с относительным продольным сканированием зонда и слоя. При этом достигаются высокая информативность и быстродействие системы с обеспечением возможности исследования взаимного влияния электрофизических параметров соседних локальных областей слоя на распределение заряда и наблюдения динамики процессов его накопления и релаксации, проявляющих неоднородности различной физической природы [4].

Обобщенная функциональная схема приборов, реализующих электроемкостные системы, в том числе и для панорамной дефектоскопии, содержит системы возбуждения квазистатического поля и параметрической модуляции, зондовые системы, каналы разделения информации, устройства обработки результатов измерений и управления, а также средства отображения информации.

В работе анализируются также особенности аппаратурных модификаций метода применительно к контролю электрофизических свойств как высокоомных (удельное сопротивление более 100 ГОм·м), так и низкоомных (не менее 100 Ом·м). В первом случае поле возбуждается за счет поверхностного электрического заряда и сигналов радиочастоты (до 1 МГц), а во втором — вследствие протекания через исследуемый материал стационарного электрического тока.

Рассматриваются также вопросы математического описания процессов акустического зондирования, применяемого при исследовании распределений пространственного электрического заряда и обусловленного им электростатического поля. Отклик акустоэлектрической системы формируется вследствие электростатической индукции, и для его интерпретации целесообразно использовать разработанный математический аппарат

1. Смит В. Электростатика и электродинамика. М.: ИЛ, 1954. 604 с.
2. Проши В. П. // ЖГФ. 1984. Т. 54. № 8. С. 1479–1487.
3. Проши В. П., Шевченко В. И. // Дефектоскопия. 1988. № 2. С. 117–123.
4. Проши В. П. // ПТЭ. 1987. № 3. С. 184–186.

АКУСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЬЕЗОКЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ЦИРКОНАТА И ТИТАНАТА СВИНЦА ПОД ДАВЛЕНИЕМ

А. И. Медовой, В. Л. Ульянов, А. А. Ботаки, А. А. Гурченко

РАЕН, Москва; ТПУ, Томск

Современные методы физической акустики позволяют выявить и установить связь "свойство — структура" для каждого ацентричного кристалла и осуществить контроль его структуры при широком спектре внешних воздействий. В докладе излагаются результаты экспериментальных исследований декремента затухающих колебаний ультразвуковых упругих волн δ в пьезокерамике на основе оксидных твердых растворов (ТР) цирконата и титаната свинца (система: $\text{Pb}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3 + 1\% \text{Nb}_2\text{O}_5$; $46 \leq x \leq 60$) в R- (ромбоэдрической), T- (тетрагональной) фазах, на границах и внутри (T—R)- области при гидростатическом сжатии (до давлений $p \leq 0,1$ ГПа) и после воздействия высоким давлением на диэлектрик.

Установлено, что на границах (T—R)-области наблюдаются два максимума δ , а внутри (T—R)-области (области

морфотропного фазового перехода — МФП) — один минимум δ , приходящийся приблизительно на середину области МФП. При воздействии давления на пьезокерамику уровень поглощения энергии ультразвуковых волн уменьшается в области R-, T- фаз и на границах (T—R)- области, а внутри области несколько возрастает. При этом абсолютные значения экстремумов δ со стороны R-фазы остаются больше, чем со стороны T-фазы (как и было при атмосферном давлении $p = p_{\text{атм}}$). Механизм затухания ультразвуковых упругих волн в исследованных материалах связан с взаимодействием волн с подвижными (“вибрирующими”) доменными стенками разной ориентации (в T-фазе это 180° - и 90° -ные домены, в R-фазе — 180° -, 109° - и 71° -ные домены). Вклад различных доменов со стороны T- и R-фаз в δ определяет разную высоту δ -пиков в области границ этих фаз с (T—R)-областью. С возрастанием давления подвижность доменных стенок уменьшается и уменьшается декремент затухания ультразвуковых волн. Внутри области МФП, по-видимому, подвижность доменных стенок разной ориентации несколько возрастает при сжатии, что и приводит к увеличению δ .

Таким образом, по акустическим характеристикам пьезокерамики можно следить за изменением ее микроструктуры под давлением.

РОСТ КРИСТАЛЛОВ

ВЫРАЩИВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ КРЕМНЕСОДЕРЖАЩИХ МОНОКРИСТАЛЛОВ ДИОКСИДА ГЕРМАНИЯ СО СТРУКТУРОЙ КВАРЦА

Д. В. Балицкий, Д. Ю. Пушаровский

МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва

Разработан метод выращивания монокристаллов кремне-содержащего диоксида германия со структурой кварца (α - GeO_2) в гидротермальных рециркуляционных растворах [1]. Метод основан на возможности существования метастабильного α - GeO_2 в водных растворах при температурах ниже 180—200°C и структурном подобии его с α - SiO_2 [2—5].

Процесс осуществляли в герметичном стальном цилиндрическом кристаллизаторе, в нижней части которого находился исходный водный раствор и кварцевые затравки различной кристаллографической ориентировки. Над раствором устанавливалась шихтовая камера с порошком α - GeO_2 , имеющая перфорированное дно для скапывания раствора и центральное отверстие для прохождения пара. В верхней части кристаллизатора размещался конденсор с проточной холодной водой. Между нижней и верхней зонами кристаллизатора создавали температурный перепад 90—130°C, который обеспечивал осуществление непрерывного во времени процесса по схеме: исходный раствор \rightarrow частичное испарение \rightarrow конденсация пара \rightarrow насыщение конденсата шихтовым α - GeO_2 \rightarrow скапывание конденсата в исходный раствор \rightarrow частичное испарение раствора и рост кристаллов α - GeO_2 на кварцевых затравках \rightarrow и т. д.

Кремнезем поступал в раствор за счет растворения крошки кварцевого стекла.

В результате были выращены кристаллы α -GeO₂ с содержанием SiO₂ до 7,5 мас. %. Максимальные скорости роста (V) были зафиксированы в направлении [0001] и достигали 0,5 мм/сут. Для других кристаллографических направлений выдерживалось, так же как и для беспримесных кристаллов α -GeO₂, неравенство

$$V_{[0001]} > V_{[1121]} > V_{[1120]} > V_{[\bar{1}120]} > V_{[1121]} > V_{[0111]} \sim V_{[1011]} > V_{[1010]}$$

Относительно совершенные кристаллы были выращены в слабощелочных (NaOH) и нейтральных фторидных (NH₄F) и хлоридных (LiCl) растворах на кварцевых затравках, ориентированных параллельно граням {0001}, {1120} и {1121}. Внешняя морфология и внутреннее строение кристаллов кремнесодержащего и беспримесного α -GeO₂ идентичны. Присутствие примеси кремния в структуре α -GeO₂ закономерно уменьшает параметры элементарной ячейки и заметно (на 100—200°C) повышает температуру относительной устойчивости его в метастабильной области существования. Это позволяет соответственно повысить температуру роста кристаллов и, таким образом, препятствовать адсорбции растущими гранями молекулярной воды.

1. Balitsky D. V., Puscharovsky D. Yu., Balitsky V. S. // Abstracts ICCG XI, Hague, P. 573.
2. Phlugmacher A., Keller I. // Angew. Chem. 1956. № 69. P. 778.
3. Roy H., Theokritoff S. J. // Crystal Growth. 1972. V. 12. № 1. P.69—72.
4. Баицкий В. С., Махина И. Б. // Авторское свидетельство № 461551, 1974.
5. Косова Е. Б., Демьянец Л. Н. // Рост кристаллов. М.: Наука, 1988. Т. 16. С. 73—87.

ВЫРАЩИВАНИЕ И ОСОБЕННОСТИ МОРФОЛОГИИ КРИСТАЛЛОВ КАЛЬЦИТА, ПОЛУЧЕННЫХ НА РАЗЛИЧНО ОРИЕНТИРОВАННЫХ ЗАТРАВКАХ

В. Л. Бородин, И. В. Нефедова

ВНИИСИМС. Александров

Уникальные физические свойства кристаллов исландского шпата (CaCO_3) — природного аналога синтетического оптического кальцита: высокое двупреломление, прозрачность в широкой области спектра, стойкость при высокой влажности и температуре, — предопределяют широкое использование монокристаллов кальцита в различных оптических устройствах, таких как поляризационные призмы, лучеразводящие элементы, оптические диоды, лазерные затворы.

Природный исландский шпат, по-видимому, обладает рекордом по числу описанных простых форм (порядка 700), из них около ста — являются достоверными и встречены более чем на двух кристаллах. Однако, при искусственном получении монокристаллов кальцита не удавалось получить визуально однородное нарастание на срезах, отличающихся от спайного $\{10\bar{1}1\}$ и острого $\{02\bar{2}1\}$ ромбоэдров, причем на ромбоэдре $\{02\bar{2}1\}$ скорость роста была практически нулевой. Использование затравок других ориентаций [1] приводило к образованию форм аномального роста: футлярных, коробчатых, многоглавых.

Спайные ромбоэдры $\{10\bar{1}1\}$ менее удобны для изготовления двулучепреломляющих призм из-за большого количества отходов кристаллосырья, что значительно увеличивает цену изделий.

Наиболее выгодно для разделки на ортогональные заготовки основных конструкций поляризационных призм выращивание кристаллов на призматических и пинакоидальных затравках.

В данной работе приводятся результаты изучения внешней и внутренней морфологии кристаллов кальцита, полу-

ченных на затравках, параллельных граням призмы $\{11\bar{2}0\}$ и пинакоида $\{0001\}$, в гидротермальных условиях с использованием ионов-модификаторов.

Сравниваются особенности морфологии призматических и пинакоидальных кристаллов с выращенными на затравках по спайному ромбоэдру.

При исследовании кристаллов использовались спектрофотометр, поляризационный микроскоп, установка со светящейся точкой, избирательное травление и рентгеновская топография.

1. *Бородин В. Л., Дронов В. В., Лютин В. И., Хаджи В. Е.* Формы аномального роста синтетического кальцита. Синтез минерального сырья. М.: Недра, 1982. С. 21.

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛОВ БЕРЛИНИТА, ВЫРАЩЕННЫХ В СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ

В. И. Лютин, А. И. Мотчаный

ВНИИСИМС. Александров

В последние годы монокристаллы берлинита неизменно привлекают к себе внимание исследователей. Близость кристаллической структуры и физических свойств α -кварцу объясняют перспективность его использования в качестве рабочего элемента в приборах на поверхностных акустических (ПАВ) и объемных акустических волнах (ОАВ), таких как резонаторы, линии задержки, фильтры и др.

Несмотря на явный прогресс результатов исследований по выращиванию берлинита в растворах ортофосфорной кислоты, в этих средах не удается получить кристаллы с низким содержанием аквакомплексов, заметно ухудшающих их электрофизические характеристики. В настоящее время решение этой проблемы связывают прежде всего с использованием в качестве растворителя серной кислоты. В ряде публикаций [1, 2] отмечается, что в этих растворах

можно получить кристаллы, содержащие менее $2 \cdot 10^{-5}$ долей гидроксила ("сухие" кристаллы).

В настоящей работе сообщается о некоторых особенностях гидротермального роста монокристаллов берлинита в растворах серной кислоты концентрацией 4—9 М в температурном интервале 160—280°C при перепаде температур от 4 до 15°C. Поскольку в указанной области берлинит имеет ретроградную растворимость, при выращивании применялась обратная схема расположения шихты и затравок (шихта в более холодной верхней, а затравки в нижней части автоклава). Использовались стальные автоклавы с фторопластовыми вкладышами емкостью до 0.5 л. Затравками служили пластины, ориентированные перпендикулярно и параллельно оси z.

Были выращены визуально прозрачные кристаллы псевдопирамидального габитуса с усеченными вершинами, образованные преимущественно пинакоидом (0001), положительным (10 $\bar{1}$ 1) и отрицательным (01 $\bar{1}$ 1) ромбоэдрами, которые почти всегда были притуплены ромбоэдрами (10 $\bar{1}$ 2) и (01 $\bar{1}$ 2), а также гексагональной призмой (1010). Выявлены следующие соотношения скоростей роста граней:

$$V_{(11\bar{2}0)} > V_{(0001)} > V_{(10\bar{1}1)}$$

Например, при $T = 240^\circ\text{C}$, $\Delta T = 10^\circ\text{C}$ и концентрации H_2SO_4 6М скорость $V_{(11\bar{2}0)} = 0.18—0.30$, $V_{(0001)} = 0.07—0.10$ и $V_{(10\bar{1}1)} = 0.03—0.04$ мм/сут.

Основным отличием кристаллов берлинита, выращенных в растворах H_2SO_4 , по сравнению с растворами H_3PO_4 является прозрачный выросший слой в пирамиде роста <X>. Если ранее после естественного травления во время вывода автоклавов из режима вся поверхность кристаллов становилась одинаково матовой из-за большого количества ямок травления, то в новом растворе быстро растущие X-грани после окончания опыта оставались гладкими и блестящими. Пирамиды роста пинакоида в обоих растворителях близки по своему качеству и изменялись от полупрозрачных

(почти “молочных”) до прозрачных при изменении концентрации кислоты от 4 до 9 М.

Исследования физических свойств кристаллов берлинита показали перспективность применения нового растворителя. В частности, пьезоэлектрические коэффициенты заметно повысились, особенно на образцах, вырезанных из пирамиды <X>. Очевидно, главная причина этого связана с уменьшением содержания в нарощенном слое гидроксильных групп.

1. *Phillipot E., Goiffon A., Jumas J. C., et al. // Proc. 42nd Annual Frequency Control Symposium. 1988. 138.*

2. *Phillipot E., Goiffon A., Maurin M., et al. // J. Cryst. Growth. 1990. 104. 3. 713.*

ОСОБЕННОСТИ РОСТА ЦИНКИТА НА ОБОРУДОВАНИИ ИЗ СПЕЦИАЛЬНЫХ СПЛАВОВ

Е. В. Кортунова, В. И. Люгин, Д. В. Переверзев,

М. С. Пыров, Л. М. Штеренлихт

ВНИИСИМС, Александров

Монокристаллы цинкита (ZnO) вызывают большой интерес благодаря наличию целого ряда уникальных свойств. “Сильный” пьезоэлектрик ($k = 0.41$ для продольной волны), полупроводник (ширина запрещенной зоны $E_{cv} < 3.43$ эВ) — цинкит обладает стабильными свойствами в интервале температур 300—700°C, что делает его весьма перспективным материалом для создания акустоэлектронных устройств.

К настоящему времени наиболее разработаны гидротермальный и газотранспортный методы получения монокристаллов цинкита. Поскольку при создании приборов важна стабильность физических характеристик материала, очевидно, что гидротермальный синтез имеет преимущество, позволяя в одном опыте получать крупные партии кристаллов.

Применяемые в качестве растворителей щелочные растворы высокой концентрации агрессивны и требуют защи-

ты стенок автоклава от их коррозионного воздействия. С этой целью реагенты помещают в специальные герметичные вкладыши из фторопласта или благородных металлов [1, 2]. Во ВНИИСИМС выращивание цинкита проводилось в платиновых вкладышах объемом 2—4 л, помещаемых в 24-литровые стальные автоклавы [3].

Следует отметить, что применение фторопласта не позволяет повышать температуру в рабочем объеме выше 300°C, а это существенно ограничивает производительность процесса. Что касается драгоценных металлов (серебра, платины), то их дефицитность, высокая стоимость и низкие механические свойства делают проблематичным создание на их основе промышленных технологий. Именно поэтому поиску коррозионно стойких материалов, обладающих высокими прочностными характеристиками, уделялось постоянное внимание.

Был найден специальный сплав, из которого изготовили как вкладыши, так и автоклавы. Что касается вкладышей, то по аналогии с платиновым оборудованием давление и температура непосредственно в рабочем объеме не контролируется, они замеряются в нейтральной среде, создающей компенсирующее давление в автоклаве.

Автоклавы, целиком изготовленные из сплава, рассчитаны на максимальную температуру 370°C и давление до 70 МПа, что вполне достаточно для выращивания цинкита. Объем автоклава 9 л, он имеет быстросъемный затвор байонетного типа и позволяет контролировать термобарические параметры в реакционном объеме.

Кристаллы цинкита, выращенные на оборудовании из специальных сплавов, имели отличия по цвету и морфологии. В частности, грань отрицательного моноэдра практически не росла. Однако физические исследования показали, что по своим характеристикам кристаллы не уступают выращенным в платиновых вкладышах. Воспроизводимость результатов во вкладышах из сплава значительно выше, поскольку платиновые вкладыши, не обладая жесткостью, склонны к разгерметизации.

1. Кузьмина И. П., Никитенко В. А. Окись цинка. Получение и оптические свойства. М.: Наука, 1984. С. 25.
2. Laudise K. A., Kolb E. D., Capasso A. J. Hydrothermal Growth of Large Single Crystals of Zinc Oxide // J. Amer. Ceram. Soc. 1964, V. 47, P. 9.
3. Кортунова Е. В., Лютин В.И., Хиджи В.Е. Изучение дефектов в кристаллах цинкита, выращенных в гидротермальных условиях // Актуальные проблемы получения и применения сегнето- и пьезо-электрических материалов. М., 1984. С. 336.

ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ ИЗ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРОВ

В. И. Лютин, Д. В. Переверзев, Л. М. Штеренлихт
ВНИИСИМС, Александров

Крупные монокристаллы, имеющие промышленное применение, в гидротермальных условиях преимущественно выращивают при сравнительно низких температурах (< 450—500°C). Объясняется это тем, что при более высоких температурах прочностные свойства металла, из которого изготавливают оборудование, ухудшаются и требуется значительно увеличивать толщину стенок автоклава, что технически трудно выполнимо, особенно, если используются специальные жаропрочные сплавы. Однако необходимость расширения сырьевой базы с учетом того, что многие новые перспективные соединения можно получить только из высокотемпературных (> 600°C) гидротермальных систем, заставляет искать конструкции автоклавов, которые могут без разрушения выдерживать высокие термобарические параметры. Сообщения о создании высокотемпературных автоклавов появляются регулярно (например, [1]), однако их внутренние размеры, как правило, весьма малы.

Во ВНИИСИМС сконструированы и изготовлены типовые высокотемпературные автоклавы объемом 0.5 л для поисковых и опытно-промышленных работ по гидротермальному выращиванию. Все детали автоклава изготовлены из жаропрочного никелевого сплава, что обеспечивает дли-

тельный срок их службы при температуре 650°C и давлении до 150 МПа. При температуре 600°C допускается давление до 200 МПа. Конструкция автоклава предусматривает возможность измерения давления в процессе опытов с помощью отделения рабочего объема с раствором от манометрической системы. Для повышения надежности герметизации в затворном узле использованы материалы, отличающиеся коэффициентами линейного расширения.

Поскольку с увеличением температуры агрессивность раствора возрастает, автоклавы оснащены контактными футеровками из коррозионно-стойкой стали. Специальные конструктивные решения обеспечивают удобство и быстроту их замены.

Первые технологические испытания автоклава проводились в опытах по выращиванию касситерита (SnO_2). После серии пристрелочных опытов были найдены термобарические параметры, позволившие осуществить устойчивую перекристаллизацию касситерита на затравки. В опытах длительностью до 50 суток был получен выросший слой толщиной около 4,5 мм. С учетом низкого качества имеющихся в наличии затравочных пластин однородность выросшего слоя была вполне удовлетворительной.

Более детальные испытания оборудования проводились в опытах по выращиванию кристаллов группы берилла. В результате поиска растворителя, инертного к материалу футеровки, и термобарических параметров были найдены условия для перекристаллизации берилла на затравки. Следует отметить, что нами не проверялась синтезная схема получения кристаллов, поскольку отсутствовали необходимые условия для работы с окисью бериллия.

На основе длительного опыта эксплуатации высокотемпературных установок (более 5 лет) были разработаны аналогичные автоклавы вместимостью 1.0 и 3.0 л.

1. Лихойдов Г. Г., Иванов И. П., Чернышева Г. М., Рыжков С. М. Основные узлы гидротермальной установки. Проблемы экспериментов в твердофазной и гидротермальной аппаратуре высокого давления. М.: Наука, 1982. С. 112.

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ ИЗ ВЫСОКОАГРЕССИВНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

В. И. Люгин

ВНИИСИМС, Александров

Одно из наиболее важных условий, необходимых для успешного выращивания монокристаллов из гидротермальных систем, надежная защита деталей автоклава от воздействия агрессивных растворов, используемых в большинстве случаев. Образование защитной пленки из акмита ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$) при выращивании кварца скорее исключение из правил.

Для предотвращения коррозии автоклава удобно применять специальные вкладыши [1], которые бывают контактного типа, когда их плотно запрессовывают в автоклавы, и плавающие, занимающие часть объема автоклава. На стадии поисковых исследований чаще всего вкладыши изготавливают из драгоценных металлов и фторопласта, который устойчив практически во всех средах при температурах до 300°C .

Фторопластовые вкладыши контактного типа использовались нами для выращивания кристаллов берлинита (AlPO_4) — пьезоэлектрика, являющегося структурным аналогом кварца [2, 3]. Основная трудность, с которой мы столкнулись, ретроградная растворимость берлинита и необходимость резкого охлаждения автоклавов после опытов (закалки), приводящая к деформациям вкладыша. Тем не менее, вкладыши работали весьма надежно, обеспечивая устойчивый рост берлинита.

Вкладыши плавающего типа из платины использовались на стадии поисковых исследований при выращивании кальцита (CaCO_3). Однако с развитием работ стала очевидной невозможность создания промышленной технологии на их основе, как из-за низких прочностных свойств, так и дефицитности и высокой стоимости платины. Прогресс в создании промышленной технологии выращивания кальцита был

обеспечен применением вкладышей из титанового сплава объемом до 500 л, которые помещались в несущий 1500-литровый автоклав, обеспечивающий необходимые для перекристаллизации термобарические условия [4]. Следует отметить, что температура и давление во вкладыше не измерялись, процесс вели по параметрам, контролируемым в объеме между вкладышем и стенками автоклава.

При выращивании кальцита кроме вкладышей из титанового сплава были изготовлены автоклавы объемом ~ 10 л. В них, как и во вкладышах, были выращены кристаллы оптического качества, не уступающие лучшим природным сортам исландского шпата.

Аналогичная ситуация создалась при выращивании кристаллов цинкита (ZnO). Платину удалось заменить на специальный сплав, из которого были изготовлены вкладыши объемом 4—6 л для использования в 24-литровых автоклавах и автоклавы объемом 9 л [5].

Футеровки контактного типа применялись при выращивании кристаллов берилла из высокотемпературных растворов. Исследования показали, что коррозионная стойкость нержавеющей стали марки 10X18H10T достаточна для получения беспримесного выросшего слоя.

1. Современная кристаллография. М.: Наука, 1980. Т. 3. С. 310.
2. Зинковская Т. Н., Лютин В. И., Шванский П. П., Хаджи В. Е. О морфологии кристаллов берлинита, выращенных гидротермальным методом // II Всесоюзная конференция по физико-химическим основам технологии сегнетозлектрических и родственных материалов. М.: Наука, 1983. С. 228.
3. Мотчаный А. И., Лютин В. И. Особенности гидротермального выращивания ортофосфата алюминия в растворах серной кислоты // Тезисы докладов XIII Российского совещания по экспериментальной минералогии. Черногоровка, 1995. С. 263.
4. Лютин В. И., Дронов В. В., Бородин В. Л., Хаджи В. Е. Опыт эксплуатации установок высокого давления из титановых сплавов при гидротермальном синтезе кальцита // Проблемы экспериментов в твердофазной и гидротермальной аппаратуре высокого давления. М.: Наука, 1982. С. 152.
5. Кортунова Е. В., Лютин В. И., Хаджи В. Е. Выращивание кристаллов цинкита в гидротермальных условиях // Реальная структура и свойства апенитричных кристаллов. Благовещенск, 1990. С. 185.

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОМЫШЛЕННЫХ УСТАНОВОК ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО ВЫРАЩИВАНИЯ КВАРЦА

Л. М. Штеренлихт, Д. Г. Малова, Е. Ф. Докукина

ВНИИСИМС, Александров

Рассмотрены основные аспекты проблемы повышения технико-экономических показателей действующих автоклавных установок для гидротермального выращивания монокристаллов кварца:

1. Повышение рабочих параметров несущего сосуда — давления и температуры.

2. Повышение эксплуатационных характеристик сосудов синтеза.

3. Повышение теплотехнической эффективности автоклавной установки.

4. Оптимизация внутриавтоклавного технологического оснащения.

5. Увеличение ресурсных показателей несущего сосуда.

Повышение допустимого уровня рабочего давления и максимальной температуры несущего сосуда может быть достигнуто на основе использования современных расчетных методик. Выполненные прочностные и теплотехнические расчеты ряда промышленных сосудов синтеза кварца, спроектированных и изготовленных в 70-х годах, показали возможность увеличения рабочего давления на 10—20 %. Повышение максимально допустимой температуры стенки корпуса связано, главным образом, с маркой стали корпуса и фактическим состоянием металла. Особенно важную роль играет уровень термостабильности (например, сдвиг критической температуры хрупкости).

Существенное влияние на эксплуатационную эффективность автоклавной установки оказывает удобство переборки затворных узлов и их надежность. Разработаны подходы, позволяющие уменьшить трудозатраты на эти работы и по-

высвить их эффективность, выявлены условия эффективно-го внедрения перспективных методов осевой вытяжки крепежных шпилек. Проанализирована целесообразность сокращения трубопроводных коммуникаций высокого давления.

Расчеты и опыт эксплуатации подтверждают наличие значительных резервов по снижению энергопотребления автоклавных установок. Теплотехническое моделирование и натурное экспериментирование позволили разработать соответствующие технические решения по оптимизации систем крепления, обогрева и теплоизоляции автоклавных установок. Внедрение этих разработок на ряде промышленных сосудов подтвердило их эффективность.

Все возрастающее значение приобретает проблема продления ресурса промышленных сосудов синтеза. Фактически срок службы многих автоклавов достигает 35—40 лет. Разработаны методики по проведению обследования сосудов с большой наработкой и определению их остаточного ресурса.

Большинство разработанных технических решений и методических рекомендаций по повышению эффективности автоклавных установок опробованы на промышленном автоклавном оборудовании синтеза кварца во ВНИИСИМС.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ НА СВОЙСТВА СИНТЕТИЧЕСКОГО ГИДРОКСИЛАПАТИТА

**Т. Н. Кожбахтеева, В. С. Коваленко, И. П. Хаджи,
Л. А. Шутова, Г. Л. Ахметова, Н. Н. Пестриков**
ВНИИСИМС, Александров

Гидроксилапатит $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$ (далее по тексту HAp), благодаря кристаллографическому и элементному подобию различным кальцинированным тканям позвоночных, представляет интерес для медицины как материал-заменитель костных тканей. Экспериментальные исследова-

ния показали совместимость НАр с различными живыми тканями. Имплантанты из гидроксилалатитовой керамики непосредственно участвуют в биохимических процессах в зоне контакта с живой тканью. Они не вызывают воспалений, иммунных реакций, способны инициировать формирование новых костных тканей, образовывать с ними сплошное соединение [1]. Способность к изоморфным замещениям при стабильности основы кристаллической структуры, термическая устойчивость при температуре свыше 1400 С позволяет широко использовать НАр в химической технологии в качестве адсорбентов, ионообменников катализаторов и т. д. [2].

В зависимости от области применения к НАр предъявляются различные требования. В данной работе комплексом физических методов был исследован синтетический НАр, полученный методом гидротермального синтеза в стальных автоклавах, футерованных фторопластом в температурном интервале 100—300°C в изотермическом режиме и методом температурного перепада. Продолжительность опытов менялась от 0.3 до 30 суток. В качестве исходных реагентов использовали оксид кальция и различные соли фосфорной кислоты. Количество реагентов определялось расчетным методом, исходя из мольного отношения Ca/P и реакционного объема. Математическая обработка задаваемых физико-химических параметров синтеза и результатов экспериментов позволила выявить наиболее значимые параметры, влияющие на получение НАр и его характеристики.

Проведенные исследования по синтезу и изучению свойств полученного НАр позволили установить:

- хорошо раскристаллизованный НАр методом гидротермального синтеза можно получать в изотермических условиях и методом температурного перепада при средней температуре не ниже 200°C;
- определяющим для получения монофазного НАр является щелочной характер среды;
- состав исходных реагентов определяет физико-химические параметры синтеза и влияет на химичес-

- кий и гранулометрический состав, на морфологию и параметры элементарной ячейки НАр;
- влияние температуры и продолжительности эксперимента находятся в обратной между собой зависимости на степень кристалличности, однородность и гранулометрический состав НАр и прямой — на химический состав НАр.

1. Вертман А. А. и др. Свойства компактов из биоактивной керамики // Докл. АН. 1992. Т. 352. № 2. С. 338—340.
2. Yamashita K., Kanagawa T. Hydroxylapatite // Inorg. Phosphate Mater. Tokyo. 1989. P. 15—54.

КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ ОРТОГЕРМАНАТА ВИСМУТА В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

Е. М. Кожбахтеев, А. А. Марьин

ВНИИСИМС, Александров

Ортогерманат висмута $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ является структурным аналогом редкого природного минерала эвлитина $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$. Возможность получения $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ в гидротермальных условиях при относительно низких термобарических параметрах позволяет использовать систему $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—GeO}_2$ —минерализатор как модельную при изучении газообразования в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ —минерализатор.

Методом гидротермального синтеза изучены поля кристаллизации фаз в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—GeO}_2\text{—NH}_4\text{F—H}_2\text{O}$ в интервале температур 150—310°C при давлении 30—50 МПа. Эксперименты проводились по ампульной методике. Установлено существование двух стабильно кристаллизующихся фаз $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ и BiOF , и построена схема полей устойчивости этих фаз в координатах N—С.

Экспериментально изучена кинетика образования ортогерманата висмута в гидротермальных условиях. Опыты

проводились в растворе NH_4F с концентрацией 1—5 мас. % при температурах 150—310°C и давлении 30—50 МПа.

Изучен механизм реакции, показано что реакция образования $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ имеет последовательно-параллельный характер (наряду с образованием ортогерманата висмута, количество которого возрастает с увеличением продолжительности опыта, происходит образование фаз состава $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, BiOF и $\text{NH}_4\text{H}_3\text{Ge}_2\text{O}_6$).

При стандартизации опытов различной длительности и проведении количественного анализа синтезированных фаз построены кинетические кривые в координатах "глубина протекания реакции — время эксперимента". Проведен кинетический анализ кривых, удовлетворительно описывающихся уравнением второго порядка формальной кинетики, получены кинетические характеристики: константы скорости и кажущаяся энергия активации.

ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ ЛЕЙКОСАФИРА ИЗ РАСПЛАВА

Л. И. Казакова, В. М. Дубовская, С. А. Смирнова

ВНИИСИМС, Александров

Монокристаллы лейкосафира выращивали из расплава методом горизонтальной направленной кристаллизации. Исходными компонентами служили монокристаллические отходы вернейлевских кристаллов розоватого цвета, керамические резцы, а также порошкообразные оксиды различной зернистости. Выращивание кристаллов проводилось в вакууме (вольфрам-молибденовая оснастка ростовой камеры) и в атмосфере аргона (графитовый тепловой узел). Использовались контейнеры разных размеров, скорости протяжки варьировались от 1.5 до 10 мм/ч.

Показано, что наиболее технологичной является шихта на основе кристаллического боя. При ее применении возможно получение кристаллов как в вакууме, так и в аргоне

при достаточно высоких скоростях протяжки контейнера (6—8 мм/ч). Для получения кристаллов из резцов и порошкообразных оксидов нами разработаны специальные методики приготовления шихты.

Установлено, что кристаллы, выращенные в разных средах, близки по качеству. Все они имеют слабозатемненную окраску.

Исследованы спектры оптического поглощения в области $11\,000\text{ см}^{-1}$. В спектрах поглощения всех кристаллов в видимой области наблюдается широкая полоса с максимумом $20\,500\text{ см}^{-1}$, определяющая розовую окраску кристаллов. Эта полоса, по-видимому, связана с вхождением неконтролируемой примеси ионов Ti^{3+} и обусловлена переходом ${}^2\text{T}_{2g} \rightarrow {}^4\text{E}_g$. В УФ-области спектра помимо полосы переноса заряда Ti^{3+} ($45\,000\text{ см}^{-1}$) в кристаллах, выращенных в атмосфере аргона, наблюдается полоса $39\,000\text{ см}^{-1}$, интенсивность которой возрастает после γ -облучения. Описанные особенности спектров поглощения могут быть обусловлены дефектами, возникающими в процессе роста кристаллов.

ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ ТВЕРДОГО РАСТВОРА $\text{Pb}(\text{W}, \text{Mo})\text{O}_4$ И ИХ СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА

Б. И. Заднепровский, В. А. Нефедов, И. С. Быков,

А. А. Смирнов

ВНИИСИМС, Александров

Одним из приоритетных направлений работ в отношении перспективного для физики высоких энергий сцинтиллятора — монокристаллов вольфрамата свинца PbWO_4 (PWO) является исследование влияния допирования на их спектрально-люминесцентные характеристики. Среди возможных для PWO лигатур особый интерес представляет молибден, полностью отвечающий требованиям изоморфного и

изовалентного замещения вольфрама в кристаллической матрице. В этой связи были выращены методом Чохральского кристаллы $Pb(WO_4)_{1-x}(MoO_4)_x$ указанных в таблице составов и изучены их спектры пропускания и рентгенолюминесценции (РЛ) до и после вакуумного отжига.

Кристаллы выращены из платиновых тиглей, в воздушной атмосфере, $T = 1150—1160^\circ C$, скорости вытягивания 3—6 мм/час и вращения затравки 25—30 об/мин. Получены были желтой окраски длиной 90—110 и диаметром 21 мм. Рентгенодифракционными исследованиями показано, что при замещении W на Mo в указанном интервале x (см. таблицу) происходит плавное уменьшение параметров решетки a и c на $(2—5) \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$ и снижение расчетной плотности кристаллов с 8.10 до 7.94 г/см³. При отжиге образцов отмечена тенденция некоторого возрастания параметров a и c .

Таблица

Характеристики спектров пропускания и рентгенолюминесценции кристаллов $Pb(WO_4)_{1-x}(MoO_4)_x$ в зависимости от их состава до и после отжига

x	Край поглощения до/после отжига, нм	Коэффициент поглощения* в полосе 425 нм до/после отжига, см ⁻¹	Положение максимума спектра РЛ до/после отжига, нм	Интенсивность максимума спектра РЛ до/после отжига, отн. ед.
0	337.8/336.0	2.23/0.46	512/490	0.39/0.08
0.0125	362.6/363.0	1.65/0.42	509/493	0.85/0.168
0.025	363.9/364.2	1.54/0.51	510/502	0.76/0.167
0.05	366.5/367.0	0.86/0.48	506/500	0.72/0.155
0.10	369.0/369.0	0.81/0.49	512/500	0.42/0.158

* Коэффициенты поглощения оценены без учета поправки на отражение.

Увеличение содержания Mo смещает край поглощения в длинноволновую область, снижает характерное для окрашенных кристаллов PWO поглощение в полосе 375—500 нм ($\lambda_{\max} = 425$ нм), интенсифицирует их спектры РЛ, особенно при $x = 0.0125—0.025$, и практически не изменяет положение максимума последних (см. таблицу). Отжиг кристаллов

приводит к их обесцвечиванию, резкому ослаблению поглощения в полосе 375—500 нм. смещает максимум спектров РЛ в коротковолновую область и снижает их интенсивность в 2.5—5.0 раз. При отжиге указанные изменения происходят синбатно.

Эти результаты дают основание рассматривать наличие желтой окраски полученных кристаллов и, соответственно, характерной полосы поглощения в связи с присутствием части катионов свинца в степени окисления Pb^{3+} . Стабилизацию состояния Pb^{3+} обеспечивает примесь внедрения ионов O^{2-} . Удаление последних при вакуумном отжиге способствует восстановлению Pb^{3+} до Pb^{2+} . Ослабление люминесценции при термообработке наиболее вероятно вызвано распадом центров зеленого свечения на группах $[WO_4]^{2-}$, взаимодействующих со "свободными" ионами O^{2-} , а также частичным восстановлением W в вольфраматных комплексах. На основании [1, 2] предполагается, что интенсификация эмиссии при введении примеси Mo связана с созданием на молибдатных группах $[MoO_4]^{2-}$ дополнительного канала безизлучательного переноса энергии возбуждения от голубых к зеленым центрам свечения матрицы.

1. Эфендисова Ш. М., Дарвишова Н. Г., Боброва Е. Ю. // Физ. тв. тела. 1994. Т. 36. В. 10. С. 3171—3174.
2. Van Loo W. // Phys. stat. sol. (a). 1975. V. 28. P. 227—235.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ РОСТА НА ВНЕШНЮЮ МОРФОЛОГИЮ КРИСТАЛЛОВ $Li_2V_4O_7$

В. А. Нефедов, Б. И. Заднепровский
ВНИИСИМС, Александров

Методом Чохральского из расплава стехиометрической шихты выращены монокристаллы тетрабората лития $Li_2V_4O_7$ при двух ориентациях затравок Z и X. Боковая поверхность кристаллов имеет характерные отклонения от гладкой цилиндрической и конической (в области разращи-

вания) формы. Отклонения представлены ориентированными по образующим ребрами, перегибами, ступенчатыми и плоскими зеркальными участками. Их проявление обусловлено фундаментальным принципом сохранения кристаллом элементов ограничения, симметрия которых совпадает с симметрией внешней среды, а развитие определяется конкретными условиями на границе раздела трех фаз: кристалл — расплав — газ. С использованием оптической гониометрии проведено исследование внешней морфологии буль $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$.

Наиболее полно и отчетливо элементы ограничения представлены на головной конической части буль. Здесь для Z-кристаллов присутствуют три типа выступов. Из них четыре основных с притупляющими их псевдогранями ориентированы в плоскости XY по $\langle 110 \rangle$, четыре других — по $\langle 100 \rangle$ и восемь слабых — по $\langle 120 \rangle$. На конусе разращивания X-кристаллов наблюдается восемь выступов, два из которых в плоскости YZ направлены по $\langle 010 \rangle$, два слабых — по $\{02\bar{1}\}$ и $\{0\bar{2}1\}$, четыре наиболее развитых — по $\langle 012 \rangle$. Последние притуплены зеркальными гранями $\{112\}$ и $\{1\bar{1}\bar{2}\}$, из которых отвечающие положительному направлению полярной оси Z наиболее развиты. На цилиндрической части Z-кристаллов присутствуют 4 ребра по $\langle 110 \rangle$ и ребра по $\langle 100 \rangle$, которые могут замещаться гранями $\{100\}$; на X-кристаллах — 4 ребра по $\langle 012 \rangle$, два ребра — по $\{010\}$ и $\{0\bar{1}0\}$ и два слабых перегиба $\{011\}$ и $\{0\bar{1}1\}$. Детально рассмотрена тонкая морфология указанных проявлений, определены их экспериментальные и теоретические полярные координаты (таблица).

Установлено, что в ограничении кристаллов $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ присутствуют простые формы трех тетрагональных пирамид $\{112\}$, $\{1\bar{1}\bar{2}\}$ и $\{022\}$, тетрагональной призмы $\{100\}$ и двух дитетрагональных пирамид $\{125\}$ и $\{1\bar{2}\bar{1}\}$. Причем, для граней $\{125\}$, фронтальных к потоку расплава при вращении кристалла, и теневых отмечены закономерные отклонения от средней ориентации. По частоте встречаемости и степени развития граней в облике выращенных кристаллов указан-

Таблица

Простые формы, проявляемые в обликe ТБЛ

Форма	Символ	Экспериментальные значения						Теоретические значения					
		φ	ρ	X	Y	Z	φ	Сферические координаты	Углы нормалей с осями	X	Y	Z	
ТП	{112}	44°56'	37°25'	64°23'	64°23'	37°25'	45	37°30'32"	64°29'52"	64°29'52"	37°30'32"		
ТП	{112}	44°56'	142°35'	64°23'	64°23'	-37°25'	45	142°29'28"	64°29'52"	64°29'52"	-37°30'32"		
ТПр	{100}	0	90	0	0	90	0	90°	0	0	90		
ДТП	{125}	64°05'	26°44'	78°26'	65°44'	26°44'	63°26'06"	25°53'06"	78°44'15"	67°00'27"	25°53'40"		
ДТП	{125}	65°48'	25°56'	79°40'	66°29'	25°56'	63°26'06"	25°53'06"	78°44'15"	67°00'27"	25°53'40"		
ДТП	{125}	62°22'	27°31'	77°12'	64°59'	27°31'	63°26'06"	25°53'06"	78°44'15"	67°00'27"	25°53'40"		
ТП	{022}	0	46°51'	43°20'	90	46°51'	0	47°20'53"	42°39'07"	90	47°20'53"		
ДТП	{121}	62°59'	112°18'	64°33'	33°08'	-67°42'	63°26'06"	112°23'27"	65°34'32"	34°12'32"	-67°36'33"		

ТП — тетрагональная пирамида. ТПр — тетрагональная призма. ДТП — дигетрагональная пирамида.

ные формы в порядке убывания располагаются в ряд $\{112\} \rightarrow \{11\bar{2}\} \rightarrow \{100\} \rightarrow \{125\} \rightarrow \{022\} \rightarrow \{12\bar{1}\}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ ПАРАГЕНЕЗИС: ИЗУМРУД—СЛЮДА

В. П. Голенко, Е. В. Полянский, В. Г. Яроцкий

ВНИИСТИМС, Александров

С целью определения перспективы выращивания изумруда из высокотемпературных растворов (ВТР), по химическому составу приближающихся к природным системам, рассмотрены аналогии между бериллом и фторслюдами, как объектами кристаллосинтеза. Предпосылки такой связи: 1) изумруды некоторых месторождений находятся в тесном парагенезисе со слюдитом (флогопитом); 2) экспериментально установлен конгруэнтный характер взаимодействия берилла с фторидами-флюсами; 3) расплавы берилла и фторслюды в системах с фторидами являются сложными фторсиликатными растворами, кристаллизация которых происходит по раствор-расплавной схеме. Качественное различие между системой берилл-фториды и фторфлогопитом состоит в паре $Be^{2+}-K^+$. Количественные соотношения между элементами в кристаллах стехиометрического состава весьма близки.

Эксперименты проводились в системах: природный берилл — $Me^I X - Me^{II} X_2$, где Me^I — Li, Na, K, Cs; Me^{II} — Mg, Ca; X — F, Cl.

В качестве хромофора добавлялся оксид хрома, флюсы-галогениды вводились в концентрациях, близких к эвтектическим соотношениям. Атмосферой кристаллизации служила инертная газовая среда при температуре 900—1300°C. Использовались металлические стальные контейнеры объемом от 0.5 до 10 dm^3 .

В результате экспериментов осуществлен парагенезис изумруд — слюда при различном соотношении этих кристаллических фаз. Выявлены следующие закономерности.

1. Необходимыми условиями выделения фазы слюды являются определенные содержания в ВТР: а) магния (в виде фтор- или хлор- комплексов); б) щелочных элементов; в) фтор-ионов.

2. Добавка щелочей в ВТР приводит к: а) подавлению бериллообразования; б) синтезу фторслюд; в) резкому осаждению хрома.

3. Образование типа фторслюды зависит от щелочного катиона в ВТР: а) калий-флогопитовый ряд; б) литий-тайниолитовый ряд.

4. Наибольшие по размеру кристаллы слюды получены из ВТР с малой вязкостью и низкой температурой солидуса. Высокотемпературные слюды образуются с участием газозой фазы.

5. Экспериментальный парагенезис изумруд—слюда наблюдается в узком интервале содержаний щелочей в ВТР, незначительно превышающем концентрацию примесных щелочных элементов в природном берилле.

ОСОБЕННОСТИ РОСТА КРИСТАЛЛОВ ПОЛУПРОВОДНИКОВ ПРИ ТЕПЛОВЫХ И ВИБРАЦИОННЫХ ВОЗДЕЙСТВИЯХ НА РАСПЛАВ

**Б. Г. Захаров, Ю. А. Серебряков, И. А. Прохоров,
В. Г. Косушкин, В. С. Сидоров, В. Н. Власов**

*Филиал института кристаллографии им. А. В. Шубникова РАН,
НИИ материалов электронной техники, Калуга*

Колебания температуры на фронте кристаллизации, обусловленные, главным образом, нестационарным характером термогравитационной конвекции в расплаве, нестабильностями работы тепловых и механических узлов ростовых ус-

тановок, приводят к локальному изменению микроскопической скорости роста и, как следствие, к микронеоднородности свойств выращиваемых кристаллов.

В настоящей работе рассматриваются особенности роста кристаллов полупроводников при специально индуцированных периодических тепловых и вибрационных воздействиях на расплав с целью определения их влияния на формирование структурных и примесных микронеоднородностей в кристаллах и расширения возможностей управления процессом кристаллизации.

Для более надежного выявления и идентификации эффектов, связанных с внешними воздействиями, эксперименты по направленной кристаллизации (НК) проводили в условиях, обеспечивающих режим стационарной термогравитационной конвекции. С этой целью использовали вертикальный вариант метода Бриджмена с затравкой, расположенной внизу. Часть исследований проведена при кристаллизации из тонких слоев расплава. Модельные расчеты и результаты предварительных экспериментов по НК из тонких слоев расплава показали, что в этом случае реализуется переход от нестационарной к стационарной конвекции с близким к диффузионному режиму массопереноса. В перекристаллизованных слоях толщиной $h = 1.5\text{—}2$ мм полосы роста отсутствуют, а их микрооднородность по регистраграммам сопротивления растекания превышала микрооднородность исходных монокристаллов-затравок.

Для изучения вибрационных воздействий на ростовых установках была предусмотрена возможность подведения к держателю образца аксиальных колебаний в диапазоне частот $10^{-2}\text{—}10^3$ Гц. Тепловые воздействия осуществлялись периодическим изменением температуры нагревателей в процессе кристаллизации. Период колебаний температуры составлял 5—20 минут, амплитуда колебаний по данным измерений на имитаторе варьировалась в пределах 1—10 градусов.

Для перекристаллизации в качестве модельного материала использовали монокристаллы германия, легированно-

го галлием до уровня $(1-5) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, выращенные в направлении $\langle 111 \rangle$ методом Чохральского.

При исследовании перекристаллизованных слоев использовали методы металлографии и электрофизических измерений. Определение величины удельного сопротивления проводили по стандартной методике четырехзондовым методом. Для изучения особенностей микро- и макрораспределения концентрации легирующей примеси (носителей заряда) использовали метод сопротивления растекания. Для изучения слоистой примесной неоднородности в выращенных кристаллах, определения формы фронта кристаллизации, а также плотности и распределения структурных дефектов использовали методы металлографии.

При изучении влияния вибрационных воздействий на процесс кристаллизации были обнаружены вариации температуры в тонких слоях расплава, частота которых отличалась от частоты подводимых колебаний. Существует диапазон резонансных частот вибраций, при которых амплитуда колебаний температуры в расплаве максимальна. Установлено, что в образцах, полученных в режиме стационарной конвекции, наложение вибрационных воздействий приводило к формированию слоистой неоднородности.

В экспериментах по влиянию периодических тепловых воздействий ("тепловых волн") на процесс кристаллизации установлено, что распределение примеси по длине выращенных кристаллов носит периодический характер. Это приводит к формированию периодически расположенных внутренних границ раздела (полос роста), выявленных металлографическими методами. Период и амплитуда вариации концентрации в значительной степени зависят от параметров тепловых воздействий и скорости роста кристалла.

КРИСТАЛЛЫ ТУГОПЛАВКИХ БОРАТОВ: ВЫРАЩИВАНИЕ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ

Н. И. Леонок

МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва

К настоящему времени синтезировано несколько сотен безводных боратов с разнообразной конфигурацией анионов и полианионов на основе борокислородных треугольников и тетраэдров в их структурах. Однако, эта склонность к полимеризации способствует стеклообразованию, что в большинстве случаев является серьезным барьером при попытках выращивания кристаллов. В данной работе специфика кристаллизации этого класса своего рода неорганических полимеров рассмотрена с позиций их кислотно-основных свойств. Последние зависят от активности ионов кислорода в борокислородных анионах и определяют реакционную способность компонентов в процессе кристаллизации.

При полимеризации анионов происходит делокализация и уменьшение их формальных зарядов. В основном этим объясняется устойчивость и большое разнообразие структур полиборатов с одновалентными и крупными двухвалентными катионами. Катионы с более высокой валентностью способны формировать вокруг себя сравнительно прочные координационные полиэдры из атомов кислорода, составляющие обычно основу структур таких боратов. В результате устойчивость анионов утрачивает решающее значение. В этих случаях, в силу ослабления тенденции к полимеризации, широко распространены не только структуры с изолированными BO_3 -треугольниками, но уже становятся устойчивыми бораты с изолированными тетраэдрами, имеющими еще больший отрицательный заряд — -5. На основе кристаллохимических критериев активность ионов кислорода определяется как функция формального заряда полианиона B_nO_m^- .

В рамках изложенной концепции рассмотрены перспективы совершенствования методов выращивания, улучшения физико-химических характеристик таких уже известных кристаллов, как BaB_2O_4 (BBO), LiB_3O_5 (LBO-I), $Li_2B_4O_7$ (LBO-II), $TR:InBO_3$, CsB_3O_5 , $Sr_2Be_2B_2O_7$, SrB_4O_7 , $SrLi(BO_3)_5$, $AMBO_2O_5$ ($A = K, Rb, Cs$; $M = Nb, Ta$), $KBe_2BO_3F_2$, $Ba_7(BO_3)_3F_5$, $BaCaBO_3F$, $RM_3(BO_3)_4$ ($R = Y, La-Lu, In, Bi$; $M = Al, Sc, Cr, Fe, Ca$) и др. Рассмотрены пути целенаправленного поиска новых кристаллов в этом многообещающем классе соединений.

РАСТВОР-РАСПЛАВНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ И СРАВНИТЕЛЬНАЯ МОРФОЛОГИЯ КОРУНДА

**Н. И. Леонюк, С. Н. Барило, Г. Л. Бычков, Л. А. Курневич,
Ю. В. Климанова**

МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва; ИФТТ и ПП БАН, Минск

Возросший интерес к раствор-расплавной кристаллизации корунда, имеющей более чем вековую историю, связан с повышенным в последнее время спросом на ювелирные разновидности этого минерала. Основное внимание акцентируется на исследовании влияния условий роста на примесный состав, реальную структуру и форму кристаллов, чтобы максимально приблизить его по этим параметрам к природным аналогам. В частности, хорошо известно [1], что полиэдрические кристаллы синтетического корунда почти всегда имеют пластинчатый габитус с главной простой формой {0001}. Лишь немногим экспериментаторам удавалось добиться их изометрического вида, главным образом, при кристаллизации из вольфраматных растворов-расплавов (см., например, [2]).

В данном сообщении предпринята попытка найти корреляцию между морфологическими особенностями хромсодержащей разновидности корунда и условиями выращивания

этих кристаллов из растворов в расплавах $\text{Li}_2\text{O}-\text{MoO}_3$ (I) $\text{Li}_2\text{O}-\text{WO}_3$ (II), $\text{PbO}-\text{V}_2\text{O}_5$ (III) и $\text{PbO}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{WO}_3$ (IV).

Кристаллы, полученные в температурном интервале $1000-1100^\circ\text{C}$ с использованием растворителей (I) и (II), имеют сильно развитые грани пинакоида, тогда как при температурах $1200-1300^\circ\text{C}$ (растворители (II) и (IV)) выращены изометричные их разновидности с преобладающими гранями $\{11\bar{2}3\}$, $\{22\bar{4}3\}$ и $\{10\bar{1}4\}$. Коэффициенты распределения примесей также обусловлены типом расплава-растворителя и температурой выращивания. Концентрация Mo, W и V в кристаллах составляет не более 0.06 ат. %, а Cr — менее 2.0 ат. %. Однако в случае растворителя (III) содержание последнего достигает 6.5 ат. %.

Таким образом, в целом прослеживается зависимость габитуса кристаллов корунда не только от состава расплава-растворителя, но и от температуры кристаллизации. Авторами проанализирована роль примесей в формировании облика кристаллов и предложена общая кристаллохимическая интерпретация влияния условий кристаллизации на морфологию корунда.

1. *Elwell D., Scheel H. J. Crystal Growth from High-Temperature Solutions. London: Academic Press, 1975.*
2. *Яновский В. К., Воронкова В. И., Котчик В. А. // Кристаллография. Т. 15. В. 2. 1970. С. 362—366.*

ПОЛУЧЕНИЕ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КРИСТАЛЛОВ $\text{Ho:Al}_3(\text{BO}_3)_4$

Е. В. Копорулина, Н. И. Леонюк, Д. Хэнсен, К. Л. Брэй

МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва;

Университет Висконсин—Мэдисон, Мэдисон (США)

Кристаллы боратов с общей формулой $\text{RAl}_3(\text{BO}_3)_4$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{La}-\text{Lu}$) обладают высокой термической устойчивостью и химической стабильностью. Благодаря широкому спектру возможных изоморфных замещений они рассматриваются

как полифункциональные материалы для нелинейной оптики, акустоэлектроники и лазерной техники.

Целью данной работы было исследование условий роста и люминесцентных характеристик кристаллов $YAl_3(BO_3)_4$, активированных ионами Ho^{3+} .

Кристаллы $(Ho_xY_{1-x})Al_3(BO_3)_4$ (НУАВ) были получены из раствора в расплаве на основе тримolibдата калия. В связи с неконгруэнтным растворением НУАВ в расплаве стехиометрического $K_2Mo_3O_{10}$ в качестве растворителя была использована более сложная система $K_2Mo_3O_{10}-(Ho_xY_{1-x})_2O_3 \cdot B_2O_3$. Концентрация иона-активатора в исходном НУАВ составляла 1, 3, 5 и 10 ат. %, а содержание бората в шихте — 20 мас. %. Изучен состав, однородность и внешняя морфология кристаллов в зависимости от условий кристаллизации в температурном интервале 1050—900°С.

Полученные спектры люминесценции кристаллов НУАВ в видимой и инфракрасной областях позволили охарактеризовать кристаллическое поле вокруг ионов Ho^{3+} и взаимодействие между ионами гольмия в кристалле. Измерения с временным разрешением выявили перенос энергии между ионами Ho^{3+} . Показано, что данные кристаллы могут быть использованы для эффективного апконверсионного преобразования лазерного излучения.

ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ СО СТРУКТУРОЙ ОЛИВИНА МЕТОДОМ ОПТИЧЕСКОЙ ЗОННОЙ ПЛАВКИ

Е. В. Жариков, К. А. Субботин, В. А. Смирнов,
Г. М. Кузьмичева

ИОФ РАН, ГАТХТ им. М. В. Ломоносова, Москва

Выращен ряд монокристаллов со структурой оливина, допированных ионами хрома в нетрадиционной степени окисления Cr^{4+} , а также допированных совместно ионами Cr^{4+} и ионами эрбия Er^{3+} . Эти материалы имеют большое

значение для квантовой электроники, как в качестве активных сред для твердотельных лазеров, оперирующих в ближнем ИК-диапазоне, так и в качестве пассивных лазерных затворов.

Выращивание кристаллов проводилось на установке УРН-2-ЗП методом бестигельной вертикальной зонной плавки. Нагрев зоны плавления производился путем фокусировки излучения ксеноновой лампы сверхвысокого давления ДКСШРБ-5000-1 системой эллиптических зеркал. Вследствие этого не возникало ограничений по температуре и атмосфере роста, связанных с термо- и химической стойкостью материалов тигля и нагревательных элементов (в случае, если бы нагрев производился резистивным методом), с другой стороны — отсутствуют требования к электропроводности выращиваемого материала (как это имело бы место в случае индукционного нагрева зоны).

Эти достоинства метода позволили нам вырастить на воздухе монокристаллы довольно тугоплавких веществ, таких как монтичеллит CaMgSiO_4 ($T_{\text{пл.}} = 1650^\circ\text{C}$) и форстерит Mg_2SiO_4 ($T_{\text{пл.}} = 1890^\circ\text{C}$). Выращивание на воздухе является важным условием образования высоких концентраций ионов Cr^{4+} в кристаллах и, как следствие — высоких спектрально-люминесцентных характеристик.

С целью облегчения гетеровалентного вхождения ионов Er^{3+} в состав шихты дополнительно вводились ионы лития, при этом происходила зарядовая компенсация.

Относительная простота и дешевизна методики выращивания позволили провести большое количество экспериментов по поиску и оптимизации составов исходной шихты для выращивания кристаллов инконгруэнтно плавящегося монтичеллита. Благодаря этому, впервые удалось получить монтичеллит в виде монокристаллов макроскопического размера и провести на них ряд исследований, проведение которых на керамических или порошкообразных образцах затруднено или вообще невозможно.

Закалка высокотемпературного равновесия кристаллизующихся систем путем выключения ксеноновой лампы позво-

лила получить новую модификацию кристалла CaMgSiO_4 : $\text{Cr}^{4+}:\text{Er}^{3+}$, также имеющую оливиноподобную структуру, но с другими кристаллографическими параметрами и спектрально-люминесцентными свойствами.

С помощью рентгеноструктурного анализа и рентгено-спектрального микроанализа определены реальные концентрации компонентов в кристаллах, оценены их коэффициенты распределения, построены кристаллохимические модели вхождения допантов в кристаллы. Получены спектры поглощения, люминесценции и возбуждения люминесценции образцов, проведен люминесцентно-кинетический анализ, в результате чего в монтичеллите обнаружена эффективная передача энергии возбужденного состояния от ионов Cr^{4+} на верхний лазерный уровень иона Er^{3+} . Определены перспективы использования данных материалов в квантовой электронике.

Данная работа проведена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (номер проекта 96-02-17561).

ВЫРАЩИВАНИЕ МЕТОДОМ ЧОХРАЛЬСКОГО МОНОКРИСТАЛЛОВ МОЛИБДАТА ЛИТИЯ (Li_2MoO_4), АКТИВИРОВАННЫХ ИОНАМИ ХРОМА

**А. В. Гайстер, Е. В. Жариков, Ю. М. Папин,
Г. М. Кузьмичева**

ИОФ РАН, ГАТХТ им. М. В. Ломоносова, Москва

С целью создания активных лазерных сред для перестраиваемых лазеров предпринята попытка вырастить монокристаллы молибдата лития, активированные Cr^{4+} .

Молибдат лития (структурный тип фенакита, параметры ромбоэдрической ячейки: $a = 8.826 \text{ \AA}$, $\beta = 108.10^\circ$) содержит позиции с тетраэдрической координацией ионов молибдена. По современным представлениям, матрица для активации

ионами Cr^{4+} должна обязательно содержать подобные тетраэдрические позиции. Также замещению ионов Mo^{6+} на Cr^{4+} должно способствовать равенство радиусов этих ионов (0.41 Å).

Методом Чохральского выращены кристаллы молибдата лития, номинально чистые и активированные. В качестве исходной шихты использовался готовый молибдат лития производства Новосибирского завода редких металлов. Активатор в виде Cr_2O_3 вводился непосредственно перед ростом в тигель. Выращивание производилось из платино-родиевых тиглей 30×30 мм на затравку из Mg_2SiO_4 на воздухе. Активированные кристаллы растили также в атмосфере чистого азота. Скорость вытягивания составляла 3 мм/ч, скорость вращения — 12 об/мин.

Однако люминесценции хрома в выращенных кристаллах не обнаружено. По-видимому, это связано с тем, что при вхождении в тетраэдрическую подрешетку молибдена, хром приобретает более высокую степень окисления, чем +4 (вероятнее всего +6). В пользу последнего предположения свидетельствует характерная желтая окраска кристаллов и их спектр поглощения с единственной ярко выраженной полосой поглощения в районе 400 нм.

ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_7$ С ПРИНУДИТЕЛЬНЫМ ПЕРЕМЕШИВАНИЕМ МАТОЧНОГО РАСТВОР-РАСПЛАВА

А. Е. Кох, В. А. Гец, О. С. Ильина

КТИ монокристаллов СО РАН, Новосибирск

В последние 5—7 лет кристалл бета метабората бария ($\beta\text{-BaV}_2\text{O}_7$ или ВВО) занял устойчивую позицию в нелинейной оптике. В настоящее время круг его применения расширяется использованием в электрооптике. В этой связи увеличение размеров нелинейно-оптических и электрооптических элементов из кристаллов ВВО, особенно вдоль оп-

тической оси, представляет собой важную задачу для специалистов по росту кристаллов.

Одной из наиболее ранних работ, в которой достаточно полно изложены основы получения кристаллов ВВО диаметром около 50 мм и толщиной около 15 мм вдоль оси с так называемым *top-seeded solution growth* (TSSG) методом с использованием Na_2O в качестве флюса, является работа [1]. Анализируя более поздние работы по росту кристаллов ВВО, можно отметить незначительный прогресс в деле увеличения линейных размеров выращенных кристаллов. В [2] сообщается о получении кристаллов ВВО толщиной 18 мм.

Лучшим достижением в нашей практике является получение кристаллов ВВО, из которых можно изготовить небольшое количество электрооптических элементов размером $4 \cdot 4 \cdot 20$ мм вдоль оптической оси.

Выращивание, как и в работах [1] и [2], производится в псевдобинарной системе $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-Na}_2\text{O}$ при температурах ниже точки фазового перехода $\alpha \leftrightarrow \beta$ модификаций, равной 925 С. Начальная концентрация компонентов: 80 ± 1.5 мол. % BaB_2O_4 и 20 ± 1.5 мол. % Na_2O . Использовались платиновые тигли диаметром 80 и 100 мм. Направление выращивания — [0001]. Диапазон изменения скоростей вращения кристалла: 2—10 об./мин; вытягивания: 0.2—1.5 мм/сут.

Все без исключения опыты в варианте TSSG метода с или без вытягивания задолго до эвтектической точки заканчиваются развитием ячеистого роста на фронте кристаллизации, которое сопровождается обильным захватом включений, делающих кристалл непригодным для практического использования. Природа данного явления заключается, по-видимому, в формировании замкнутой циркуляционной зоны (зон) в подкристалльной области. При этом ограничивается приток в эти зоны растворенного в объеме раствора-расплава компонента ВВО и происходит накопление примесей, а также флюсового компонента Na_2O , в результате чего процесс кристаллизации замедляется или даже может смениться на процесс плавления. Иногда это приво-

дит к внутреннему разрыву межфазной границы кристалл—жидкость с образованием замкнутой полости под кристаллом, что подтверждает возможность образования замкнутых циркуляционных зон в процессе роста кристалла. Одним из возможных вариантов преодоления данного явления служит метод выращивания кристаллов с принудительным перемешиванием раствор—расплава. Предложен оригинальный способ инициирования принудительной конвекции в объеме жидкости (расплава или раствор—расплава) в геометрии метода Чохральского. При этом сохранены все достоинства метода Чохральского (соответственно и TSSG метода) и получены чрезвычайно широкие возможности формирования конвекции во всем объеме жидкости, что может предотвратить гравитационную, концентрационную или иную дифференциацию растворов и расплавов и образование локальных, плохо смешиваемых друг с другом, ячеек.

Методом физического моделирования с использованием глицерина (обладающего высоким значением динамической вязкости) в качестве модельной жидкости, показано, что при данном способе в конвективное движение может быть вовлечен весь объем жидкости.

1. Feigelson R. S., Raymakers R. J., Route R. K. // J. Crystal Growth, 1989. V. 97. P. 352.
2. Boschenberg W. R., Lane R. J., Lang C. L. // J. Crystal Growth, 1991. V. 108. P. 594.

ОСОБЕННОСТИ ВЫРАЩИВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ ПАРАТЕЛЛУРИТА АВТОМАТИЗИРОВАННЫМ МЕТОДОМ ЧОХРАЛЬСКОГО

А. Е. Кох, О. Е. Ипатьева

КТИ монокристаллов СО РАН, Новосибирск

Проведенные в последние годы исследования и эксперименты по росту монокристаллов парателлурита (TeO_2), ши-

роко используемых для устройств акустооптики, позволили создать технологию воспроизводимого получения высококачественных кристаллов.

Выращивание парателлурита производится методом Чохральского на автоматизированных установках, оснащенных системой весового контроля. Для формирования необходимых тепловых условий роста кристалла используется многозонная ростовая печь. А для обеспечения возможности управления распределением температуры в зоне роста был проведен анализ системы терморегулирования. Найденные коэффициенты взаимовлияния тепловых зон на температуру в характерной точке позволили осуществить подбор тепловых условий роста и их поддержание на протяжении всего ростового процесса.

Проблемы обеспечения устойчивого процесса и поддержания постоянной, близкой к плоской, формы фронта кристаллизации решались с учетом изменения гидродинамики расплава. Экспериментально был подобран закон изменения сечения кристалла при установленной постоянной скорости его вращения. Использование данной технологии позволило получать монокристаллы парателлурита длиной до 10 см и сечением 25—30 см² с годной частью до 30 %. Фронт кристаллизации полностью образован гранью тетрагональной призмы (110).

Качество кристаллов оценивалось по отсутствию свилей, малоугловых границ и включений, видимых под 10-кратным увеличением. Для кристаллов характерна пренебрежимо малая величина остаточных термоупругих напряжений; допускается слабое монотонное рассеяние луча He-Ne лазера в объеме кристалла.

В связи с постоянно повышающимися требованиями к габаритам и качеству кристаллов парателлурита была проведена экспериментальная работа по поиску дополнительных управляющих воздействий на технологический режим выращивания. Достаточно эффективными оказались перераспределение мощности на зонах нагрева ростовой печи и изменение по определенным законам скорости вращения

кристалла в течение технологического процесса. Применение дополнительных тепловых и динамических воздействий на технологический процесс роста позволило получить качественные кристаллы парателлуриата с годной частью до 50 %.

ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ BaF_2 ДЛЯ ФИЗИКИ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ

**А. И. Непомнящих, В. Ф. Ивашечкин, П. В. Фигура,
А. А. Козлов**

*Институт геохимии СО РАН, Иркутск;
Ангарский электролизный химический комбинат*

Кристаллы фтористого бария являются перспективными сцинтилляторами электромагнитных калориметров в физике высоких энергий благодаря быстрым ($\tau \sim 650$ пс) остовно-валентным переходам. При этом кристалл должен обладать высокой радиационной стойкостью и прозрачностью в области свечения остовно-валентных переходов (5.7—6.2 эВ). Коэффициент поглощения в этой области должен быть менее 0.03 см^{-1} . Для достижения хорошего энергетического разрешения необходима высокая однородность кристалла по всей его длине. Так, для нового проекта на ускорителе BNL в Brookhvein предполагается использовать детекторы из фторида бария в виде прямоугольных призм сечением 35×35 мм и длиной 300 мм. Проблема получения таких кристаллов является достаточно сложной.

При выращивании кристаллов фторида бария для этих целей мы использовали комбинированный метод Штебера-Стокбаргера. Это определяется прежде всего высокими требованиями к чистоте кристалла. Добиться необходимой чистоты можно только используя высоковакуумную технологию. Поэтому кристаллы выращивались в высоком вакууме с раскислением расплава фторидом свинца или фторидом кадмия. В качестве исходного материала использовался

фторид бария, полученный на Ангарском электролизном химическом комбинате через стадию гидрофторида бария с последующей его сушкой, прокалкой и плавлением во фторирующей атмосфере. Учитывая то, что упругость паров фторида бария сильно зависит от температуры, нельзя допускать сильных перегревов поверхности расплава. В то же время для полного раскисления и очистки от оксида свинца необходимо создать условия для интенсивного конвективного перемешивания расплава. Для этих целей нами разработаны специальные тепловые узлы, позволяющие обеспечить расплавление всего объема загружаемого материала, его эффективное перемешивание и предотвращение испарения расплава.

Изучено влияние формы фронта кристаллизации на структуру и качество кристаллов. Обнаружен эффект образования "рыхлой корки" на поверхности кристалла при вогнутом фронте кристаллизации. Определены условия поддержания плоско-выпуклого фронта кристаллизации на всей длине растущего кристалла и разработаны соответствующие тепловые узлы.

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ ФТОРИДА ЛАНТАНА

**А. И. Непомнящих, Е. А. Раджабов, Б. А. Красин,
В. Ф. Ивашечкин**

Институт геохимии СО РАН, Иркутск

Широкому применению кристаллов фторида бария в качестве сцинтилляторов электромагнитных калориметров в физике высоких энергий, когда требуется высокое временное разрешение, препятствует наличие наряду с быстрыми остовно-валентными переходами длительного компонента свечения автолокализованных экситонов. Вместе с тем известно, что в кристаллах на основе твердых растворов BaF_2-LaF_3 свечение автолокализованных экситонов практи-

чески полностью погашено. Однако по данным ряда работ [1] при этом наблюдается и уменьшение интенсивности короткого компонента, что из общих теоретических рассуждений не должно происходить. Поэтому чрезвычайно важным для создания быстрых сцинтилляторов на основе твердых растворов фторидов бария и лантана является получение чистых кристаллов фторидов лантана и изучение их оптических свойств и радиационных дефектов в них.

Для выращивания кристаллов фторида лантана использовался метод Стокбаргера. Кристаллы выращивались в высоком вакууме с раскислением расплава фторидами свинца и кадмия. В качестве исходного материала использовался фторид лантана, полученный на Ангарском электролизном химическом комбинате (АЭХК) и Новосибирском заводе редких металлов. Учитывая резкую зависимость упругости паров фторида лантана от температуры и необходимость глубокой очистки материала от кислорода, выращивание кристаллов проводили в высоком вакууме при минимальном перегреве расплава или при низком вакууме под жидкостным затвором из фторида бария. Раскисление расплава производилось фторидом кадмия. Выращены кристаллы фторида лантана из сырья, полученного на АЭХК с максимальной прозрачностью до 10 эВ, где начинается край фундаментального поглощения. Показано, что свечение при 4.1 эВ возбуждается в области края полосы фундаментального поглощения с максимумом при 10.5 эВ и принадлежит автолокализованным экситонам [2].

1. Schotanus P., Dorenbos P., Van Eijk C. W. E., Lamfers H. J. // Nucl. Instr. and Meth. 1989. A281. P. 162—166.
2. Раджабов Е. А., Непомнящих А. И. // Изв. вузов. Физика. 1996. Т. 39, № 11. С. 45—56.

РОСТ И СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ ГЕКСААЛЮМИНАТА ЛАНТАНА

М. И. Намталишвили, А. А. Микаберидзе, Т. Э. Тодрия,
П. В. Магалашвили, Н. Г. Цорикишвили
ГИН АН Грузии, Тбилиси

Гексаалюминат лантана является перспективным материалом для создания новых твердотельных лазеров. В настоящее время созданы твердотельные лазеры на иттрий-алюминиевом гранате (ИАГ) с примесью неодима и выходной мощностью до 500 Вт. Однако ограниченное количество неодима, которое можно ввести в ИАГ, устанавливает предел по выходной мощности. Кроме того, этот материал генерирует лазерное излучение на длине волны 10.6 нм. На этой длине волны КПД неодимового усилителя, который можно использовать для повышения уровня выходной мощности, весьма мал.

Гексаалюминат лантана с неодимом (ГЛНМ) [1, 2] позволяет преодолеть оба этих затруднения. Во-первых, почти все атомы La в кристалле можно заместить атомами Nd, что дает существенное повышение выходной мощности. Кроме того, длина волны лазерной генерации этого материала — 1.054 нм совпадает с максимумом эффективности неодимового усилителя, что значительно увеличивает его потенциальную мощность.

В работе рассматриваются условия кристаллизации гексаалюмината лантана с различными изоморфными замещениями: $La_{1-x}R_xMg_{1-x}M_xAl_{11}O_{19}$, где R — Nd, Cr, Ce, Tb. M — Ni, Co, Fe, Mn; $0 \leq x \leq 1$

Кристаллы выращивались из расплава методами вертикально и горизонтально направленной кристаллизации в атмосфере водорода, углерода и азота. В первом случае имеется возможность вариации температурных условий и получения кристаллов, соответствующих геометрической форме контейнера. Однако этому методу присущи такие недостатки, как загрязнение растущего кристалла материа-

лом контейнера и возникновение в нем остаточных напряжений.

Для получения монокристаллов большого поперечного сечения использовался метод горизонтально направленной кристаллизации. В этом методе сочетаются элементы направленной кристаллизации и зонной плавки. Кристаллизация проводится в условиях достаточно развитого зеркала расплава, способствующего испарению посторонних примесей. В результате, химическая чистота кристаллов повышается.

Существенным недостатком гексаалюминатов лантана является гексагональность этих кристаллов, которая затрудняет работу с ними по сравнению с кристаллами ИАГ, имеющими кубическую структуру, а также совершенная спайность по плоскости $\{001\}$.

Введение в структуру $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ небольшого количества Cr^{3+} приводит к заметному уплотнению решетки, снижению концентрации Н и С в кристалле и к резкому сужению областей прозрачности кристаллов. При этом не происходит заметного повышения прочности кристаллов, а концентрация микропузырей в их объеме существенно возрастает.

Проведенное исследование монокристаллов гексаалюмината лантана показывает, что наиболее перспективными средами для создания новых твердотельных лазеров являются монокристаллы ГЛНМ, выращенные в атмосфере H_2 .

1. Kahn A., Lejus A. M., Madsac M. // J. Appl. Phys. 1981. 52. № 11. P. 6864.
2. Nantulishvili M., Todria T., Mikaberidze A., Brodzeli G. // Tenth International Conference of Crystal Growth. San Diego. 1992. P. 201.

ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ AgCl-NaCl ДЛЯ СОЗДАНИЯ ОПТИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ ИК-ДИАПАЗОНА

М. И. Намталишвили, Г. Г. Бродзели, П. В. Магалашвили,
А. А. Микаберидзе, Г. С. Церетели, Б. Т. Жоржолиани
ГИН АН Грузии, Тбилиси

Использование монокристаллов хлористого серебра для изготовления оптических элементов ИК-диапазона обусловлено их прозрачностью в широком диапазоне длин волн от 0.5 до 25 мкм. Кроме того, хлористое серебро негигроскопично, нерастворимо в воде и устойчиво к воздействию агрессивных сред.

Однако, наряду с этим, монокристаллы хлористого серебра обладают рядом серьезных недостатков, ограничивающих их применение в ИК-оптике. Под воздействием УФ-излучения хлористое серебро разлагается с образованием металлического серебра, а его низкая механическая прочность не позволяет создавать оптические элементы с высоким качеством обработки поверхности [1]. Кроме того, оптические элементы из хлористого серебра характеризуются большими потерями на отражение, что обусловлено высоким показателем преломления материала.

С целью устранения этих недостатков была исследована бинарная система AgCl-NaCl в интервале концентрации хлористого натрия до 10 вес. %.

Выращивание кристаллов проводилось методом Бриджмена-Стокбаргера. В качестве кристаллизационных контейнеров использовались ампулы из стеклоуглерода. Кристаллы выращивались в атмосфере аргона, что исключало взаимодействие расплава с кислородом воздуха. Методом дифференциально-термического анализа были определены температуры плавления и затвердевания кристаллизующих составов, подобраны режимы выращивания. Были выращены кристаллы диаметром 18 мм и длиной до 30 мм.

Рентгенофазовые исследования образцов показали, что при концентрации NaCl более 3 вес. % происходит распад твердого раствора на компоненты, а кристаллы имеют блочное строение. При концентрациях менее 3 вес. % были получены однородные по составу кристаллы, в которых ионы Ag^+ замещались ионами Na^+ в кристаллической решетке AgCl.

Исследование микротвердости выращенных кристаллов показало, что с повышением концентрации NaCl происходит значительное упрочнение материала. При концентрации 10 вес. % микротвердость повышается на порядок, что дает возможность обеспечить высокое качество обработки поверхности оптических элементов.

Оптические исследования выращенных кристаллов проводились в диапазоне длин волн 2.5—25 мкм. Спектры пропускания и отражения исследуемых образцов показали, что с увеличением содержания хлористого натрия имеет место значительное снижение потерь на отражение в исследуемых образцах, в результате чего растет их пропускание [2]. Оптические окна для бинарного состава 90 % AgCl – 10 % NaCl, толщиной 2 мм, имеют пропускание до 90 % в диапазоне длин волн до 20 мкм, что на 20 % лучше, чем у таких же окон, изготовленных из кристаллов чистого AgCl.

1. Бродзели Г. Т., Намталишвили М. И. и др. // Труды VII Всесоюзной конференции по росту кристаллов. Москва, 1988. Т. 3. С. 206.
2. Бродзели Г. Т., Намталишвили М. И., Магалишвили П. В. и др. // Сообщения АН Грузинской ССР. Тбилиси, 1990. Т. 138 (2). С. 289.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ БИ- И ТРИКРИСТАЛЛОВ ЦИНКА

В. Г. Сурсаева, С. Г. Протасова, С. Л. Круц
ИФТТ РАН, Черноголовка

Разработанный и опробованный способ выращивания бикристаллических и трикристаллических образцов позво-

ляет получать кристаллы с заданной кристаллографической ориентировкой.

Приготовленные образцы могут быть использованы при исследовании межзеренных границ и тройных стыков, а также изучении их влияния на свойства материалов, используемых в электронной промышленности.

Образцы (различной чистоты) выращиваются методом направленной кристаллизации от монокристаллической затравки к поликристаллической заготовке в изложницах из высокочистого графита.

Контроль за качеством исходных затравок и выращенных образцов может быть осуществлен с помощью рентгеновских методов, а также методом получения картин каналирования с избранной площади в сканирующем электронном микроскопе. Точность определения кристаллографических параметров образцов составляет $\pm 1^\circ$.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ ЛИТИЙ–ГАЛЛИЕВОЙ ШПИНЕЛИ, ЛЕГИРОВАННЫХ ХРОМОМ

**С. А. Гурецкий, А. П. Гесь, А. М. Лугинец, А. С. Милованов,
Н. А. Каланда, Н. В. Кулешов, В. Г. Щербицкий,
В. П. Михайлов**

ИФТТП АНБ, Международный лазерный центр при БГПА, Минск

Кристаллы, легированные ионами хрома (Cr^{3+} и Cr^{4+}), представляют интерес как активные среды для твердотельных лазеров, в том числе для лазеров с диодной накачкой [1].

В настоящей работе были исследованы физико-химические условия выращивания, определены основные параметры кристаллизации хромосодержащих кристаллов LiGa_5O_8 и

изучены их спектроскопические свойства. Исследовано также влияние послеростовой термической обработки в окислительной атмосфере и соактивации кристаллов двухвалентными примесями (Mg^{2+}) на валентное состояние ионов хрома. В качестве растворителей применяли $Li_2Mo_2O_7$, Li_2MoO_4 , Li_2WO_4 , $Li_2W_2O_7$ и $B_2O_3-BaO-BaF_2$. Оптимальные результаты были получены во флюсе $B_2O_3-BaO-BaF_2$, наиболее пригодном для эффективного использования метода управляемой кристаллизации, позволяющего получать крупные монокристаллы высокого структурного совершенства [2]. Полученные данные представлены в виде псевдотройных фазовых диаграмм: $LiGa_3O_8-B_2O_3-(BaO + BaF_2)$ и $Li_2O-Ga_2O_3-(B_2O_3 + BaO + BaF_2)$. Показано, что в зависимости от соотношения компонентов раствор-расплава границы области монофазной кристаллизации перемещаются в значительных концентрационно-температурных пределах. Поскольку растворение $LiGa_3O_8$ в бор-бариевых флюсах носит инконгруэнтный характер, для получения устойчивой кристаллизации в диапазоне температур 1200—1050°C необходимо наличие в раствор-расплаве многократного избытка Li_2O сверх стехиометрии. В результате проведенных экспериментов были определены оптимальные температурно-концентрационные и кинетические параметры кристаллизации. Выращивание проводилось методом управляемой кристаллизации способом на затравку. Были получены кристаллы высокого оптического качества, имеющие форму октаэдров с размером по ребру до 10 мм. Количественный анализ состава кристаллов свидетельствовал о том, что концентрация ионов Cr^{3+} и Mg^{2+} соответствовала расчетному значению.

Показано, что оптические спектры поглощения и люминесценции определяются ионами Cr^{3+} , занимающими в решетке кристалла октаэдрические позиции с локальной симметрией C_{3v} . Рассчитана структура энергетических уровней примесного центра. На основании исследования спектров поглощения из возбужденных состояний по методу возбуждения и зондирования обсуждаются перспективы использо-

вания кристаллов $\text{LiGa}_5\text{O}_8:\text{Cr}^{3+}$ в качестве лазерных материалов.

1. Fan T. Y. // IEEE J. Quantum Electron. 1993. V. 29. P. 1457—1459.

2. Guretsky S. A., Lugnets A. M. et al. // J. Crystal Growth. 1991. V. 108. P. 309—318.

СЕЛЕНИТЫ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ, ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ, ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА, ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ

И. С. Виноградова

КГТА, Красноярск

Селенистая кислота H_2SeO_3 образует несколько семейств солей со щелочными ионами. Это нейтральные селениты Me_2SeO_3 , гидроселениты MeHSeO_3 , которые при нагревании переходят в пироселениты $\text{Me}_2\text{Se}_2\text{O}_5$, и к настоящему времени наиболее полно изученные тригидроселениты $\text{MeH}_3(\text{SeO}_3)_2$, соединения с интересными физическими свойствами, испытывающие в области низких температур фазовые переходы типа порядок—беспорядок (Me — щелочной ион или аммонийная группа).

На кривых растворимости селенитов найдены точки перегиба. Таких точек может быть несколько для одного вещества. Так, например, из одного реактива можно выкристаллизовать $\text{NaHSeO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, NaHSeO_3 и Na_2SeO_3 в зависимости от выбранной температуры кристаллизации. Это еще более увеличивает количество разных кристаллов внутри указанных семейств. Поэтому селениты — довольно интересный объект исследования благодаря обилию кристаллов, наличию водородных связей в структуре и возможности несколько раз менять структурный тип, составляя его из одних и тех же структурных элементов: щелочных ионов, SeO_3 -групп и водородных связей. Автором были выращены все кристаллы семейства MeHSeO_3 , пироселениты калия и

аммония, все кристаллы семейства тригидроселенитов, а также впервые синтезированы и выращены монокристаллы солей с двумя щелочными ионами $\text{MeLiH}_2(\text{SeO}_3)_2$ где $\text{Me} = \text{Cs}, \text{Rb}$. Наряду с протонированными кристаллами были выращены их дейтерированные аналоги.

Синтез. Все соединения синтезировались из углекислых солей щелочных металлов и селенистой кислоты. При синтезе дейтерированных аналогов использовались углекислые соли и безводная окись селена, синтез проводился в растворе D_2O .

Выращивание монокристаллов. Все кристаллы выращивались в кристаллизаторах из растворов солей в H_2O или D_2O . Селениты кристаллизуются легко, вырастая в большие прозрачные монокристаллы. Однако они отличаются очень большой гигроскопичностью, а кристаллогидраты неустойчивы при комнатной температуре. Это создает большие трудности при работе с кристаллами и их хранении.

Исследования проводились методом ЯМР на всех ядрах, кроме O^{17} . Совместно с научно-исследовательским физико-химическим институтом им. Л. Я. Карпова изучены структуры кристаллов методом нейтронографии. С целью поиска фазовых переходов проводились измерения диэлектрической проницаемости в широком интервале температур.

Результаты. Большой интерес в структурах всех селенитов представляет система водородных связей. Она детально изучена для тригидроселенитов, включая динамику протонов, и представляет собой разветвленные цепи из Н-связей по всему объему кристалла. В кристаллах изученных гидроселенитов, за исключением литиевой соли, водородные связи замыкают две соседние SeO_3 -группы друг на друга и образуют замкнутый димер $(\text{HSeO}_3)^-_2$. Такая конфигурация Н-связей создает жесткую структуру, и структурный тип кристалла не меняется при понижении температуры в область низких температур. Следствие этого — отсутствие фазовых переходов. Даже наличие разупорядо-

чения протонов на одной водородной связи в кристаллах NaHSeO_3 не приводит к фазовому переходу в упорядоченное состояние. Зато повышение температуры выше комнатной разрушает димеры, из них выделяется молекула воды и они превращаются в биселенитные ионы Se_2O_5 , а вещество превращается в пироселенит $\text{Me}_2\text{Se}_2\text{O}_5$.

Из всех изученных монокристаллов фазовый переход обнаружен только в пироселените аммония. В области фазового перехода исследовались: спектры ЯМР дейтронного резонанса, диэлектрическая проницаемость, структура. Измерения проводились на протонированных и дейтерированных монокристаллах. Обнаружен необычный и довольно большой изотопический эффект, смещающий точку фазового перехода при дейтерировании в область более низких температур. При фазовом переходе пространственная группа симметрии кристалла не меняется, а происходит поворот NH_4^- и Se_2O_5^- групп относительно друг друга. В то же время геометрия этих групп практически не меняется. Смещения отдельных атомов довольно велики и достигают 0.8 \AA .

При исследовании кристаллов методом ЯМР обнаружены не наблюдавшиеся ранее формы спектров. Это расщепленный спектр ПМР вместо одиночной линии в низкосимметричных гидроселенитах калия и рубидия, а также дополнительное к квадрупольному расщепление центральной линии спектра ЯМР ядер Li^7 в кристаллах $\text{CsLiH}_2(\text{SeO}_3)_2$ и $\text{RbLiH}_2(\text{SeO}_3)_2$.

МОНОКРИСТАЛЛЫ $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ И $\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9$ — НОВЫЕ СЦИНТИЛЛЯТОРЫ

В. В. Волков, А. В. Егорышева, Ю. Ф. Каргин

ИОНХ им. Н. С. Курякова РАН, Москва

Расширение областей применения сцинтилляционного метода регистрации и спектрометрии энергетических потоков связано с получением кристаллических детекторов на

основе новых неорганических материалов, проявляющих как быстрые, так и инерционные компоненты времени затухания сцинтилляционного импульса при достаточной величине световыхода.

Данная работа посвящена проблеме расширения класса оксидных сцинтилляционных висмутсодержащих самоактивированных материалов. Проведенные ранее исследования поликристаллических образцов $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$, полученных методом твердофазного синтеза, показали, что данное соединение проявляет люминесцентные свойства в видимой части спектра. Однако детальное изучение люминесцентных и сцинтилляционных свойств возможно только на монокристаллических образцах.

Кристаллы $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ и $\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9$ выращивали из высокотемпературного раствора в расплаве оксида висмута. Начальный состав шихты соответствовал 7 и 5 мол. % оксида алюминия, или 26 % Ga_2O_3 , для чего синтезированное методом твердофазных реакций соединение смешивалось с избытком оксида висмута до общей массы, равной 2 и 2.6 кг. В процессе синтеза было установлено влияние начального состава шихты (использование разных модификаций Al_2O_3 -, α , γ и их смеси) на интенсивность окраски кристаллов.

Кристаллы, первоначально выращенные методом спонтанной кристаллизации, в дальнейшем использовали как затравочные кристаллы размером $2 \times 2 \times 3$ мм. Процесс иницировался снижением температуры с 1070 до 900°C со скоростью не выше 0.3 град/ч. Размеры выращенных на затравку кристаллов составляли $5 \times 5 \times 8$ мм и $12 \times 10 \times 6$ мм, соответственно для алюмината и галлата висмута.

Получены спектры отражения и пропускания, изучены люминесцентные свойства кристаллов. Наряду с характерной для соединений данного класса зеленой люминесценцией ($\lambda_{\text{возб}} = 295$ нм, $\lambda_{\text{изл}} = 500$ нм), впервые при комнатной температуре была обнаружена интенсивная люминесценция в красной области спектра ($\lambda_{\text{возб}} = 465$ нм, $\lambda_{\text{изл}} = 600, 655$ нм),

что является некоторым преимуществом $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ и $\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9$ перед широко распространенным $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$.

Спектры отражения и пропускания, так же как и люминесцентные свойства кристаллов, снимали при комнатной температуре. В спектре коэффициента отражения, исследованного в диапазоне от 3 до 6 эВ, наблюдаются два пика при 3.65 и 4.70 эВ. Подобные широкие полосы наблюдались и в германате висмута и связаны, по-видимому, с фундаментальным поглощением.

Исследования спектров импульсной катодолюминесценции, проводимые совместно с Институтом электрофизики и Техническим университетом (Екатеринбург), показало, что максимум излучения совпадает с максимумом фотолюминесценции в красной области спектра. При изучении кинетики люминесценции кристаллов $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$, полученных из исходного состава, содержащего $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, были выявлены два компонента релаксации люминесценции при 300 К: быстрый (25 нс) и более инерционный (155 нс) с соотношением вкладов в светосумму сцинтилляционных импульсов, равным 1:1. Хотя наблюдаемый световыход кристаллов $\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9$ ниже, чем у $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, его быстрый компонент более чем в 10 раз короче (у $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ — 300 нс).

Для возбуждения импульсной катодолюминесценции (ИКЛ) использовали компактный электронный ускоритель типа РАДАН с длительностью возбуждающего импульса 2 нс, с энергией пучка 160—200 кэВ и плотностью тока $200 \pm 100 \text{ А/см}^2$. Регистрацию спектра ИКЛ осуществляли в двух режимах: квазинепрерывной регистрации и регистрации отдельного импульса.

Полоса импульсной катодолюминесценции кристалла $\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9$ расположена в области 480—820 нм и имеет максимум при $\lambda = 653 \text{ нм}$, что совпадает с пиком красной фотолюминесценции. Природа этой полосы может быть связана с особенностями строения висмут-кислородных полиэдров типа октаэдра $[\text{BiO}_6]^{9-}$ (наличием "зонтиков" $[\text{BiO}_3]^{3-}$ с кратчайшими Bi—O связями, по аналогии с $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$).

СОЕДИНЕНИЯ СО СЛОИСТОЙ ПЕРОВСКИТОПОДОБНОЙ СТРУКТУРОЙ, ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ И ИХ СВОЙСТВА

В. В. Бахурин, П. П. Сырников, И. П. Пронин

ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН. С.-Петербург

Сегнетоэлектрики со слоистой перовскитоподобной структурой с общей формулой $A_{n-1}Bi_2V_nO_{3n+3}$ (где $A = Ca, Sr, Ba, Pb$; $V = Ti, Nb, Ta$) известны более 30 лет [1, 2]. Однако, изучены они недостаточно, практически все исследования их сегнетоэлектрических свойств выполнены не на монокристаллах, а на керамических образцах.

Задачей данной работы было получение монокристаллов и изучение сегнетоэлектрических свойств свинцовосодержащих соединений $PbBi_2Nb_2O_9$, $Pb_2Bi_4Ti_5O_{18}$, имеющих при комнатной температуре ромбическую решетку с параметрами элементарной ячейки: $a_0 = 5.492, 5.461 \text{ \AA}$; $b_0 = 5.503, 5.461 \text{ \AA}$; $c_0 = 25.53, 49.70 \text{ \AA}$, соответственно [3].

Для определения температуры обжига образцов ($t_{обж}$) и температуры плавления синтезированных соединений ($t_{пл}$) применялся метод дифференциально-термического анализа. Состав шихты и характер плавления образцов контролировался рентгенофазовым анализом.

Синтез исходной шихты проводили в твердофазных условиях в печи при $t_{обж} = 1060^\circ\text{C}$, время выдержки 24 часа. В качестве исходных компонентов использовались PbO , Bi_2O_3 , Nb_2O_5 и TiO_2 , все марки "ОСЧ".

Методом Чохральского на установке "Донец-3" выращены монокристаллы состава $PbBi_2Nb_2O_9$, $Pb_2Bi_4Ti_5O_{18}$ ($t_{пл} = 1258 \pm 15, 1245 \pm 15^\circ\text{C}$, соответственно). Тигель платиновый, объемом 75 см^3 . Кристаллы серовато-желтого цвета, прозрачные.

Несмотря на то, что в процессе кристаллизации осуществляли выбор оптимальных условий (варьировали ско-

рость вытягивания и вращения кристаллоносца, плавно снижали температуру в ростовой камере по окончании процесса), выращенные булы имели значительное количество трещин. Наличие трещин, по всей видимости, объясняется тем, что выше точки Кюри эти соединения имеют тетрагональную структуру [4] и переход, который претерпевают кристаллы, сопровождается изменением параметров их элементарной ячейки, что приводит к возникновению внутренних напряжений и, в конечном итоге, к образованию трещин.

Сегнетоэлектрические измерения выполнены на визуально совершенных образцах (ориентированных по основным кристаллографическим осям) со стороны ребра до 7 мм.

В докладе приводятся результаты исследования некоторых физических свойств выращенных монокристаллов.

1. Aurivillius B. // Ark. Kemi. 1949. 1. P. 463.
2. Смоленский Г. А., Исупов В. А., Аграновская А. И. // ФТТ. 1959. 1. С. 169.
3. Исупов В. А. // Журн. неорганической химии. 1994. 39. С. 731.
4. Исмаиляде И. Г. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1960. 24. С. 1198.

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ СПОНТАННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АЛМАЗА

В. А. Муханов

ВНИИСИМС, Александров

Целью настоящей работы является определение реальной оценки качества монокристаллов алмаза путем выявления взаимосвязи между выходом алмаза с одного пресс-спекания, распределением по зернистостям и прочностью на сжатие кристаллов каждой зернистости, а также исследование общих закономерностей роста алмаза.

Получение алмаза проводили на прессе усилием 2000 тс (ДО 043) в камере высокого давления УОС-40 (\varnothing 20 мм, $h = 14.3$ мм) с исходным полезным реакционным объемом 4.5

см³ (сжимаемый объем 12 см³). В ходе опыта поддерживались оптимальные P, T-параметры, так чтобы получались алмазы кубооктаэдрического габитуса.

Было установлено, что при $\tau = 20$ мин и выходе алмаза в диапазоне 1.5—13 карат со спека, выполняется соотношение

$$\text{ПМД} = \sum_i P_i m_i d_i = (5.2 \pm 1.2) \cdot 10^{-5} \text{ Дж} \cdot \text{кг}, \quad (1)$$

где P_i — средняя прочность монокристаллов i -ой зернистости, m_i — масса i -ой зернистости, d_i — средний размер монокристаллов алмаза i -ой зернистости, например, для зернистости 315/250 мкм $d_{\text{ср}} = 282.5$ мкм. Установлено, что

$$A_0 = \frac{\sum_i P_i m_i d_i}{V_{\text{онм}} \cdot \tau} = (0.96 \pm 0.22) \cdot 10^{-2} \frac{\text{Дж} \cdot \text{кг}}{\text{м}^3 \cdot \text{с}}, \quad (2)$$

где $V_{\text{онт}} = 30—40$ % от сжатого объема, τ — время пресс-спекания ($\tau \leq 40$ мин), A_0 — некая константа для камеры типа “наковальня с лункой”. Установлена зависимость ПМД от температуры синтеза

$$(\text{ПМД})_T = (\text{ПМД})_{T_{\text{онм}}} \left(1 - \frac{(T_{\text{онм}} - T)^2}{T_{\text{онм}}^2} \right)^2, \quad (3)$$

Постоянство A_0 и ПМД соблюдается при выполнении соотношения:

$$0.5 \cdot 10^{-10} \frac{\text{кг}}{\text{м}^3 \cdot \text{с}} \leq \frac{M}{\tau \cdot V_{\text{онм}}} \leq 4.5 \cdot 10^{-10} \frac{\text{кг}}{\text{м}^3 \cdot \text{с}}, \quad (4)$$

где M — масса кристаллов в спеке.

$$(\text{ПМД})_{\tau} = (\text{ПМД})_{\tau_0} \left(\frac{\tau}{\tau_0} \right)^{2/3+1/3}, \quad (5)$$

$$(\text{ПМД})_V = (\text{ПМД})_{V_{\text{онм}}} \left(\frac{V}{V_{\text{онм}}} \right)^k, \quad (6)$$

где $k = 1$ при малых τ и $k < 1$ при больших τ . $\tau_{opt} = 40$ мин для послойного снаряжения и толщины графитовых шайб 1.6 мм и слоя металла 0.8 мм (после сдавливания). Для такой сборки $(\text{ПМД})_{\max} = (1-1.2) \cdot 10^{-5}$ Дж·кг. Зависимость размера кристаллов от времени в интервале от 10 до 40 минут описывается как $d \sim \tau^m$, где $m = 1/5-1/6$.

Для сохранения постоянства марки алмаза (марка $\sim P/d$) при условии $d \sim \tau^{1/5}$ $P \sim \tau^{1/5}$ $m \sim d^3 \sim \tau^{3/5} P m d \sim \tau^{5/6}$, т. е. $P m d \sim \tau$, а при зависимости $d \sim \tau^{1/6} P m d \sim \tau^{5/6}$. Зависимость $(\text{ПМД})_{\max}$ и оптимального времени синтеза τ_{opt} от толщины слоя металла l_{Me} (при толщине графита $l_r > l_{Me}$)

$$(\text{ПМД})_{\max l} = (\text{ПМД})_{\max l_0} \left(\frac{l}{l_0} \right), \quad (7)$$

$$\tau_{opt l} = \tau_{opt l_0} \frac{(\text{ПМД})_l}{(\text{ПМД})_{l_0}} = \tau_{opt l_0} \left(\frac{l_0}{l} \right), \quad (8)$$

где τ_{opt} — продолжительность синтеза, ПМД растет линейно с ростом l .

Зависимость размера кристаллов от давления при $d_{\text{граф}} \gg d_{Me}$ описывается:

$$d_{\text{алм}} = d_{\text{граф}} \sqrt[3]{(\rho_{\text{граф}}/\rho_{\text{алм}} \cdot \alpha \cdot k (r_0/d_{\text{граф}})^2)} \text{ при } d_{\text{граф}} \geq r_0, \quad (9)$$

$$d_{\text{алм}} = d_{\text{граф}} \sqrt[3]{(\rho_{\text{граф}}/\rho_{\text{алм}} \cdot \alpha \cdot k)} \text{ при } d_{\text{граф}} < r_0, \quad (10)$$

где $k = 1$, если весовая доля графита меньше 16 вес. %; $1 < k < 2$ при доле графита от 16 до 44 вес. %; $k = 2$ при концентрациях графита более 44 вес. %; α — степень превращения графита в алмаз; $\rho_{\text{граф}}/\rho_{\text{алм}} = 0.65$ — соотношение плотности графита и алмаза; r_0 и r_0' — радиус шара вокруг зародыша при давлении 4.5 и 4.3 ГПа при использовании ненауглероженного (r_0) и науглероженного при обычном давлении при 960°C (r_0') сплава никель-марганец, внутри которого не происходит нового зародышеобразования $r_0 \approx 0.6 d_{Me}$ (содержание углерода в сплаве 0.9—0.4 вес. %); $r_0' \approx 0.25 d_{Me}$ (содержание углерода 2.5 вес. %).

В переуглероженном сплаве NiMn может выполняться условие $r_0' \sim 0.1 d_{Me}$

Зависимость r_0, r_0' от давления P описывается как

$$r_{0P} = r_0 \frac{0.3}{P - 4.2}, \quad (11)$$

$$r_{0P}' = r_0' \frac{0.3}{P - 4.2}, \quad (12)$$

где $P_0 = 4.2$ ГПа; 4.0 ГПа — давления начала зародышеобразования единичных кристаллов алмаза, так как количество зародышей в единице объема при давлениях $P(N_P)$ и 4.5 ГПа ($N_{4.5}$) соотносятся согласно [1, стр. 370] как:

$$N_P = N_{4.5} \left(\frac{P - 4.2}{4.5 - 4.2} \right)^2 = N_{4.5} \left(\frac{P - 4.2}{0.3} \right)^2 \quad (13)$$

Используя вышеперечисленные соотношения, можно с большей достоверностью определить оптимальные условия получения кристаллов алмаза (зерновой и массовый состав реакционной смеси, науглероженного сплава никель-марганец, давление, продолжительность синтеза) и достоверно оценить экономическую эффективность процесса.

1. Хаджи В. Е., Циюбер Л. И., Штеренлихт Л. М. и др. Синтез минералов. М.: Недра, 1987. Т. 1. 486 с.

ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ СВЕРХВЫСОКИХ ГАЗОВЫХ ДАВЛЕНИЯХ

В. А. Муханов

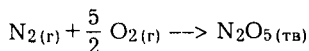
ВНИИСИМС, Александров

Разработана методика сжатия жидкостей и газов до давления 10 ГПа и температур 1500°C [1].

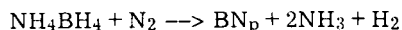
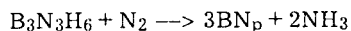
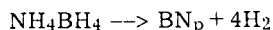
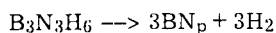
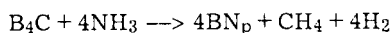
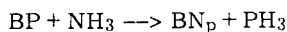
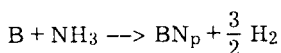
Проведено взаимодействие азота и кислорода (давление 4.2 ГПа 850°C, охлаждение со скоростью 50°C/мин, смесь 10 вес. % азота и 90 вес. % кислорода), получен с выходом

22 % от теоретического азотный ангидрид в виде бесцветного игольчатого материала.

Процесс осуществлялся по химической реакции с уменьшением объема



Было проведено изучение взаимодействия бора и его соединений с аммиаком и разложения $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ и NH_4BH_4 при 2.0—3.5 ГПа и 1000°C—1100°C



При этом получается в чистом виде ромбоэдрический нитрид бора BN_p с параметрами ячейки $a = 2.504 \text{ \AA}$, $c = 10.008 \text{ \AA}$

Ромбоэдрический нитрид бора термодинамически неустойчив и переходит в гексагональную модификацию при длительной выдержке под высоким давлением в аммиаке. Этот процесс ускоряется в присутствии воды: в присутствии 3 вес. % воды в реакционной смеси BN_p полностью переходит в гексагональную модификацию BN_r за 3 минуты (3 ГПа, 1000°C).

Вюрцитный нитрид бора $\text{BN}_\text{в}$ перекристаллизовывается при 4 ГПа и 1100°C в аммиаке в смесь BN_r и кубического нитрида бора $\text{BN}_\text{к}$.

BN_r легко перекристаллизовывается в аммиаке и гидразине в $\text{BN}_\text{к}$ при давлении выше 2.5 ГПа и температуре 1100°C в присутствии традиционных катализаторов Li_3BN_2 ,

$Mg_3(BN_2)_2$, AlN , MgB_2 с выходом 90—98 % от теоретического.

Появление BN_k в системе $Li_3N-BN_r-NH_3$ соответствует давлению 2.0 ГПа и температуре 1100°C.

Следует отметить, что кристаллизация кубического нитрида бора может происходить даже при обычном давлении и температуре 885—910°C в системе $Li_3BN_2-BN_r$. Выкристаллизовывание BN_k в виде тетраэдров размером до 20 мкм происходит на октаэдрических гранях затравочных кристаллов алмаза или кубического нитрида бора с образованием как параллельных, так и двойниковых (по шпинелевому закону) сростаний.

1. Муханов В. А. Разработка методики сжатия газов и жидкостей до сверхвысоких давлений // Разведка и охрана недр. 1996, № 1. С. 35—37.

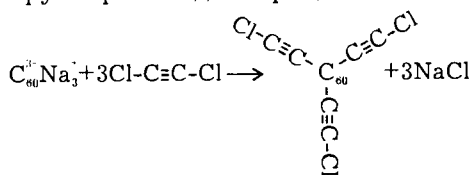
ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ СВЕРХТВЕРДЫХ МАТЕРИАЛОВ ХИМИЧЕСКИМ ПУТЕМ

В. А. Муханов

ВНИИСИМС, Александров

В последние годы широко развернулись работы по исследованию фуллеренов — шарообразных ароматических систем. В. Д. Бланку с сотр. (1994—1996 гг.) удалось при давлении ≈ 13 ГПа и температуре 1000°C получить новый сверхтвердый материал фуллерит, превосходящий по твердости алмаз и представляющий собой, по-видимому, вплюснутые друг в друга и химически связанные фуллереновые шары. Этот материал из-за значительных напряжений связей не является термостойким и при обычном давлении и температурах уже 700°C с заметной скоростью превращается в неупорядоченный углерод.

Фуллереновые шары можно сшить в трехмерный каркас с помощью ацетиленовых мостиков $-C \equiv C-$ взаимодействием тринатрийфуллерена с дихлорацетиленом по схеме:



Затем соединение (I) реагирует с молекулами тринатрийфуллерена, полученное соединение опять реагирует с дихлорацетиленом и т. д., получается каркас из фуллереновых шариков, соединенных ацетиленовыми мостиками. Такое соединение должно быть более термически стабильным, чем фуллерит.

Аналогичным путем (или путем просто газофазного осаждения ацетилена или хлорацетилена) можно сшить углеродные нанотрубки как изнутри, так и снаружи между собой (если нанотрубки расположены плотно друг к другу) и получить новый сверхтвердый материал,

Точно так же можно подвергнуть сшивке цепи α - и β -карбинов, при этом твердость полученного материала будет, по-видимому, выше, чем у фуллерита.

По предварительным оценкам достаточно сшить 10—20 % атомов углерода соседних плоскостей графита, чтобы такое вещество стало сверхтвердым материалом.

Все вышесказанное можно отнести к борнитридным, боркарбидным и нитридоуглеродным системам. Следует отметить, что из графитоподобной фазы BC_3 под давлением 8.0 ГПа при температуре 1000°C прямым переходом была получена кубическая фаза, по-видимому, структурный аналог алмаза (частное сообщение В. Л. Соложенко о его совместной работе с японскими авторами).

Таким образом, с помощью химического сшивания линейных, планарных и островных структур принципиально возможно получение новых видов сверхтвердых материалов, превосходящих по твердости алмаз и кубический нитрид бора.

ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА И СТРОЕНИЯ ЖАДЕИТОВЫХ СПЕКОВ

В. А. Муханов, В. С. Коваленко, И. В. Коваленко

ВНИИСИМС, Александров

Как известно, ювелирные разновидности жадеитового самоцвета характеризуются красивым изумрудно-зеленым цветом, однородностью окраски и внутренней морфологии скрытокристаллических агрегатов пироксенов жадеитовой группы, обеспечивающих прозрачность или просвечиваемость материала. Даже на крупных месторождениях ювелирные разновидности составляют сотые или тысячные доли процента от объема сортовой массы жадеититов и являются редким и ценным минеральным сырьем. Минералогически они представляют собой омфацитовые хлормеланиты или хлормеланитовые омфациты со средними размерами кристаллов менее одного микрона.

В нашей работе для получения образцов ювелирного жадеита из некондиционных сортов и отходов производства предлагается новый метод двойного фазового превращения. Сущность метода заключается в том, что сначала на первом этапе используемый материал подвергается термической обработке в муфельной печи при температурах порядка 1000—1040°C, в ходе которой жадеититы превращаются в тонкую смесь кристаллов нефелина и альбита, иногда с небольшой примесью неразложившихся пироксенов. Затем эта масса помещается в контейнер высокого давления и подвергается пресс-спеканию при температурах 1300—1400°C и давлении порядка 0.40—0.45 МПа. В этих условиях нефелин и альбит реагируют между собой, образуя очень мелкие кристаллы пироксенов жадеитовой группы.

Для отработки технологических параметров предлагаемого метода, природный серый жадеитит (Полярный Урал) истирался в порошок с величиной частиц менее 40 мкм и прессовался в виде небольшой таблетки, которая выдерживалась в муфельной печи при температуре 1050°C в тече-

ние 20—30 мин. После охлаждения образец представлял собой светло-серую с желтоватым оттенком вязкую таблетку. По данным рентгенофазового анализа полученный материал действительно представлен слабо раскристаллизованным нефелином ($d/n = 0.433, 0.419, 0.383, 0.316, 0.303, 0.300, 0.288$ нм и т. д.) с небольшой примесью альбита ($d/n = 0.639, 0.405, 0.378, 0.366, 0.318$ и т. д.) и, возможно, жадеита.

Под микроскопом — это микрокристаллическая нефелиновая порода, в качестве примесей содержащая эгириин (акмит) и редкие пластинки альбита. Нефелин представлен неправильными замутненными зернами буровато-серого цвета размерами 0.05—0.01 мм и мельче. Альбит встречается в виде сдвойникованных зерен, сопоставимых по величине с зернами нефелина. Зерна эгирина характеризуются удлиненным пластинчатым габитусом, длиной до 0.2 мм, зеленовато-светло-коричневым цветом и высоким дупреломлением.

Затем эту таблетку помещали в контейнер высокого давления и выдерживали 3—5 минут при температуре 1300—1400°C и давлении 0.40—0.45 МПа. После пресс-спекания она приобретает зональное строение. Внешняя непрозрачная часть окрашена в желтовато-белый цвет и отличается тонкозернистым строением. Внутренняя часть таблетки представлена просвечивающим, однородным скрытокристаллическим материалом серого цвета. По данным рентгенофазового анализа и внешняя, и внутренняя части спека представлены хлормеланитовым жадеитом ($d/n = 0.622, 0.450, 0.430, 0.311, 0.293, 0.283$ нм и т. д.).

В шлифах внешняя оторочка спека сложена пластинчатым замутненным жадеитом с размерами зерен 0.03—0.1 мм. Замутнение зерен, скорее всего, вызвано рассеянием по их границам тонкодисперсных окислов железа или железосодержащих карбонатов. Просвечивающая часть спека представлена листоватыми, лейстовидными пластинками — “чешуйками” жадеита, возможно, хлормеланитового жадеита. Размер отдельных зерен или скоплений еще более мелких листочков составляет 0.001—0.03 мм и меньше. К осо-

бенностям внутренней части спека следует отнести ее скрыто-однороднозернистое строение, чистоту, характерное волнистое погасание отдельных индивидов и агрегатов в целом, обуславливающие скорлуповатую текстуру, характерную для природного высокосортного жадеитового самоцвета.

Таким образом, проведенные исследования показали возможность получения просвечивающих или прозрачных скрытокристаллических, однороднозернистых спекав пироксенов жадеитовой группы из крупнозернистых несортных жадеитов методом двойного фазового превращения. Варьируя временем выдержки в муфельной печи, добиваясь однородности температурного режима в реакционном объеме контейнера высокого давления, подбирая оптимальные Р,Т-условия пресс-спекания, вполне возможно избавиться от вероятных напряжений трещиноватости, сланцеватости получаемых материалов. А для получения требуемой окраски спеков можно использовать либо небольшие добавки хромсодержащих пигментов при термической обработке серых жадеитов, либо смешивать порошки тех же жадеитов и густо окрашенных омфацитов, либо комбинировать то и другое. В любом случае предлагаемый способ синтеза ювелирного жадеитового самоцвета представляется достаточно перспективным и требует дальнейших исследований и отработки оптимальных технологических параметров.

БЕСПРЕССОВЫЕ АППАРАТЫ “РАЗРЕЗНАЯ СФЕРА” (БАРС) ДЛЯ ВЫРАЩИВАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА

И. Ю. Малиновский, Я. И. Шурин, Ю. Н. Пальянов,
Н. В. Соболев

ИМП СО РАН, Новосибирск

Выращивание крупных монокристаллов синтетического алмаза осуществляется методом температурного перепада на аппаратах высокого давления трех типов.

“Belt”. В аппаратах этого типа реализуется одноосное сжатие. Мощные прессы (до 300 МН), эффективная поддержка и система охлаждения позволяют проводить ростовые циклы длительностью более 10 суток. На аппарате “Belt” впервые выращены крупные кристаллы синтетического алмаза [1].

Аппараты типа “наковальня с лункой” разрабатывались для технологических циклов малой длительности и широко применяются в странах СНГ для производства порошков синтетического алмаза. В ИСМ Украины аппараты этого типа модернизированы для выращивания крупных алмазов методом температурного перепада [2].

Многопуансонные аппараты. Основу для прогресса многопуансонной техники заложили работы Б. Платена, Н. Каваи и Д. С. Миринского. В институте геологии и геофизики СО АН СССР разработку многопуансонных аппаратов начали проводить с середины 70-х годов. В результате созданы беспрессовые многопуансонные аппараты [3, 4], обладающие высокой технологичностью и простотой эксплуатации, на которых впервые в России выращены крупные кристаллы алмаза [5].

Основными модификациями беспрессовых многопуансонных аппаратов являются БАРС-300 (диаметр сферы 300 мм, усилие 20 МН, масса 3 т), БАРС-500 (диаметр сферы 500 мм, усилие 50 МН, масса 8 т), МЕГА-1 (разрезной куб, с ребром 700 мм, усилие 160 МН, масса 50 т).

Реализованы следующие схемы многопуансонных блоков: двухступенчатый многопуансонный блок, включающий шесть внешних стальных пуансонов и восемь внутренних твердосплавных пуансонов кубической формы (схема 6-8), с центральной полостью октаэдрической формы; двухступенчатый многопуансонный блок, состоящий из восьми внешних стальных пуансонов и шести внутренних твердосплавных (схема 8-6), с рабочим объемом в форме куба. С учетом потери значительной части внешнего усилия (до 30—40 %), вследствие сложной геометрии его передачи между ступенями, при реализации двухступенчатых схем многопуансонных блоков, весьма перспективной представляется конструкция одноступенчатого многопуансонного блока, состоящего из шести усеченных секторов-пуансонов (схема 6-6 или 6-6-6).

Многопуансонные аппараты уступают аппаратам "Belt" по величине сжимаемого объема, однако имеют ряд преимуществ. Аппараты БАРС не требуют тяжелого прессового оборудования. Пуансоны работают в режиме сжатия. Нагружение рабочей ячейки реализуется по трем направлениям, что минимизирует ее деформацию и обеспечивает проведение многоканальных измерений по шести независимым электроводам. Конструкция позволяет изменять геометрию и ориентацию ячейки в пространстве, а также осуществлять кристаллизацию алмаза в широком диапазоне температур (1400—1800°C) и давлений (5.0—6.5 ГПа). Эффективная система охлаждения обеспечивает стабильное проведение экспериментов по выращиванию алмаза длительностью более сотни часов.

1. Strong H. M., Chrenko R. M. // J. of Phys. Chem. 1971. V. 75. № 12. P. 1838.
2. Отчет ИСМ АН УССР. Киев. 1989. № гос. регистрации 018 60064330.
3. Malinovsky I. Yu., Shurin Ya. I., Run E. N. et al. A New Type of the "Split Sphere" Apparatus (BARS) // Abstract. Conf. "Phase Transformation at High Pressure and Temperatures: Applications of Geophysical and Petrological Problems". Misasa, Japan. 1989. P. 12.
4. Милиновский И. Ю., Пальянов Ю. Н., Шурип Я. И. и др. // Перспективы применения алмазов в электронике и электронной технике. М.: Энергоатомиздат, 1991. С. 35.

ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ ФУЛЛЕРЕНОВ ИЗ РАСТВОРОВ В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

А. В. Талызин, П. П. Сырников
ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург

Первые попытки выращивания монокристаллов C_{60} были сделаны методом испарения раствора в органических растворителях. Однако было обнаружено, что в этом случае образуются сольватные кристаллы, причем для каждого растворителя свои особые [1, 2].

Поэтому большее распространение получил метод выращивания монокристаллов C_{60} и C_{70} из газовой фазы, с помощью которого к настоящему моменту получены наилучшие результаты [3].

Однако появлялись также сообщения о выращивании монокристаллов C_{60} из кипящего бензола, обладающих структурой f_{CC} и свободных от растворителя, но крупных кристаллов получено не было [4]. До сих пор не исследован вопрос — при каких условиях кристаллизация из раствора приводит к образованию сольватных кристаллов, а при каких — с f_{CC} структурой.

Поскольку растворимость фуллеренов в органических растворителях практически не зависит от температуры, был использован метод испарения растворителя по специально разработанным методикам, позволяющим учесть особенности кристаллизации из токсичных растворителей.

Сущность метода заключается в следующем: испарение производится не в атмосферу, а в замкнутый объем внешнего сосуда. Скорость испарения регулируется разностью температур нагревателя T_1 и внешнего сосуда T_2 и зависит

также от размеров и формы внешнего сосуда. В разработанном нами ростовом аппарате обеспечивался прецизионный контроль температуры с точностью до 0.02°C . Конденсируясь на стенках внешнего сосуда, растворитель стекает вниз и собирается. Таким образом, потерь растворителя не происходит, он может быть использован многократно и при этом удается избежать отравления внешней среды.

Конденсация происходит также на стенках внутреннего сосуда. Непрерывное стекание тонкой пленки конденсирующегося растворителя препятствует образованию зародышей на стенках и кристаллизация происходит в объеме раствора.

При таком способе испарения растворителя в принципе возможно применение всех стандартных методов, использующихся обычно для выращивания из растворов: перемешивание, рост на затравку и т. д., однако сохраняется существенный недостаток, связанный с необходимостью использования значительных количеств растворителя.

Для устранения указанного недостатка был разработан другой метод. Ростовый сосуд состоит из двух камер, разделенных фильтром. В нижней камере находится насыщенный раствор. Благодаря градиенту температур, раствор, испаряясь в нижней камере, конденсируется в верхней и стекая в фильтр растворяет находящийся там порошок фуллерена и далее попадает опять в нижнюю камеру, повышая таким образом концентрацию находящегося там раствора. Такой способ позволяет получать относительно большие кристаллы в малом количестве растворителя (10—15 мл). Представляемый метод является разновидностью транспортно-го способа и назван нами “транспорт растворителя через газовую фазу”.

С помощью вышеизложенных методик исследована зависимость кристаллизации C_{60} и $C_{60/70}$ от температуры роста.

Обнаружено, что при $T > 36^{\circ}\text{C}$ наблюдается образование кристаллов C_{60} с f_{CC} структурой, при $T < 30^{\circ}\text{C}$ — образуются сольватные кристаллы с триклинной структурой. При $30 < T < 36^{\circ}\text{C}$ наблюдается образование промежуточных

форм, имеющих f_{CC} структуру, но содержащие значительное количество примеси растворителя. Наибольший размер полученных кристаллов — $4 \times 3 \times 0.2$ мм.

Получены кристаллы C_{70} с размерами до $2 \times 2 \times 0.1$ мм. Исследована кристаллизация соединения $C_{70}S_{48}$. Получены кристаллы в виде игл с размерами до $10 \times 1 \times 0.1$ мм, красного цвета, с характерным плеохроизмом.

1. Goran S. M., Creegan K. M., Cherwood R. D. et al. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1991. № 21. P. 1556—1558.
2. Meidine M. F., Hitchcock P. B., Kroto H. W. et al. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1992. № 20. P. 1534—1537.
3. Li J., Mitsuki T., Ozawa M., Horiuchi H. // J. Cryst. Growth. 1994. V. 143. № 1/2. P. 58—65.
4. Yosida Y., Arai T., Suematsu H. // Appl. Phys. Letters. 1992. V. 61. № 9. P. 1043—1044.

МЕХАНИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ — СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПЕРЕСЫЩЕННЫХ РАСТВОРОВ

Е. Л. Гольдберг

Лимнологический институт СО РАН, Иркутск

При интенсивной механической обработке твердых тел, сопровождаемой их разрушением и интенсивной пластической деформацией, происходит накопление в них дефектов, а в ряде случаев и их аморфизация. Очевидно, что интенсивная механическая активация кристаллов приводит как к изменению физических характеристик, так и к изменению их реакционной способности. Можно ожидать, в частности, что механически активированные соли будут растворяться в собственных насыщенных растворах.

Цель работы — исследование процесса пересыщения насыщенного раствора механически активированной солью.

Фторид натрия механически активировался в планетарно-центробежной мельнице от 1 до 25 минут, при этом его

удельная поверхность возрастала с 1 до 9.5 м²/г. Калориметрически измерялась аккумулированная энергия, как разность теплот полного растворения навески исходного и активного вещества. Обнаружено, что при активации до половины от максимально достижимой удельной поверхности, энергия аккумулируется, в основном, в дислокационных скоплениях и составляет 90—110 кал/моль. Последующая активация приводит к рассасыванию дислокационных скоплений и образованию точечных дефектов в результате пластической деформации, затрагивающей всю частицу [1, 2]. Избыток энергии возрастает до 250 кал/моль. Растворение активированных образцов в насыщенном исходным веществом водном и спирто-водном растворах фиксировалось селективным фторидным электродом и кондуктометрически. При растворении в отфильтрованном от исходных частиц растворе обнаружено стационарное пересыщение на 3—6 % от исходного уровня, которое сохраняется до нескольких недель. Введение исходной затравки быстро (за несколько минут) снимает пересыщение до нуля. “Квазиравновесное” плато достигается при растворении маленьких навесок снизу и с проскоком “квазиравновесия” с последующим спадом до состояния “квазиравновесия” при растворении больших навесок. При растворении активированного NaF в насыщенных растворах с донной исходной фазой происходит сначала быстрое пересыщение с его последующим спадом до нуля. Величина стационарного пересыщения зависит от аккумулированной энергии. Наблюдается количественное соответствие между “квазиравновесием” и энергией, запасенной в дислокационный канал (дислокации или их скопления), а именно: $\Delta c/c \sim \Delta E/2RT$. Совершенно подобное поведение обнаружено и на кристаллах LiF. Вся совокупность фактов хорошо описывается двустадийной моделью механической активации [3—5], согласно которой до достижения частицами критического размера “вязко-хрупкого” перехода происходит квазихрупкое разрушение с аккумулированием энергии в дислокационный канал, частицы же с размерами меньшими, чем этот критический размер,

испытывают макроскопические пластические деформации с их частичной (NaF) или полной аморфизацией (SiO₂, Al(OH)₃, ферриты). Дислокации же, как структурные дефекты, воспроизводящиеся при растворении и кристаллизации, если их предельно много, обеспечивают устойчивость “квазиравновесия”. Очевидно, что обнаруженные эффекты могут быть практически использованы для выращивания кристаллов.

1. Еремин А. Ф., Гольдберг Е. Л. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1985. Вып. 6. С. 7—11.
2. Гольдберг Е. Л., Рыков А. И., Еремин А. Ф. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1985. Вып. 6. С. 7—11.
3. Goldberg E. L., Pavlov S. V. Conceptual Grinding-Activation Model // Proc. 2nd World Congr. Part. Techn. Kyoto, Japan. 1990. V. 2. P. 507—517.
4. Goldberg E. L., Pavlov S. V. Model of Mechanical Activation // Proc. 1st Intern. Conf. of Mechanochem & Mechanical Alloy. Kosice, Slovakia. 1993. V. 1.
5. Гольдберг Е. Л., Павлов С. В. // Сибирский химический журнал. 1993. Вып. 1. С. 126—130.

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ 3D-ОПАЛОВЫХ МАТРИЦ

С. М. Самойлович

МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва

В настоящее время интерес к наноструктурам достаточно велик, как с точки зрения фундаментальных исследований в физике твердого тела, так и практических приложений в области наноэлектроники. Наличие таких структур дало возможность перейти от структур с единой электронной системой (от кристаллов с размером структурных полостей, не превышающих 0.5—1.0 нм) к нанокомпозитам с собственными электронными и фононными подсистемами компонентов, взаимодействующих друг с другом.

Физические свойства 3D-решеток определяются геометрическими характеристиками слагающих их частиц и фи-

зическими свойствами вещества, заполняющего области межчастичных контактов (пор).

Для получения среды с трехмерной (3D) решеткой (наноструктуры), были использованы синтезированные нами упорядоченные опалы. Структуры таких опалов представляют собой плотнейшую кубическую упаковку из равноразмерных шаров аморфного кремнезема с диаметрами в диапазоне от 150 до 500 нм. Система пустот между шарами образует свою решетку, повторяющую решетку в плотнейшей упаковке. Образование больших регулярных ансамблей (наноструктур) осуществляется различными методами, например, молекулярным наслаиванием, диффузией под давлением и вдавливанием расплавов металлов и сверхпроводящих керамик, пропиткой с последующим синтезом из жидкой фазы. Так, используя пропитку полупроводниковыми материалами, были получены новые типы полупроводниковых веществ с туннельными и перколяционными типами проводимости, в том числе на основе квантовых размерных эффектов, коллективных взаимодействий в сверхрешетках, начато изучение нелинейных эффектов проводимости. При заполнении пор сверхпроводящими материалами были получены синхронизированные решетки с джозефсоновскими контактами (в перспективе — генераторы, усилители и другие устройства СВЧ-диапазона). Заполняя поры магнитными материалами, можно создать новые типы ферромагнитных веществ на основе размерных квантовых эффектов и коллективных взаимодействий в такой сверхрешетке. В настоящей работе обсуждаются используемые нами технологические приемы, которые позволили получить опаловую матрицу, приемлемую для создания наноструктур с 3D-решеткой. Главное и необходимое условие — получение равноразмерных шаров кремнезема заданного диаметра. Последнее достигалось за счет получения монодисперсных суспензий SiO_2 -частиц методом жидкофазного синтеза в системе тетраэтоксисилан-этиловый спирт-аммиак-вода с использованием хорошо очищенных компонентов при строгом их дозировании и контроле параметров

синтеза. Степень монодисперсности при этом должна быть не ниже 95—98 %. На следующем этапе получения уже твердой опаловой матрицы использовали метод седиментации из монодисперсных суспензий. При этом формировалась регулярная 3D-решетка из частиц кремнезема, на совершенство которой заметно влияет качество подложки и стабильность условий седиментации.

Поскольку методы заполнения парового пространства требуют значительной механической прочности твердой опаловой матрицы, то на завершающем этапе синтеза осуществляли упрочнение структуры. При этом выбор непосредственного режима упрочнения определялся типом наполнителя и технологией заполнения. Методы упрочнения включают в себя различные термические режимы от низкотемпературной сушки до пневмотолитового отжига в автоклаве. Заметим, что каждый из этих этапов получения SiO₂-матрицы требует особой тщательности в подборе параметров обработки, которые в значительной мере отличаются от режимов получения ювелирного благородного опала.

Достигнутые результаты по получению 3D-опаловых матриц, позволили в рамках программы Санкт-Петербургского Физико-технического института им. А. Ф. Иоффе и совместного сотрудничества провести большой объем физических исследований [1—7], показавших перспективность создания нового типа твердого тела и наметить пути дальнейшего совершенствования технологии получения наноструктур на основе 3D-опаловых матриц.

1. Astratov V. N., Bogomolov V. N., Kaplyanskii A. A., et al. Optical spectroscopy of opal matrices with CdS embedded in its pores: quantum confinement and photonic band gap effects. // 11 Nuovo Cimento. 1995. V. D17. № 11. P. 1349—1355.
2. Богомолов В. Н., Парфеньева Л. С., Смирнов А. В. и др. Влияние периодической кластерной сверхструктуры на теплопроводность аморфного кремнезема (опалов) // ФТТ. 1995. Т. 37. Вып. 1. С. 3411—3418.
3. Astratov V. N., Bogomolov V. N., Kaplyanskii A. A., et al. Optical properties of 3-dimensional superlattices of semiconductor microcrystals in opal matrix // Abstr. book of OECS'4, Cotrona, Italy, 1995. P. 25.

4. Богомолов В. Н., Курдюков Д. А., Прокофьев А. В., Самоилович С. М. Эффект фотонной запрещенной зоны в оптическом диапазоне на твердотельных SiO₂ кластерных решетках — опалах // Письма в ЖЭТФ. 1996. Т. 36. Вып. 7. С. 496—501.
5. Богомолов В. Н., Прокофьев А. В., Самоилович С. М. Прохождение света через среду с пространственно модулированным показателем преломления (эффект фотонной запрещенной зоны в опале) // ФГТ. 1996. Т. 38. Вып. 9. С. 2722—2728.
6. Раманов С. Г., Фокин А. В., Бутко В. Ю. и др. О возможности управления оптическими свойствами трехмерных “мягких” фотонных кристаллов на основе опалов // ФГТ. 1996. Т. 38. Вып. 11. С. 2051—2055.
7. Bogomolov V. N., Gaponenko S. V., Kapitonov A. M., et al. Photonic band gap in the visible range in a three-dimensional solid states lattice // J. Appl. Phys. A. 1996. V. 63. № 11. Н. 68—71

О ВОЗМОЖНОСТИ УПРОЧНЕНИЯ СЫПУЧИХ МИНЕРАЛЬНЫХ СТРУКТУР (НА ПРИМЕРЕ ЧАРОИТА, БИРЮЗЫ, ОПАЛА)

**С. Н. Ивичева, Н. В. Астафьева, Т. В. Соболева,
Л. К. Яхонтова, Л. А. Самоилович**

ВНИИСИМС, Александров; МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва

Одним из определяющих факторов декоративных особенностей многих минеральных образований, применяемых в ювелирном и ювелирно-поделочном производстве, являются их механические свойства (прочность, вязкость, полируемость).

Но очень часто многие камни, особо выделяемые и любимые потребителем (чароит, бирюза, опал), очень сыпучи, непрочны, хрупки и пористы.

Для устранения этих недостатков разработаны определенные методы, которые основаны на использовании высоко- и низкоконтрированных дисперсных неорганических и кремнийнеорганических систем типа золь-гель, неорганических клеев и жидких стекол, для которых характерны процессы отвердевания при одновременном проявлении адгезионных свойств.

Однако для укрепления каменных структур (без нарушения их целостности) важно учитывать структурные осо-

бенности и минеральный состав самоцветного сырья для более эффективного подбора цементирующих веществ, которые могут иметь определенную среду (рН), что важно учитывать при обработке полиминеральных агрегатов (чароитит, бирюза), различную вязкость (от сильно разбавленных для полного пропитывания до очень концентрированных для устранения дефектов поверхности), можно также получить укрепляющие растворы с определенным размером частиц, для более эффективного заполнения пористых образований (опал).

Для упрочнения плоччатых и крупноволокнистых разновидностей чароититов с высоким содержанием карбонатов используются калиевые жидкие стекла ($\text{pH} > 8$), с применением отвердителей и последующей термообработкой. Для сыпучих чароититов, не затронутых процессами кальцитизации, применим золь-гельный метод в кислой среде.

Суть процесса укрепления рыхлых разновидностей бирюзы заключается в пропитывании также жидким стеклом с добавлением модификаторов. Оптимальным для облагораживания бирюзы является стекло с кремнекислородным модулем 2.7—3.0, при рН 10—12.

Для заполнения межпорового пространства опала (его аморфной модификации, которая является наиболее пористой) используется кремнезем, полученный гидролизом тетраэтоксисилана при рН 2—3 с последующей термообработкой по золь-гель-стекло режиму.

ПОЛУЧЕНИЕ КРУПНЫХ КРИСТАЛЛОВ С ПОМОЩЬЮ ВТОРИЧНОЙ РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ В СПЛАВАХ ТИПА Х30К15М3Т

В. С. Шубаков, Н. В. Менушенкова, Б. А. Самарин

Институт стали и сплавов, Москва

Одним из направлений улучшения магнитных свойств высококоэрцитивных сплавов на основе системы Fe-Co-Cr-Mo с повышенным содержанием Co и Cr является создание на них кристаллической текстуры. Создание кристаллической текстуры путем выращивания монокристаллов из расплава не дает положительных результатов, т. к. интенсивное развитие в них $\alpha \rightleftharpoons \alpha + \delta$ превращения при дальнейшей термической обработке разрушает кристаллическую текстуру, возникшую при кристаллизации. Другим способом получения кристаллической текстуры является вторичная рекристаллизация. В работе показано, что после развития $\alpha \rightleftharpoons \alpha + \delta$ превращения и возникшего в результате него фазового наклепа в сплавах типа Х30К15М3Т в ходе отжига в области однофазного α -твердого раствора начинает идти рекристаллизация. Зависимость величины рекристаллизованного зерна α -твердого раствора от количества в структуре δ -фазы аналогична зависимости величины зерна после рекристаллизации от степени холодной пластической деформации однофазных сплавов. При "критической" величине фазового наклепа, которая наблюдается после отжига сплава в течение 1 часа при 900—890°C, когда в нем выделяется около 63 % δ -фазы, в ходе отжига в области однофазного α -твердого раствора рекристаллизация развивается как вторичная. Исследовано влияние фаз внедрения на процесс рекристаллизации после фазового каклепа. При фазовом наклепе, близком к "критическому" фазы внедрения, в частности, $Cr_{23}C_6$, выделенные по границам зерен, до своего растворения стабилизируют матрицу и

тормозят рекристаллизацию. В результате использования вторичной рекристаллизации на образцах $2 \times 10 \times 40$ мм сплава Х30К15МЗТ удалось получить одно зерно.

ВЛИЯНИЕ КОНВЕКЦИИ НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСИ В КРИСТАЛЛЕ ПРИ РОСТЕ МЕТОДОМ ОТФ1а

**Н. Г. Бурого, В. Д. Гольшев, М. А. Гоник, В. И. Полежаев,
В. Б. Цветовский**

ВНИИСИМС, Александров, ИПМех РАН, Москва

Работа посвящена экспериментально-расчетному определению закономерностей формирования продольного распределения легирующей примеси при росте кристаллов методом ОТФ1а по классификации [1]. Численное моделирование основано на решении полных нестационарных уравнений Навье-Стокса в приближении Буссинеска для осесимметричной геометрии. Задача решалась методом конечных элементов с использованием треугольных линейных элементов для пространственных переменных. В качестве модельного вещества использовался Ge, легированный Sb. Эксперименты по росту проводились в графитовых тиглях двух внутренних диаметров: 45 мм и 68 мм при различных скоростях роста и различной величине и способе начального легирования расплава. Установлено, что кристаллизация по методу ОТФ1а приводит к наступлению режима постоянной продольной концентрации примеси. Время и характер переходного периода существенно зависят от скорости роста, типа примеси, текущего радиуса, величины и знака радиального градиента температуры, величины дополнительного легирования зоны расплава вблизи фронта кристаллизации. Показано, что по характеру продольного распределения примеси при росте кристаллов методами ОТФ нельзя делать вывода о наступлении или ненаступлении режима диффузионного переноса примеси.

1. Golyshov V. D., Gonik M. A. // Int. Aerospace Congress. 1995. Moscow. P. 167--171.

РЕАЛЬНАЯ СТРУКТУРА, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ

СТРУКТУРНЫЕ АСПЕКТЫ ВЫРАЩИВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ ДЛЯ ЛАЗЕРОВ

Е. В. Жариков, Г. М. Кузьмичева

РНТУ им. Д. И. Менделеева, ГАТХТ им. М. В. Ломоносова, Москва

Систематизированы и обобщены результаты экспериментальных и теоретических исследований оксидных лазерных кристаллов, касающиеся вопросов выращивания монокристаллов из расплава, изучения особенностей кристаллической структуры, образования ростовых дефектов и связи со спектрально-люминесцентными свойствами.

Главными объектами рассмотрения являются монокристаллические соединения и твердые растворы со структурами граната ($\{\text{Ln}, \text{Sc}\}_3[\text{Sc}, \text{M}]_2(\text{M})_3\text{O}_{12}$, $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$), мелилита (CaYAl_3O_7 , $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ и $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$) и хантита ($\text{LnSc}_3(\text{BO}_3)_4$). Именно эти материалы наиболее представительны с точки зрения строения (разная симметрия и принципиально различные структуры, в которых имеются несколько кристаллографических позиций с координацией, позволяющей введение допантов — Cr^{3+} , Cr^{4+} и Nd^{3+}) и сфер применения: гранаты, активированные Nd^{3+} , Cr^{3+} , работают в диапазоне 0.75—2.8 мкм, мелилиты с ионами Cr^{4+} перспективны для перестраиваемых лазеров в области 1.3—1.5 мкм, хантиты, допированные ионами Nd^{3+} , являются оптически нелинейными, обеспечивающими режим самоудвоения частоты лазерной генерации, что перспективно

для создания малогабаритных полифункциональных лазеров.

Изложены современные представления о строении соединений и твердых растворов со структурами граната, меллита и хантита. Для характеристики структур использованы понятия пределов устойчивости кристаллических структур, перераспределения катионов по кристаллографическим позициям структуры, полного и частичного упорядочения катионов, влияния полиэдров друг на друга. Значительное внимание уделено структурной обусловленности процессов дефектообразования.

Важное место посвящено вопросам выращивания крупных кристаллов с равномерным распределением компонентов (в том числе активаторов и сенсibilизаторов) по длине и поперечному сечению, что связано с нахождением конгруэнтно-плавящихся составов, для которых дана кристаллохимическая формулировка и представлены экспериментальные методы определения. Для соединений со структурой граната представлены области составов, позволяющие выращивать однородные кристаллы без ростовых дефектов (полосчатость и эффект грани), а также получены зависимости, связывающие коэффициенты распределения ионов активатора Nd^{3+} ($K_{\text{Nd}^{3+}}$) и ионов сенсibilизатора Cr^{3+} ($K_{\text{Cr}^{3+}}$) с составом кристалла. Использование предложенных уравнений дает возможность управлять величинами $K_{\text{Nd}^{3+}}$ и $K_{\text{Cr}^{3+}}$ посредством изменения состава. Найдены новые композиции соединений класса меллита, а также предложен и впервые применен метод "буферного компонента", введение которого совместно с ионами активатора позволяет "перераспределять" ионы Cr^{4+} из двояных тетраэдров структуры в одиночные.

Обсуждено применение разработанных положений для лазерных кристаллов со структурами LiGaO_2 и оливина Mg_2SiO_4 . Даны примеры связи структурных параметров с характеристиками спектрально-люминесцентных свойств. Намечены основные направления в решении задачи на-

правленного получения кристаллов с заданными спектрально-люминесцентными свойствами.

КЛАССИФИКАЦИЯ СТРУКТУРНЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ НА ОСНОВЕ ИХ АКУСТИЧЕСКИХ СПЕКТРОВ

В. Н. Беломестных, В. Л. Ульянов

ТПУ, Томск

Классификация структурных фазовых переходов (СФП) в твердых телах общепризнано относится к числу сложнейших, далеко еще не решенных проблем физики кристаллов[1]. Традиционное разделение СФП на превращения первого или второго рода, точечные или размытые, λ -переходы является лишь идеализированной и упрощенной моделью реальных процессов. На практике, особенно в случае СФП типа "порядок - беспорядок", изменения структуры и термодинамических свойств при температуре перехода T_c связаны с предварительными изменениями в системе ниже T_c и последующими выше T_c . Большинство СФП типа "порядок - беспорядок" в действительности являются переходами смешанного типа: кристаллическая решетка низкотемпературной фазы начинает разупорядчиваться задолго до достижения T_c (или высокотемпературная фаза не полностью упорядочивается при понижении температуры до T_c).

Реальные СФП проще всего классифицировать, используя поведение определенной физической величины. Так, например, Майер и Стритер дали классификацию СФП в твердых телах на основе характера изменения теплоемкости $C_p(T)$ при $T < T_c$, $T = T_c$ и $T > T_c$. Конструктивную роль в решении обсуждаемой проблемы могут сыграть ультразвуковые исследования структуры кристаллов, обладающие высокой чувствительностью ко всем типам СФП. Представляется весьма актуальной задача классификации СФП по

акустическим спектрам кристаллов, когда в основу анализа может быть положено поведение сразу двух характеристик — скорости и затухания упругих волн. Нами предпринята попытка подобного рода, что и составляет предмет настоящего сообщения.

Температурные изобарические (при давлении $p = \text{const}$) спектры скорости (v) и затухания (внутреннего трения) Q^{-1} ультразвуковых упругих волн экспериментально исследовались методом составного пьезоэлектрического вибратора на частоте ≈ 10 Гц в интервале температур 77—800 К в 22 диэлектрических кристаллах. Изучалось аномальное поведение $v(T)$ и $Q^{-1}(T)$ вблизи СФП. Полученные результаты могут быть сгруппированы следующим образом в зависимости от характера изменений $v(T)$ и $Q^{-1}(T)$.

1. Имеет место монотонное уменьшение v и рост $Q^{-1}(T)$ с увеличением температуры: обычный ход $v(T)$ и $Q^{-1}(T)$ в кристаллах без структурного фазового перехода.

2. Наблюдаются “бесконечные” разрывы функций $v(T)$, $Q^{-1}(T)$ вблизи температуры T_c и фазовые переходы первого рода для кристаллов RbN_3 (при $T_c = 588$ К), CsN_3 (425 К), TiN_3 (568 К), $NaNO_3$ (549 К), $RbNO_3$ (437 К), (564 К), $TiNO_3$ (416 К), $AgNO_3$ (371 К), NH_4NO_3 (399 К), $NaClO_4$ (549 К), $RbClO_4$ (557 К), $CsClO_4$ (498 К), NH_4ClO_4 (478 К), $RbClO_3$ (596 К) и $CsClO_3$ (578 К).

3. Имеет место монотонное уменьшение v с ростом температуры и при $T = T_c$ на кривой $v(T)$ наблюдается ступенчатое уменьшение скорости ультразвуковых волн, а на кривой $Q^{-1}(T)$ — пик ВТ конечной высоты; для кристаллов TiN_3 (при $T_c = 250$ К), AgN_3 (462 К), KNO_3 (401 К), $CsNO_3$ (433 К), NH_4NO_3 (317 К, 351 К), $NaClO_4 \cdot H_2O$ (588 К), $KClO_4$ (573 К), NH_4ClO_4 (513 К) наблюдаются частично плавные (изотермические) ФП первого рода.

4. Наблюдается монотонное уменьшение v с температурой (в области $T < T_c$), затем возрастание v (в области $T > T_c$), а при $T = T_c$ — разрыв на кривой $v(T)$; происходит инверсия знака температурного коэффициента скорости ультразвуковых волн при переходе через точку $T = T_c$. Со-

ответственно для $Q^{-1}(T)$ в области $T = T_c$ наблюдаются два максимума Q^{-1} . Такой характер изменения $v(T)$ и Q^{-1} при T_c позволяет говорить об аномальном ФП первого рода для кристаллов $RbNO_3$ (при $T_c = 493$ К), $TiNO_3$ (348 К), $AgNO_3$ (463 К), NH_4NO_3 (361 К), $NaClO_3$ (173 К) и $KClO_3$ (531 К).

5. Наблюдается монотонное изменение $v(T)$ с инверсией знака температурного коэффициента скорости при T_c (разрыва на кривой $v(T)$ при $T = T_c$ нет), однако для Q^{-1} при T_c имеет место бесконечный пик BT и наблюдаются размытые ФП и ФП второго рода для кристаллов NaN_3 (при $T_c = 293$ К), KNO_3 (123 К), $KClO_3$ (243 К).

6. Зависимости $v(T)$ в области $T < T_c$ описываются двумя прямыми линиями разного наклона ("излом" на кривой $v(T)$), при температуре "излома" $v(T)$ наблюдается пик Q^{-1} конечной высоты и ФП происходят без изменения симметрии решетки (например, для $NaClO_3$).

1. Рогов Б. Н., Юрксвич В. Э. Теория фазовых переходов Ландау и ее применение. М.: Изд. ЛГУ. 1972. 176 с.

КРИТЕРИИ ПОИСКА ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ С НИЗКИМ ВНУТРЕННИМ ТРЕНИЕМ И ВЫСОКОЙ СТАБИЛЬНОСТЬЮ ФАЗОВОЙ СКОРОСТИ АКУСТИЧЕСКИХ ВОЛН

М. А. Архипов
МЭИ, Москва

Для обеспечения требуемых режимов работы пьезоэлектрических модулей необходимо низкое внутреннее трение и высокая стабильность фазовой скорости. В связи с этим целесообразно проанализировать, какие особенности кристаллической структуры определяют указанные свойства.

Известно, что внутреннее трение в кристаллах обусловлено диффузией дефектов кристаллической решетки под действием механических напряжений. Следовательно, пьезоэлектрическая структура с минимальными потерями энергии должна характеризоваться низкой концентрацией дефектов. Если считать, что процесс роста кристалла идет квазиравновесно, затравки содержат минимальное число дефектов, а шихта характеризуется высокой степенью химической чистоты, то дефекты кристалла должны быть обусловлены его симметрией.

Очевидно, что дефектность кристалла в этом случае определяется степенью равновесности идеальной кристаллической решетки. Взаимное соответствие длин связей между ионами кристаллической решетки характеризует степень ее равновесности. Существование идеальной кристаллической структуры определяется возможностью ее построения из связей заданной длины. Иными словами, здесь принято, что каждой химической связи в кристаллической решетке соответствует некоторая ее равновесная длина. В случае идеальной кристаллической решетки длины равновесных связей равны реальным межионным расстояниям. Если решетка дефектна, то именно отклонение реальных межионных расстояний от их равновесных значений определяет возникновение дефектов.

Поскольку не всегда из связей заданной длины можно построить кристаллическую решетку заданной симметрии, то можно найти достаточное условие возможности такого построения. Здесь установлено это условие: по крайней мере один ион каждой связи кристаллической решетки должен иметь координационное число 2.

В этом случае потенциальные рельефы ионов с достаточной точностью могут быть аппроксимированы параболической функцией. Поскольку именно при таком рельефе ионов частота их колебаний не зависит от энергии, то определенное выше условие равновесности идеальной структуры обуславливает и высокую стабильность фазовой скорости.

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ОДНОДОМЕННЫХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ ПРИ НЕСТАЦИОНАРНОМ ТЕПЛООБМЕНЕ

М. А. Архипов, Ю. В. Синявский

МЭИ, Москва

Ряд применений сегнетоэлектриков, а именно электрокалорическое охлаждение и пироэлектрическое детектирование, предполагает нестационарный теплообмен в сегнетоэлектрических пластинах. Нестационарный теплообмен в пироэлектрических средах в области их структурных переходов имеет ряд особенностей, адекватный учет которых требуется при проектировании конкретных устройств. Поэтому представляется актуальным создание методики расчета электрофизических и теплофизических процессов при нестационарном теплообмене.

Основной особенностью этих процессов является взаимное влияние эволюций полей температуры и заряда. Уравнение теплопроводности в этом случае содержит источник член, определяющий джоулево тепловыделение и электрокалорический эффект как результат наведения сильных внутренних электрических полей. Уравнение Пуассона определяет напряженность электрического поля, которое обуславливает перераспределение свободных зарядов, в зависимости от изменения полярного состояния вещества при нестационарном теплообмене.

Следует отметить, что существенное влияние переноса заряда на поле температур в пластине имеет место только в сегнетоэлектриках-полупроводниках.

В сегнетоэлектриках-диэлектриках нестационарный теплообмен приводит к возникновению сильных внутренних электрических полей, которые могут вызвать электрический пробой сегнетоэлектрических пластин.

В данной работе был проведен расчет наведенных электрических полей в рабочих телах электрокалорических холодильных установок. Было установлено, что электрические поля наибольшей напряженности наводятся в области электродов. Поэтому негативный фактор наведения сильных электрических полей усугубляется здесь высокой дефектностью приэлектродной области сегнетоэлектриков. Было установлено, что напряженность наведенного электрического поля увеличивается при уменьшении диэлектрической проницаемости сегнетоэлектрической пластины, увеличении ее толщины и пироэлектрического коэффициента. Выравнивание температуры в пластине вследствие теплопроводности вызывает спад напряженности наведенного в рабочем теле электрического поля.

СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА И УГЛОВАЯ ДИСПЕРСИЯ ЧАСТОТ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ОПТИЧЕСКИХ ФОНОНОВ В КРИСТАЛЛАХ НИОБАТА ЛИТИЯ СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО И КОНГРУЭНТНОГО СОСТАВОВ

Н. В. Сидоров, М. Н. Палатников, В. Т. Калинин

ИХТРЭМС КНЦ РАН, Апатиты

Выполнено исследование спектров комбинационного рассеяния света (КР) монокристаллов ниобата лития конгруэнтного ($R=[Li]/[Nb]=0.946$) и стехиометрического ($R=[Li]/[Nb]=1$) составов при различных углах между волновыми векторами фононов и полярной осью кристалла. В спектрах конгруэнтных кристаллов, характеризующихся более разупорядоченной катионной подрешеткой, в разных поляризационных геометриях рассеяния наблюдалось существенно больше линий, чем разрешено правилами отбора

с учетом LO-TO расщепления. Помимо линий, соответствующих фундаментальным фононам, обнаружено значительное количество малоинтенсивных ("лишних") линий, обусловленных присутствием в структуре микроколичеств примесных кристаллических фаз и формированием в катионной подрешетке дополнительной (сверхструктурной) упорядоченной подрешетки собственных и примесных дефектов, дающей свой колебательный спектр. Частоты "лишних" линий не зависят от химического состава и от угла между волновыми векторами фононов и полярной осью кристалла. В высокосовершенных кристаллах стехиометрического состава сверхструктурная подрешетка собственных и примесных дефектов отсутствует, и в спектре обнаруживаются только линии, отвечающие фундаментальным колебаниям решетки, которые существенно уже соответствующих линий в спектре кристаллов конгруэнтного состава. Такие отличия спектров КР конгруэнтных и стехиометрических кристаллов позволили выделить в спектре линии, соответствующие фундаментальным фононам и более точно построить дисперсионные зависимости их частот. В остальном спектры, соответствующие фундаментальным фононам, для кристаллов конгруэнтного и стехиометрического составов хорошо совпадают между собой. На основе полученных данных уточнена интерпретация колебательного спектра кристалла ниобата лития.

ДЕФЕКТНАЯ СТРУКТУРА И ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ НИОБАТА ЛИТИЯ

**М. Н. Палатников, Н. В. Сидоров, С. Ю. Стефанович,
В. Т. Калининков**

ИХТРЭМС КНЦ РАН, Anatumy

Методами ДТА, РФА, генерации второй гармоники лазерного излучения (ГВГ) и спектроскопии КР света исследованы поликристаллические образцы ниобата лития (НЛ)

в широком диапазоне отношений $R_{\text{Li}/\text{Nb}}$, включающем область гомогенности.

Показано, что для реальных кристаллов значение отношения $R_{\text{Li}/\text{Nb}}$ в исходной шихте, соответствующее конгруэнтно плавящемуся составу, определяется не только физико-химическими и термодинамическими свойствами системы, но и в значительной степени, технологическими факторами.

Сделан вывод, что степень структурного совершенства фаз переменного состава должна определяться, главным образом, количеством собственных антиструктурных дефектов, приводящих к максимальному разупорядочению структуры. Такими дефектами в НЛ, приводящими к нарушению чередования катионов вдоль полярной оси и образованию неоднородностей плотности кластерного типа, являются, в соответствии с общепринятыми моделями дефектной структуры НЛ (моделью литиевых вакансий — “Li-site vacancy model” и ниобиевых вакансий — “Nb-site vacancy model”) ионы ниобия, располагающиеся в положениях ионов лития.

Увеличение концентрации катионов, конкурирующих с ионами ниобия за занятие литиевых позиций в решетке (например, самих ионов Li^+), приводит к повышению степени структурного совершенства НЛ. Причем, чтобы довести до минимума вероятность образования антиструктурных дефектов Nb_{Li} , в соответствии с фундаментальными свойствами НЛ как фазы переменного состава, необходим некоторый избыток катионов лития по отношению к стехиометрическому составу. Присутствие определенного количества избыточных катионов Li^+ в позициях, не соответствующих их позициям в идеальной структуре, по-видимому, не ухудшает столь существенно, как антиструктурные дефекты Nb_{Li} , совершенство кристаллической структуры НЛ.

Не только рост содержания катионов лития, но и внедрение в решетку некоторых других катионов (например, Gd^{3+} , Mg^{2+} , V^{3+} и т. д.), локализующихся, вероятнее всего, на позициях лития и тем самым препятствующих образованию антиструктурных дефектов Nb_{Li} , в определенном ин-

тервале концентраций существенно повышает степень структурного совершенства фазы переменного состава — НЛ.

К ВОПРОСУ О ПОЛИМОРФНЫХ ПЕРЕХОДАХ В СИСТЕМЕ Cd—Te

И. Х. Аветисов, А. В. Зорин

РХТУ им. Д. И. Менделеева, Москва

На основе анализа положений линии моновариатного равновесия $S_{CdTe}LV$ на p_1 - T диаграмме системы Cd—Te, а также известной из литературы зависимости растворимости собственных компонентов в CdTe [1], полученной для интервала температур 770—1100 К, была предложена методика определения возможных полиморфных переходов в теллуриде кадмия вблизи максимальной температуры плавления CdTe.

Суть методики состоит в том, что в ампулу фиксированного объема помещают препарат CdTe с заданной нестехиометрией и один из компонентов Cd или Te. При этом количество свободного компонента выбирается таким образом, чтобы при нагреве, начиная с некоторой температуры, в ампуле устанавливалось контролируемое бивариантное равновесие $S_{CdTe}V$. Перед нагревом на основании данных [1] рассчитывался состав и парциальное давление пара компонента в системе при каждой температуре. На p_1 - T диаграмме это множество точек отображалось плавной линией, расположенной внутри области бивариатного равновесия $S_{CdTe}V$. Плавление системы должно было наступить при пересечении этой плавной линии с линией моновариантного равновесия $S_{CdTe}V$ при температуре T_M . Однако, если в системе имел место полиморфный переход, которому на p_1 - T диаграмме соответствует линия моновариантного равновесия $S_{\alpha-CdTe}S_{\beta-CdTe}V$, то при температуре полиморфного перехода

T_1 в общем случае должны наблюдаться следующие эффекты:

- скачок состава в конденсированной фазе;
- изменение закона растворимости компонентов при переходе из фазы со структурой α в фазу со структурой β .

Последнее приводит к тому, что положение плавной линии, о которой говорилось выше, изменяется. Либо наблюдается излом линии, либо ее смещение по линии моновариантного равновесия $S_{\alpha-CdTe}S_{\beta-CdTe}V$. И то и другое влечет за собой изменение температуры плавления системы от T_M до T_F .

Таким образом, на дериватограмме такой системы при наличии в ней N полиморфных переходов должны наблюдаться: а) $N + 1$ тепловых эффектов и б) изменение температуры плавления относительно расчетной величины.

Для образцов теллурида кадмия с избытком кадмия помимо эффекта плавления был установлен, как минимум, один тепловой эффект на пределе чувствительности при температурах 1180—1210 К и заметное уменьшение температуры плавления относительно расчетной величины на 10—40 К. Полученный результат подтверждает данные [2] о существовании полиморфных переходов в теллуриде кадмия вблизи максимальной температуры плавления.

1. Курбакова Н. К. Взаимосвязь между условиями синтеза, нестехиометрией и свойствами полупроводникового CdTe. Дисс. к. х. н. Москва. РХТУ. 1992.
2. Седельников Н. Г., Иванов Ю. М., Ванюков А. В. // ЖФХ. 1974. Т. 48. Вып. 8. С. 2103—2104.

ПРИМЕНЕНИЕ КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКОГО ПОДХОДА К СИНТЕЗУ ПРОСТЫХ СИЛЛЕНИТОВ

С. Ю. Царева, Н. Г. Горашенко, Ж. С. Кучук, А. А. Майер

РХТУ им. Д. И. Менделеева, Москва

Мы предлагаем подходить к прогнозированию возможных и стехиометрического состава силленитов в системах $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Э}_x^{\text{n}+}\text{O}_y$ ($n=2-5$), используя зависимость параметра решетки силленитов от приведенного ионного радиуса с учетом несоответствия валентностей и координационного числа структурообразующего элемента, а также предложенный Ю. А. Пятенко [1] "локальный баланс валентностей", позволяющий подсчитать для каждого состава поправку S' к величине ионного радиуса структурообразующего элемента.

Проведены исследования систем $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Э}_x\text{O}_y$, $\text{Э} = \text{Mg}^{2+}$, Cu^{2+} , Mn^{4+} , в результате которых определены границы области гомогенности и построены участки диаграмм состояния.

Приведем некоторые результаты исследований систем $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Э}_x\text{O}_y$, $\text{Э} = \text{Mg}^{2+}$, Cu^{2+} , Mn^{4+} :

1. Установлено, что в системах $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ и $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{CuO}$ образуется инконгруэнтно плавящийся силленит стехиометрического состава $\text{Bi}_{12}\text{MgO}_{19}$ и $\text{Bi}_{12}\text{CuO}_{19}$, соответственно. Границы области гомогенности лежат в пределах 3.8—14.2 мол. % MgO в Mg -силлените и 7.7—14.2 мол. % CuO в Cu -силлените.

2. В системе $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{MnO}_2$ образуется конгруэнтно плавящийся силленит при соотношении исходных оксидов 7:1 ($t_{\text{пл}} = 760^\circ\text{C}$), причем точка, соответствующая конгруэнтному плавлению, сдвинута влево от стехиометрического состава $\text{Bi}_{12}\text{MnO}_{20}$. Границы области гомогенности располагаются от 10.9 до 14.2 мол. % MnO_2 .

ПРИМЕНЕНИЕ КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКОГО ПОДХОДА К СИНТЕЗУ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ СИЛЛЕНИТА И СИЛЛЕНИТОВ СЛОЖНОГО СОСТАВА

Н. Г. Горашенко, С. Ю. Царева, Ж. С. Кучук, А. А. Майер
РХТУ им. Д. И. Менделеева, Москва

Предлагается распространить кристаллохимический подход, основанный на учете "локального баланса валентностей", позволяющего скорректировать ионный радиус элемента в зависимости от строения кристаллической решетки, на прогнозирование возможности образования силленитов, содержащих более одного структурообразующего элемента, и твердых растворов силленит-силленит, силленит-элемент, не образующий силленит.

С целью проверки корректности такого подхода к синтезу твердых растворов и сложных силленитов исследованы системы $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}-\text{PbO}$, $\text{Bi}_{24}\text{Ga}_2\text{O}_{39}-\text{NiO}$, $\text{Bi}_{24}\text{Ga}_2\text{O}_{39}-\text{Bi}_{24}\text{Al}_2\text{O}_{39}$ и $\text{Bi}_{24}\text{V}_2\text{O}_{41}-\text{Bi}_{24}\text{Al}_2\text{O}_{39}$.

Получена хорошая корреляция между результатами расчета и эксперимента. Построены соответствующие участки диаграмм состояния систем: с ограниченными областями твердых растворов для $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}-\text{PbO}$, $\text{Bi}_{24}\text{Ga}_2\text{O}_{39}-\text{NiO}$; неограниченной взаимной растворимостью соединений для $\text{Bi}_{24}\text{Ga}_2\text{O}_{39}-\text{Bi}_{24}\text{Al}_2\text{O}_{39}$. Для системы $\text{Bi}_{24}\text{V}_2\text{O}_{39}-\text{Bi}_{24}\text{Al}_2\text{O}_{39}$ установлено наличие сингулярной точки при соотношении компонентов 1:1 с областями твердых растворов по обе стороны от нее.

ПРИРОДА ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ И СТРУКТУРА СТЕКЛА SiO_2 В СВЕТЕ НОВОЙ АКСИОМАТИЧЕСКОЙ КОНЦЕПЦИИ ФИЗИКИ

К. П. Семенов

ВНИИСИМС, Александров

В двух уравнениях взаимодействия центров масс, зарядов — обобщениях законов Ньютона, Кулона и двух уравнениях гравимагнитных и электромагнитных взаимодействий импульсов масс, зарядов зависимость силы взаимодействия от расстояния R между этими центрами задана одной знакопеременной безразмерной периодически-иерархичной в диапазоне $0 < R < \infty$ функцией потенциала $\varphi(R)$. Расстояния R_n^0 , где $\varphi(R_n^0) = 0$, являются дном парных ловушек, потенциальных ям двух масс, двух зарядов разного знака (n — нечетные) и двух зарядов одного знака (n — четные). Ньютоновски-кулоновский потенциал $+\varphi_8$ действует в диапазоне $10^{-7} \text{ м} \leq R \leq 10^{12} \text{ м}$. Химические связи атомов образуются в диапазонах действия максимумов потенциалов: $+\varphi_4$ ($R < R_4^0 \cong 0.02 \text{ \AA}$), $-\varphi_5$ ($R_4^0 < R < R_5^0 \cong 0.5 \text{ \AA}$), $+\varphi_6$ ($R_5^0 < R < R_6^0 \cong 5 \text{ \AA}$), как результат действия обобщенного закона Кулона:

$$0 = m_2 \cdot \vec{R}_{12}^{\rightarrow} + G_q (-q_1 q_2) \cdot \varphi(R_{12}^{\rightarrow}) \left(\frac{\vec{R}_{12}^{\rightarrow}}{R_{12}^{\rightarrow}} \right)$$

Одноэлектронная связь в молекуле H_2^+ — цепочке $p^+ - e^- - p^+$ образуется на базе парных ловушек R_5^0 между e^- и p^+ . Протоны и электрон колеблются в них с одинаковой частотой ($p^+ \leftrightarrow e^- \leftrightarrow p^+$ и $e^- \leftrightarrow p^+ \leftrightarrow e^-$) в соответствии с квантовым условием Бора. Взаимное отталкивание протонов увеличивает расстояние $R_{p^+, p^+} = 2 \cdot R_5^0 + 0.06 \text{ \AA} = 1.06 \text{ \AA}$. В молекуле H_2 электроны колеблются в ловушках $R_4^0 \cong 0.02 \text{ \AA}$,

притягивая в поле потенциала $+\phi_6$ удаляющиеся от них протоны ($\leftarrow p^+e^- \rightarrow \leftarrow e^-p^+ \rightarrow$ и $p^+ \rightarrow \leftarrow e^-e^- \rightarrow \leftarrow p^+$) сильной ковалентной связью. В ионно-ковалентных связях спаренные в этих ловушках электроны расположены ближе к аниону, чем к катиону. В двойных и тройных ковалентных связях типа $C=C$ и $C\equiv C$ центры колебаний электронов расположены в вершинах тетраэдра и октаэдра соответственно с ребрами R_4^{ϕ} .

В кристаллах металлов электроны проводимости не свободны, а колеблются относительно центров пустот ионных многогранников в достаточно глубоких ловушках на расстояниях атомных радиусов от центров колебаний ионов металлов. Продольные волновые возбуждения упругой решетки электронов проводимости переносят со скоростью C энергию электрического тока, а не медленный дрейф этих электронов.

В кристалле льда имеет место не неупорядоченное расположение протонов, согласно статистической модели Полинга, а строго упорядоченные синхронизированные колебания их между двумя ионами кислорода. В условный момент $t=0$ все протоны кристалла находятся посередине между ионами, имея максимальные скорости колебаний. Через четверть периода колебания два из четырех протонов тетраэдрического окружения каждого иона максимально сближаются до $\sim 1 \text{ \AA}$ с ним, а два максимально удаляются на 1.76 \AA . Первые два образуют на мгновение ионно-ковалентную связь $O^-e^-e^-p^+$. Расстояние от каждого из них до дальнего иона кислорода близко к величине $R_{\max}^{+\phi_6}$, максимума потенциала $+\phi_6$, т. е. сила их притяжения в сфере действия этого потенциала максимальна. В результате p^+ начинает ускоряться к этому иону, образуя через половину периода колебания протона ионно-ковалентную связь с данным ионом. Таким образом реализуется водородная связь.

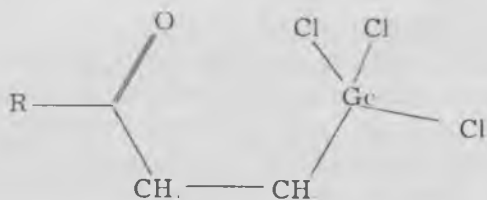
В кристаллических и аморфной структурах SiO_2 крайние ионы цепочек $\text{Si}^{2+}-\text{O}^- - \text{Si}^{2+}-\text{O}^- - \text{Si}^{2+}$ и $\text{O}^- - \text{Si}^{2+}-\text{O}^- - \text{Si}^{2+}-\text{O}^-$ находятся в ловушках $R_6^0 \cong 5 \text{ \AA}$ ионов одного знака заряда. Кристаллы SiO_2 состоят из одинаковых для каждой структуры шестичленных замкнутых петель из тетраэдров SiO_4 , соединенных общими кислородными вершинами. Кристаллизация, кристобалитизация со временем чистых кварцевых стекол происходит в результате низкоэнергетичных поворотов этих тетраэдров, а не вследствие разрыва сильных ионно-ковалентных $\text{Si}^{2+}-\text{e}^- - \text{e}^- - \text{O}^{1-}$ связей. Структура стекла SiO_2 состоит поэтому из шестичленных петель тетраэдров неодинаковой формы. Максимальное взаимодействие ионов на расстояниях $R_{\text{max}}^{-0.7} \cong 15 \text{ \AA}$ обуславливает однородность распределения их на сфере этого радиуса с центром в каждом ионе. Только в этом случае результирующее силовое взаимодействие всех этих ионов с центральным ионом будет близко к нулю и внутренние напряжения в объеме стекла отсутствуют. Предлагаются четыре принципа компьютерного моделирования структуры стекла SiO_2 в объеме сферы с радиусом $\sim 15 \text{ \AA}$. Однородность и изотропность, аморфность этой структуры проявляются при больших расстояниях.

ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ, МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ И ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ ОРГАНОГЕРМАНОВ $\text{Cl}_3\text{GeCH}_2\text{CH}_2\text{COR}$ (ГДЕ $R = \text{NH}_2, \text{CH}_2, \text{OH}$)

Н. В. Алексеев, А. И. Медовой
ГАТХТ им. М. В. Ломоносова, Москва

Методом рентгеноструктурного анализа и квантовой химии изучен ряд органических производных трихлоргер-

мана, содержащих C=O-группу, отделенную от атома германия тремя ковалентными связями:



В результате внутримолекулярного взаимодействия с кислородом карбонильной группы атом германия в этих молекулах пентакоординирован. Длины связей Ge-O изменяются в широком диапазоне величин: от близких к сумме ковалентных радиусов германия и кислорода (1.88 Å) до близких к сумме их ван-дер-ваальсовых радиусов (3.7 Å). Ge-O-взаимодействие весьма чувствительно к изменению характера химического окружения атомов германия и кислорода. Оно усиливается при переходе от карбоксильной к кетонной и далее к амидной группе. Замена атомов хлора у германия на менее электроотрицательные заместители (CH₃, H, Ph) ослаблением Ge-O-взаимодействия.

Расчеты электронной структуры этих молекул показали, что в приближении локализованных МО Ge-O-взаимодействие осуществляется с использованием неподеленной электронной пары кислорода, в состав которой входят s , p_x , p_y и p_z АО кислорода, p_x -АО германия и p_x -АО углерода карбонильной группы. АО аксиального атома хлора не принимают участие в Ge-O-взаимодействии, что ставит под сомнение применимость в этом случае концепции так называемого "гипервалентного связывания".

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АЛМАЗОПОДОБНЫХ СТРУКТУР

М. И. Миронов, А. Л. Талис, М. И. Самойлович
ВНИИСИМС, Александров

В рамках обобщенной кристаллографии тетракоординированных структур [1] возможно априорное получение моделей упорядоченных некристаллических алмазоподобных структур, реальность которых может быть подтверждена лишь расчетом их физических параметров.

Решение этой задачи потребовало компьютеризации алгоритмов [1] и использование программы типа [2], в которой минимум по энергии достигается при стремлении к "идеальной" алмазной структуре. Минимизация по энергии тетракоординированных модулей (ТКМ) [1] производилась по формуле:

$$E = \sum_{n=1}^{60} (E_n^b + E_n^a + E_n^t + E_n^{v'} + E_n^k) .$$

где E_n^b , E_n^a , E_n^t — потенциалы связей, валентных и торсионных углов, $E_n^{v'}$ — потенциал Ван-дер-ваальса, E_n^k — энергия кулоновского взаимодействия.

Оказалось, что (при практически неизменной длине связей) значения углов между ними распределены от 104° до 118° с очень острым максимумом у идеального тетраэдрического угла в 109° . Программа минимизации была использована и для проверки реальности взаимных трансформаций ТКМ [1]. Для этого в исходном ТКМ производилась замена (симметрично определенных) связей и возникший ТКМ минимизировался.

Каждому ТКМ во взаимно-однозначное соответствие был поставлен определенным образом декорированный модуль-многогранник (ММ), что позволило разработать алгоритм программы, обеспечивающей сборку ММ по единому "алмазному" закону. Этот закон реализуется в форме пра-

вил подобных local matching tools [3]. После построения упаковки из ММ в E^3 осуществляется обратный переход от ММ к ТКМ, и вся структура минимизируется.

Помимо реально-кристаллических тетракоординированных структур, данная программа позволяет определить и максимально-детерминированные некристаллические алмазоподобные структуры (МДНАС), представляющие собой подструктуры политопов, выпрямленные в E^3 . В частности, это позволило получить МДНАС, которую можно рассматривать как "скрученный" или аморфный алмаз. Из симметричных соображений следует, что обладая многими достоинствами алмаза, он будет лишен многих его недостатков [1]. Например, в силу "закрученности" (отсутствия плоскостей симметрии) он будет менее хрупким.

1. *Талис А. Л.* Обобщенная кристаллография алмазоподобных структур. Труды ВНИИ-СИМС. 1997. Т. 14. С. 157—197.
2. *Vinter J.G., Davis A., Saunders M. R.* Strategic approaches to drug design. I. An integrated software framework for molecular modelling // Journal of Computer-Aided Molecular Design. 1. 1987. P. 31—51.
3. *Steinhardt P. J., Ostlund St.* The Physics of Quasicrystals // World Scientific, Singapore. 1987. 682 p.

О ТРАНСФОРМАЦИИ ДЕФЕКТНО-ПРИМЕСНОЙ СТРУКТУРЫ МОНОКРИСТАЛЛОВ СИНТЕТИЧЕСКОГО АЛМАЗА В ОБЛАСТИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР И ДАВЛЕНИЙ

**И. Н. Куприянов, В. А. Гусев, В. Д. Анцыгин,
Ю. Н. Пальянов, Ю. М. Борздов, А. Г. Сокол,
А. Ф. Хохряков, Г. М. Рылов, А. А. Калинин**
ИМиП СО РАН, ИАиЭ СО РАН, Новосибирск

Методами оптической спектроскопии и рентгеновской топографии исследовано влияние высокотемпературного отжига на дефектно-примесную структуру кристаллов син-

тетического алмаза. Кристаллы алмаза массой 0.5—2 карата получены методом температурного градиента на аппарате типа разрезная сфера (БАРС) [1]. В качестве растворителя катализатора использовался сплав Ni-Fe. Алмазы выращены при температурах 1400—1700°C с массовыми скоростями 0.8—5.5 мг/ч (диапазон средних линейных скоростей 4×10^{-6} — 2×10^{-5} мм/сек), при ориентировке затравочных кристаллов по плоскостям (111) и (100). Высокотемпературный отжиг кристаллов проведен при температурах от 1600 до 2100°C и стабилизирующем давлении 6—8 ГПа во временном интервале от 2 до 20 часов.

Установлено, что при отжиге кристаллов трансформация примесного азота из С формы в А форму сопровождается разгоранием желто-зеленой фотолюминесценции, обусловленной оптическими центрами S2 и S3. При этом, в спектрах поглощения в видимом диапазоне наблюдается формирование обширной структуры линий поглощения, которые по данным [2] связаны с образованием комплексных никель-азотных оптических центров. В спектрах поглощения и фотолюминесценции зафиксировано появление системы N3. Наряду с известными тенденциями трансформации дефектно-примесной структуры при высокотемпературном отжиге [2, 3] обнаружен ряд особенностей. Отжиговое поведение комплексных никель-азотных центров отличается от обнаруженного ранее [2]. Установлено, что в зависимости от исходного состояния кристаллов алмаза оптические системы 658.5 и 494 нм, обусловленные примесным никелем, имеют различное поведение при отжиге, что указывает на то, что отнесение этих систем к одному оптическому центру [4] едва ли правомерно.

Показано, что высокотемпературный отжиг вызывает трансформацию дефектов кристаллической решетки, визуализируемых методами рентгенотопографии, прежде всего дефектов упаковки.

1. Пальинов Ю. Н., Малиновский И. Ю., Борздов Ю. М. и др. // ДАН СССР. 1990. Т. 315. С. 1221.

2. Lawson S. C., Kanda H. // J. Appl. Phys. 1993. V. 73. P. 3967.

3. *Evans I.* // in J. E. Field ed. The Properties of Natural and Synthetic Diamond. L.: Academic Press, 1992. P. 259

4. *Clark D., Collins A. F., Woods G. S.* // In J. E. Field ed. The Properties of Natural and Synthetic Diamond. L.: Academic Press, 1992. P. 35.

ИЗУЧЕНИЕ РЕАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ РАЗЛИЧНЫХ МОДИФИКАЦИЙ НИТРИДА БОРА

В. А. Муханов, В. Г. Балакирев, В. Л. Соложенко

ВНИИСИМС, Александров; ИСМ АН Украины, Киев

Методами оптической и электронной микроскопии (метод реплик и на просвет) проведено изучение различных модификаций нитрида бора.

Преобладающей формой мелких кристаллитов (1—15 мкм) кубического нитрида бора (КНБ) является тетраэдрическая (тетраэдры неидеальны: ребра и грани микрокристаллов искривлены, вершины притуплены). При увеличении микрокристаллов КНБ вершины тетраэдра становятся усеченными, причем это усечение не плоское, а зубчатое, многоглавое, состоящее из пирамидок с треугольным основанием: при этом тетраэдр превращается в октаэдр. Размер тетраэдра (1—50 мкм) зависит от условий получения КНБ.

Изучение микрокристаллов КНБ, легированных кремнием и бериллием, показало значительное их несовершенство по сравнению с нелегированными.

Кристаллы ромбоэдрического нитрида бора (РНБ), полученные взаимодействием бора с аммиаком при 3.0 ГПа и 1100°C, представляют собой тонкие треугольные частицы размером до 0.3 мкм и толщиной 100—500 Å.

Частицы гексагонального нитрида бора (ГНБ) размером 1—20 мкм и толщиной 0.01—0.1 мкм имеют гексагональную форму.

В морфологии микрокристаллов РНБ и ГНБ проявилось отображение их структур: структура ГНБ относится к пространственной группе $R\bar{6}_3/mmc$, имеющей ось симметрии

6₃, а структура РНБ относится к группе R3m с тройной осью симметрии.

НЕСТЕХИОМЕТРИЯ ДИСУЛЬФИДОВ РЗЭ: КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЙ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АСПЕКТЫ

Н. В. Подберезская, И. Г. Васильева, С. В. Борисов,
С. А. Магарилл, Н. В. Первухина

ИНХ СО РАН, Новосибирск

Дисульфиды как стехиометрического состава, так и дефектные, привлекают внимание исследователей удачным для практического использования сочетанием магнитных, оптических и полупроводниковых свойств. Специфика кристаллических структур определяется такими структурными фрагментами, как соразмерные слои катионов Ln^{3+} и сульфид-анионов — ионных S^{2-} и ковалентно-связанных $(\text{S}_2)^{2-}$. На основе кристаллохимического анализа литературных и собственных данных показано, что квадратные слои ионов Ln^{3+} и S^{2-} практически идентичны по строению в структурах соединений LnS_{2-x} ($x = 0—0.25$) разной симметрии. Пакеты слоев $[\text{Ln}^{3+}-\text{S}^{2-}-\text{S}^{2-}-\text{Ln}^{3+}]$ чередуются со слоями $[(\text{S}_2)^{2-}]$, образуя основу кристаллических структур ди-халькогенидов. Разные способы укладки пакетов создают структурное разнообразие этого класса соединений. В слоях $[(\text{S}_2)^{2-}]$ расстояния S-S меняются от ковалентных до ван-дер-ваальсовых с образованием как классических ковалентно связанных пар атомов, так и цепочек из атомов S разной звенности (от 3 до 8) с появлением вакансий и частичной ковалентности связи. Соразмерностью слоев объясняется геометрическое подобие решеток разных по симметрии кристаллов, склонность к двойникованию и полиморфизм. Полиморфизм и концентрационная политипия дисульфидов РЗЭ предопределяют образование множества стабильных и метастабильных фаз мало различающихся

составом. Исследованиями Р-Т-Х диаграмм в системах РЗЭ-сера наряду с LnS_2 надежно идентифицируются равновесные нестехиометрические фазы состава $\text{LnS}_{1.90}$, $\text{LnS}_{1.87}$, $\text{LnS}_{1.85}$, $\text{LnS}_{1.76}$, стабильные при соответствующих термодинамических условиях. Установлено, что не только термодинамика, но и кинетика ответственна за формирование разупорядоченного и упорядоченного состояния нестехиометрических фаз при одинаковом соотношении анионов $\text{S}^{2-}/(\text{S}_2)^{2-}$. Разбираются возможные схемы превращений в дисульфидах, вызываемые снижением концентрации дисульфидного аниона. Для ряда представителей структурных типов проведен анализ упорядочения атомов некомпланарным семействам параллельных равноудаленных плоскостей, развивающий представления об образовании кристаллического состояния вещества.

Работа выполнена благодаря гранту РФФИ 96-03-33010.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ МЕТОД АНАЛИЗА РЕАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОВ ZnS:Mn

М. Ф. Буланый, С. А. Омельченко, Б. А. Полежаев,

Т. А. Прокофьев

ДГУ, Днепропетровск

Исследования кристаллов ZnS:Mn методом ЭИР показывают, что реальной кристаллической решетке сульфида цинка ионы Mn^{2+} равномерно распределены по объему, и в кристаллах могут существовать три типа марганцевых центров с кубической, тригональной и гексагональной симметрией [1]. С этими же типами центров связывались ранее элементарные полосы в спектрах люминесценции [2, 3]. Однако исследования спектров возбуждения кристаллов ZnS:Mn показывают, что реальная структура сульфида цинка, активированного марганцем, несколько сложнее.

Работа выполнена на монокристаллах ZnS:Mn , выращенных из расплава под давлением аргона, с концентрацией

марганца, изменявшейся в пределах от 10^{-4} до $5 \cdot 10^{-2}$ г MnS/г ZnS.

Эксперименты показали, что все элементарные полосы излучения имеют спектр возбуждения, состоящий из пяти полос, максимумы которых соответствуют 395, 432, 467, 497 и 532 нм. Интенсивность этих полос зависит от условий возбуждения, концентрации марганца и температуры. Увеличение концентрации марганца приводит к увеличению интенсивности полос и их перекрытию. Уменьшение температуры вызывает сужение спектров и уменьшение интенсивности полос с $\lambda_{\max} = 395$ и 432 нм по сравнению с другими полосами возбуждения. Кроме того, анализируя данные спектров ЭПР, спектров возбуждения и спектров люминесценции ZnS:Mn, можно видеть, что при уменьшении температуры от комнатной до температуры жидкого азота наряду с понижением интенсивности полос в спектрах возбуждения с $\lambda_{\max} = 395$ и 432 нм значительно уменьшается и интенсивность элементарных полос с $\lambda_{\max} = 557$ и 637 нм в спектрах люминесценции. Общая интенсивность свечения образцов уменьшается незначительно. Это говорит о том, что основной вклад в интенсивность свечения ZnS:Mn дают центры свечения, образующие элементарные полосы с $\lambda_{\max} = 578$ и 600 нм. Количество этих центров свечения по оценкам ЭПР-измерений может составлять не более 3—5 % от общего числа центров люминесценции.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что характер дефектов в сульфиде цинка, активированном марганцем, более разнообразен, подтверждают наличие нескольких типов марганцевых центров свечения в монокристаллах сульфида цинка и согласуются с механизмом резонансной передачи энергии.

1. Якушин А. Я., Штамбург И. В., Кушницр А. С., Омельченко С. А. // Изв. вузов. Физика. 1993. Вып. 10. С. 44—49.
2. Борисенко Н. Д., Коджеспиров Ф. Ф., Кучуков Е. Г., Полежаев Б. А. // ЖПС. 1984. Т. 40. № 7. С. 66—74.

СТИМУЛИРОВАННОЕ ИЗМЕНЕНИЕ РЕАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОВ ZnS

М. Ф. Буланый, С. А. Голиков, В. И. Клименко,

С. А. Омельченко
ДГУ, Днепропетровск

Кристаллы ZnS, выращенные из расплава под высоким давлением инертного газа, в зависимости от условий роста и вводимых примесей могут представлять собой различные полиморфы или являться микродвойниками сфалерита. Наличие большого количества дефектов упаковки, дислокаций, неконтролируемых примесей оказывает значительное влияние на свойства этих кристаллов.

Известно, что в сульфиде цинка, в результате движения частичных дислокаций, происходит перестройка кристаллической структуры микродвойников и полиморфов в одноориентированную кубическую структуру сфалерита, в результате чего количество дефектов упаковки может изменяться от начального значения до нуля.

В данной работе приведены результаты ЭПР-исследований, позволяющие путем дозированного введения частичных дислокаций контролируемым образом изменять реальную структуру кристаллов ZnS.

В исследуемых кристаллах произведена оценка линейной плотности заряда неподвижных дислокаций $q > 0.2\text{--}0.4$ е/узел и Ридовского радиуса $R \cong 10^{-5}$ см, в связи с чем движение частичных дислокаций стимулировалось как "традиционным" способом механического нагружения образца, так и действием внешних электрических полей.

РЕАЛЬНАЯ СТРУКТУРА И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МЕХАНИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННЫХ ПОЛЕВЫХ ШПАТОВ

В. В. Акимов, И. Ю. Пархоменко

ИГХ им. А. П. Вишаракова СО РАН, Иркутск

Ранее в работе [1] нами были получены данные, свидетельствующие об увеличении валового содержания Cs в калиевых полевых шпатах (КПШ) при увеличении плотности структурных дефектов в кристаллах. На это указывал физико-химический анализ эффекта "улавливания" примесных элементов разными дислокационными структурами. Поскольку величина эффекта, как оказалось, в основном определяется типом (хаотическое распределение, упорядоченные ряды или сетки дислокаций) и плотностью дислокационных дефектов, то для его экспериментальной проверки необходимо было получить данные о типе и плотности дислокационных ансамблей в природных образцах КПШ разного генезиса и возможном их изменении в процессе механического диспергирования в планетарной мельнице. Кроме того, были проведены эксперименты по сорбции Cs из водного раствора азотнокислого цезия, с целью определения сорбционных свойств механически активированных кристаллов КПШ.

Характеристики реальной структуры (тип и плотность дислокационных скоплений) кристаллов КПШ рассчитывали в трех разных моделях: хаотическое распределение, упорядоченные стенки дислокаций и сетки дислокаций, используя при этом данные рентгеноструктурного анализа по размерам областей когерентного рассеяния (ОКР) и величине микродеформаций (метод гармонического анализа формы рентгеновских линий). Анализ форм нахождения Cs в кристаллах КПШ вели с использованием термического атомноабсорбционного анализа [2], когда при нагревании одновременно регистрируется температура лодочки, где на-

ходится образец, и плотность атомного пара цезия в газовой фазе над лодочкой. Этот метод позволяет фиксировать профиль выхода элемента из твердой фазы вплоть до ее плавления.

Данные рентгеноструктурного анализа показали, что в зависимости от времени механического диспергирования КПШ (20, 40, 60 и 120 мин) меняется тип и плотность доминирующей дислокационной структуры. Так например, для одного из образцов в интервале от 20 до 40 минут мехактивации довольно значительно уменьшаются (с $1.6 \cdot 10^{-3}$ до $0.5 \cdot 10^{-3}$) структурные микродеформации и остается практически постоянной величина ОКР (44 и 38 нм соответственно). Это свидетельствует о том, что в данном временном интервале происходит переход дислокационной структуры от хаотически распределенных дислокаций к упорядоченным скоплениям — дислокационным стенкам. Дальнейшее увеличение времени диспергирования сопровождается лишь незначительным увеличением плотности структурных дефектов. Важно отметить, что время диспергирования, в течение которого осуществляется переход к упорядоченным дислокационным структурам, зависит от химического состава образцов (в основном от содержания цезия: $0.51 \cdot 10^{-2}$ и $1 \cdot 10^{-3}$ мас. %); при увеличении концентрации Cs требуется более длительное диспергирование.

Анализ форм нахождения Cs в кристаллах КПШ показал, что в исходных кристаллах с низким содержанием цезия наблюдается слабое повышение фона на диаграмме “содержание Cs в газовой фазе — температура”, что, по-видимому, свидетельствует о нахождении цезия в КПШ только в изоморфной форме. В образцах, подверженных диспергированию, в интервале температур ~ 1200 — 1400°C наблюдаются единичные или сдвоенные пики выхода Cs примерно одинаковой интенсивности, отстоящие друг от друга на 60 — 100°C . При этом поведение Cs не зависит от того, применялась ли сорбция из водного раствора или образец КПШ были просто механически диспергированы. Можно лишь отметить, что при сорбции интенсивность

пиков выше. Мы связываем это с появлением новой формы нахождения цезия в КППШ, обусловленной взаимодействием атомов Cs со структурными дефектами и, в частности, с дислокационными. Раздвоение пика может быть объяснено присутствием в КППШ нескольких дислокационных структур с разной энергией активации процесса испарения цезия.

Проведенное исследование в определенной степени подтверждает нашу гипотезу об “улавливании” цезия дислокационными дефектами в механически активированных кристаллах КППШ. На основе этих данных довольно ясно можно обозначить прикладной аспект этой проблемы — совершенствование технологии захоронения радиоактивных изотопов цезия. Для этого необходимо использовать в составе синтетической породы дефектные кристаллы КППШ.

Данные исследования были поддержаны фондом Дж. и К. МакАртуров.

1. Таусон В. Л., Акимов В. В. // Атом. энергия. 1992. Т.72. № 3. С. 251—255.

2. Таусон В. Л., Мельников В. И., Зубков В. С. // Геохимия. 1992. № 8. С. 1203—1208.

МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ Bi-Tm: ФЕРРИТ-ГРАНАТОВ И ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ДОМЕНОВ

В. В. Федотова, А. П. Гесь, А. П. Стогний

ИФТТП АНБ, Минск

Проведено послойное исследование магнитных, магнитооптических свойств, кристаллической и доменной структуры монокристаллической структуры $(\text{BiTm})_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, выращенной методом жидкофазной эпитаксии на подложке $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ ориентации (111) и (110). Послойное травливание образцов осуществлялось низкоэнергетическим пучком ионов кислорода с энергиями 1—10.5 кэВ, при этом величина экспозиции составляла от 30 мин до 120 часов. Этот

метод [1] позволяет не только изменять толщину образца, но и сохранять его реальную структуру и состав, одновременно планаризуя ростовой рельеф поверхности, практически не внося дополнительных объемных дефектов. Исходные толщины образцов составляли 2—5 мкм. Изучено изменение с толщиной параметра кристаллической решетки, упругих напряжений, поля одноосной магнитной анизотропии, удельного угла поворота плоскости поляризации, в том числе в интервале переходного слоя пленка—подложка. Особое внимание было уделено характеру изменения доменной структуры при толщинах образца, меньших одного микрона. Обнаружено значительное увеличение ширины доменов с уменьшением толщины образца, а также нарушение равновеликости площадей доменов, намагниченных в противоположных направлениях, нормальных поверхности пленки с постепенным переходом в монодоменное состояние. Для объяснения изменения доменной структуры с толщиной проведена оценка градиента углов поворота магнитных векторов в переходных слоях подложка—пленка и пленка—воздух (поверхностный слой), а также возможность появления слоя с плоскостной магнитной анизотропией.

1. Гесь А. П., Демченко А. И., Стогний А. И. // Письма в ЖТФ. 1991. Т. 17. В. 1. С. 17—21.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЧАСТОТНЫХ И ТЕМПЕРАТУРНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК КРИСТАЛЛОВ KTiOPO_4

А. А. Богомолов, Р. М. Гречишкин, С. В. Посадова,
В. А. Маслов, В. В. Щербаков

ТГУ, Тверь

Кристалл титаната фосфата калия (КТР) привлекает к себе внимание исследователей как хороший нелинейный оптический материал для различных электрооптических применений. Обнаружение у кристаллов семейства КТР сетнеозлектрических и суперионных свойств значительно усилило интерес к этому кристаллу. Наличие в данных соединениях сегнетоэлектрических фазовых переходов, являющихся переходами второго рода типа смещения [1], и существование доменов [2] предполагает также и перестройку доменной структуры под влиянием внешних факторов.

В настоящей работе при анализе комплексной проводимости данных кристаллов, сделана попытка выявления вклада движения доменных стенок в поведение диэлектрических характеристик кристаллов КТР и сопоставление процессов, связанных с динамикой доменов, с процессами, обусловленными высокой ионной проводимостью.

Измерения диэлектрических характеристик проводились по методике исследования сильно проводящих кристаллов [3], которая позволяет выделять мнимую и действительную компоненты тока, проходящего через последовательно соединенные образец и активное сопротивление.

В соответствии с данной методикой исследовались частотные зависимости комплексной величины проводимости для различных температур от 20°C до 80°C в области низких частот ($2-2 \cdot 10^5$ Гц).

При этом были получены частотные зависимости $\text{tg}\delta$ для различных температур в указанном интервале. Причем при температурах, меньших 60°C , поведение диэлектричес-

ких потерь кристалла КТР аналогично поведению данной характеристики при перестройке доменной структуры типичного сегнетоэлектрика. Для этих температур ярко выражены максимум $\text{tg}\delta$ (при 60°C — на частоте 10—20 кГц), который с уменьшением температуры смещается в область более низких частот (при 20°C на частоте 1—2 кГц), что можно связать с релаксационным движением доменных стенок. Кроме этого были получены частотные зависимости мнимого и действительного компонентов комплексной величины диэлектрической проницаемости ($\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$). В области исследуемых частот характерны большие значения величин ϵ' и ϵ'' , которые в области низких частот достигают порядка 10^5 .

Для характеристики процессов, обусловленных ионной проводимостью, и релаксационных процессов, связанных с динамикой доменов, была произведена оценка энергий активации по температурным зависимостям проводимости ($E_a = 0.4$ эВ) и по температурным зависимостям частоты релаксационного максимума $\text{tg}\delta$ ($E_a = 0.79$ эВ). Полученное несовпадение энергетических характеристик этих двух процессов указывает на их различную природу.

1. Яновский В. К., Воронкова В. И. и др. // ФТТ. 1985. Т. 27, № 8.
2. Иванов Н. Р., Тихомирова Н. А., Гинзберг А. В. и др. // Кристаллография. 1994. Т. 39, № 4.
3. Буршин Э. В. Сегнетоэлектрики и диэлектрики. Л. 1967.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРЕХОДНЫХ ПРОЦЕССОВ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ КРИСТАЛЛОВ

В. В. Иванов

ТГУ, Тверь

Электропроводность является одной из определяющих физических характеристик, влияющих на процессы формирования объемного заряда, доменную структуру, процессы

поляризации, область практического применения сегнетоэлектриков.

Процесс переноса электрических зарядов сопровождается взаимодействием с доменными границами в слабых постоянных электрических полях. Процессы перестройки доменной структуры, протекающие в электрических полях, оказывают существенное влияние на релаксационные процессы переноса электрических зарядов. Исчезновение спонтанной поляризованности при фазовом переходе сопровождается изменением потенциального рельефа, и как следствие изменением характера переноса электрических зарядов.

В настоящей работе приведены исследования температурной зависимости электропроводности, переходных процессов проводимости, вольтамперных характеристик. Исследование температурной зависимости электропроводности проводилось на постоянном электрическом токе в широком интервале температур. Исследуемый интервал температур выбирался на основании сведений о температуре фазового перехода. Постоянное напряжение подавалось на образец с источника питания. Значение проводимости определялось по величине постоянного тока, протекающего через образец. Ток измерялся с помощью электрометрического усилителя У5-11 и универсального вольтметра В7-34А. Исследование температурных зависимостей проводилось при температурах ниже 20°C с помощью криостата или микрохолодильника ТЛМ, при температурах выше 20°C — ультратермостата или электропечи. Температура измерялась термометром или термопарой с точностью 0.1 К. В качестве объектов исследования использовались монокристаллы сульфоидида сурьмы, танталата лития, молибдата гадолиния, тригидроселенита натрия, триглицинсульфата, сегнетоэлектрической керамики на основе цирконата-титаната свинца, слоистого титаната висмута, феррониобата и ферротанталата свинца.

Установлено, что для большинства исследованных объектов наблюдается экспоненциальный закон изменения

электропроводности с температурой как в параэлектрической, так и в сегнетоэлектрической фазах. Вычисленные значения энергии активации носителей заряда позволили получить сведения об энергетическом спектре электронных уровней. В керамике феррониобата-ферротанталата свинца обнаружен слабо выраженный позисторный эффект.

Выполнены исследования влияния внешних воздействий на величину электропроводности монокристаллов танталата лития. Установлено, что отжиг монокристаллов танталата лития в атмосфере водорода приводит к увеличению электропроводности. Максимальное увеличение электропроводности достигает четырех порядков.

Наблюдаемые релаксационные процессы проводимости обусловлены либо перестройкой доменной структуры, либо процессами накопления объемных зарядов на границах кристаллитов в сегнетоэлектрической керамике и в приэлектродных слоях в монокристаллах.

Исследования температурной зависимости проводимости сегнетоэлектрической керамики на основе феррониобата и ферротанталата свинца показали, что в области фазового перехода наблюдаются аномалии, обусловленные размытым фазовым переходом. Вычисленные значения энергии активации для участка собственной проводимости позволили определить ширину запрещенной зоны, которая оказалась равной 2.6 эВ для образцов всех составов. В области собственной проводимости подвижность дырок керамики феррониобата свинца больше подвижности электронов. Собственная проводимость осуществляется за счет частичного перехода трехвалентных ионов железа в двухвалентное состояние, что вызывает движение электронов по ионам железа и дырок по ионам кислорода.

В связи с тем, что для кислорода характерна ионная упаковка, дырки должны относительно легко переходить от одного иона кислорода к другому. Движению электронов по ионам железа, находящимся в октаэдрах, препятствуют ионы ниобия, поэтому подвижность дырок больше подвиж-

ности электронов, что позволяет говорить о проводимости р-типа в феррониобате свинца.

Существенное влияние на электропроводность оказывает состояние доменной структуры. Это показано при параллельном наблюдении доменной структуры и измерении электропроводности. Результаты исследований позволили установить механизм взаимодействия электрических зарядов с доменными границами в сегнетоэлектриках.

Таким образом, выполненные исследования позволили определить основные закономерности электропроводности сегнетоэлектриков и области практического применения исследованных сегнетоэлектрических материалов.

ВЛИЯНИЕ ГРАДИЕНТОВ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ПРОЦЕССЫ ПЕРЕСТРОЙКИ ДОМЕННОЙ СТРУКТУРЫ МОНОКРИСТАЛЛОВ ЧИСТОГО И ПРИМЕСНОГО ТРИГЛИЦИНСУЛЬФАТА

Н. Н. Большакова, **В. М. Рудяк**, Н. Н. Черешнева

ТГУ, Тверь

В работе систематизированы результаты исследования процессов перестройки доменной структуры (ДС) одноосного чистого сегнетоэлектрика триглицинсульфата (ТГС), обусловленных градиентным изменением температуры.

Установлено, что изменение температуры в отсутствие внешних электрических полей вызывает изменение ДС кристаллов чистого и примесного ТГС в широком интервале температур от -60 С до точек фазового перехода (T_c). Характер поведения ДС зависит от исходной доменной конфигурации, скорости изменения температуры и геометрии образца. При нагревании исходно деполяризованных образцов домены переключаются с равновероятной ориентацией вектора поляризованности (P_s) в две противоположные стороны. Нагревание поляризованных образцов сопровождается

их деполяризацией. Для определенной геометрии образца существует скорость нагревания, при которой домены перестраиваются наиболее интенсивно.

В процессе охлаждения доменная структура ТГС перестраивается более интенсивно, чем при нагревании. Определенных закономерностей ориентации P_s не прослеживается.

Примеси создают в кристаллах ТГС униполярность и влияют на поведение ДС. При нагревании таллийсодержащих кристаллов, аналогично беспримесному ТГС, наиболее интенсивно ДС перестраивается на 0.5—1.8 К ниже T_c . Наиболее заметно разрушение поляризованного состояния в ТГС:Co²⁺ и ТГС:Cu²⁺ происходит при температурах на 3—6 К, а в ТГС:Ti³⁺ на 1.9—3.0 К ниже T_c . Определенной концентрационной зависимости не обнаружено.

Двойные лиганды Na⁺+K⁺, Ni²⁺+Cu²⁺, Co²⁺+Cr³⁺, Cu²⁺:Cr³⁺ аналогично примеси L-α-аланина и фосфора создают в ТГС устойчивую ростовую униполярность, которая сохраняется после серии нагреваний кристаллов выше точки Кюри. Наиболее существенное влияние на доменные процессы в ТГС оказывают ионы хрома и L-α-аланин.

Интерпретация результатов проводилась на основе модели деполяризующего поля и особенностей внедрения примесей при росте кристалла.

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА НЕЛИНЕЙНЫЙ ПИРООТКЛИК В УНИПОЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛАХ ДТГС

А. А. Богомолов, О. В. Малышкина, А. В. Солнышкин

ТГУ, Тврь

Известно, что воздействие на кристалл тепловых потоков большой плотности приводит к нелинейным пироэлектрическим явлениям различной природы [1—3]. Нелинейный характер зависимости пиротока, измеряемого в динамическом режиме, от величины теплового потока определяется

вкладом в пироток тока переключения. Процессы переключения становятся возможными при критических плотностях падающего теплового потока, поскольку в этом случае градиент температуры приводит к возникновению вблизи освещаемой поверхности сильных поляризующих полей, а также деполаризующих полей на тыльной поверхности кристалла. Представляет интерес изучение влияния внешних электрических полей на нелинейный пироэффект в кристаллах группы ТГС.

В настоящей работе проведены сравнительные исследования влияния на пироотклик внешних электрических полей и внутренних электрических полей термического происхождения. В экспериментах использовались униполярные образцы кристаллов ДТГС. Постоянное электрическое поле подавалось на образец в процессе измерения пиротока, направление поля совпадало с направлением естественной поляризации образца.

В работе показано, что релаксация пироотклика, имеющая место при наличии в кристалле внутренних электрических полей термического происхождения, связана с динамикой этих полей. Об этом свидетельствует характер влияния внешнего электрического поля на релаксацию пиротока. При плотностях теплового потока до $0.04 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$ релаксация пироотклика не наблюдается как в отсутствие поля, так и при его наличии. При освещении образцов световыми потоками, плотность которых больше критической, наблюдается релаксация пироэлектрического тока; наложение внешнего электрического поля приводит к уменьшению времени релаксации.

Исследовано влияние внешнего электрического поля на частотную зависимость пиротока в данных кристаллах. Как известно, в случае однородного распределения поляризации частотная зависимость пиротока должна отсутствовать. Ранее нами показано [4], что при плотностях теплового потока выше критической появляется частотная зависимость пироотклика в интервале частот $\sim 2 - 30 \text{ Гц}$. Эта зависимость имеет экстремальный характер. С увеличением ин-

тенсивности излучения максимальное значение пиротока смещается в область более высоких частот. При плотностях теплового потока $\sim 1 \text{ мВт} \cdot \text{см}^{-2}$ в отсутствие внешних электрических полей максимум пирозлектрического тока приходится на частоту $\sim 15 \text{ Гц}$. Эта частота соответствует проникновению тепловой волны в образец на глубину $\sim 0.08 \text{ мм}$ (толщина образца = 1 мм). Это свидетельствует о том, что процессы переполяризации, вызванные электрическим полем термического происхождения, происходят в основном вблизи освещаемой поверхности. Наложение внешнего электрического поля приводит к уменьшению величины пирозлектрического отклика и смещению положения максимума в область более низких частот. Уменьшение величины пиротока может быть связано с уменьшением вклада в общий отклик тока переключения. Сдвиг максимума пирозлектрического тока, по всей видимости, обусловлен тем, что электрическое поле перемещает в образце фронт переполяризации.

1 Hadni A., Thomas R // *Ferroelectrics*. 1976. V. 11. № 3/4. P. 15 - 21.

2 Efimenko I. V., Itskovskij M. A., Kremenchugskij I. S // *Ferroelectrics*. 1978. V. 22. P. 713 - 715.

3 A. A. Bogomolov, T. A. Dabizha // *Ferroelectrics* 1991. V. 118. P. 15—21.

4 A. A. Bogomolov, T. A. Dabizha, O. B. Mal'vichina // Труды II международной конференции "Реальная структура и свойства апенричных кристаллов". Александров.: ВНИСИМС. 1995. С.252—260.

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ В МОНОКРИСТАЛЛАХ ТИТАНАТА БАРИЯ

В. В. Иванов, М. В. Колышева

ТГУ, Тверь

Введение понятия диэлектрической вязкости и развитие феноменологической теории вязкостных явлений в сегнетоэлектриках и сегнетоэластиках [1] способствовало выясне-

нию ряда особенностей релаксационных процессов переключения этих веществ [2, 3]. В данной работе исследовались релаксационные процессы переполяризации в смешанном неполном сегнетоэластике BaTiO_3 .

В работе показано, что как в одноосных, так и многоосных сегнетоэлектриках в определенном интервале полей в отсутствие механических напряжений время релаксации процесса переполяризации τ обратно пропорционально внешнему коммутируемому полю E ($\tau \sim E^{-1}$). При этом характер такой зависимости сохраняется в широком интервале температур.

Установлено, что в определенном интервале температур время релаксации с ростом температуры уменьшается.

При приложении к кристаллу BaTiO_3 механических напряжений характер зависимости времени релаксации от внешнего коммутируемого поля остается качественно аналогичным соответствующей зависимости в ненапряженном кристалле, однако пропорциональность $\tau^{-1} \sim E$ нарушается. Чем больше механическое напряжение, тем больше отклонение от этой зависимости.

Установлено, что увеличение продольного механического напряжения затрудняет процессы переполяризации.

1. Рудяк В. М. Процессы переключения в пьезоэлектрических кристаллах. М.: Наука, 1986. 243 с.
2. Lagrassat J. R., Payn D. A. // *Ferroelectrics*, 1992. V. 130. P. 87.
3. Yoo In K., Desu S. B. // *Philosophical Magazine B*, 1994. V. 69. No 3. P. 461.

СТАЦИОНАРНЫЕ ТОЧКИ, ОТВЕЧАЮЩИЕ КОНГРУЭНТНОМУ ПЛАВЛЕНИЮ, НА ПОВЕРХНОСТЯХ ЛИКВИДУСА ТРОЙНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

П. П. Федоров, И. И. Бучинская, В. А. Стасюк,
Н. А. Устьянцева
ИК РАН, Москва

При выращивании монокристаллов твердых растворов из расплава в общем случае равновесные составы расплава и твердой фазы отличаются друг от друга, т. е. твердые растворы за исключением особых (стационарных) точек плавятся и кристаллизуются инконгруэнтно. Это приводит к изменению состава кристалла по его длине и часто — к неустойчивости фронта кристаллизации при нормальном механизме роста или неустойчивости степени при гранном росте вследствие концентрационного переохлаждения. Нахождение конгруэнтно плавящихся или близким к ним составов твердых растворов позволяет резко увеличить скорости кристаллизации, повысить качество кристаллов, и, как правило, означает создание нового материала.

Для бинарных твердых растворов окрестности конгруэнтно плавящихся точек — минимумов и максимумов — имеют особые преимущества с точки зрения получения однородных монокристаллов по сравнению со слаболегированными кристаллами, т. к. малые отклонения состава от конгруэнтной точки не ведут к потере устойчивости фронта кристаллизации. Значение точек с конгруэнтным характером плавления возрастает в многокомпонентных системах.

Классификация и методы поиска многокомпонентных стационарных точек-азетропов детально изучены для равновесия жидкость-пар термодинамико-топологическим методом [1, 2]. Эта теория может быть полностью перенесена на равновесия твердое-жидкое, с учетом того, что в этом случае твердые растворы, как правило, занимают только часть концентрационного треугольника. В

случае выполнения Пфанновских приближений (однородный расплав при малой толщине диффузионного слоя и отсутствие диффузии в твердом состоянии при направленной кристаллизации твердого раствора из расплава) можно записать систему дифференциальных уравнений, дающую на концентрационном треугольнике фазовый портрет — совокупность траекторий, отвечающих изменению состава по длине кристалла [3, 4]. Существенная информация получается при анализе фазовых портретов методами качественной теории дифференциальных уравнений. В тройных системах в случае небольших отклонений от равновесия возможны три типа конгруэнтно плавящихся грубых (т. е. не исчезающих при малом изменении параметров, характеризующих состояние системы) точек на поверхностях ликвидуса тройных систем: минимумы, максимумы и седла. Первые два типа точек, соответствующие устойчивым (все траектории на концентрационном треугольнике входят) и неустойчивым (все траектории выходят) узлам на фазовых портретах, хорошо известны, в то время как седла для равновесий твердое — жидкое до сих пор практически не изучены. Большинство практически важных кристаллов (ниобат лития, алюмо-иттриевый и галлий-гадолиниевые гранаты, и т. д.) отвечают максимумам на поверхностях плавления, т. е. неустойчивым узлам, что приводит к определенным трудностям при получении однородных кристаллов.

Прогноз существования минимумов и максимумов на поверхностях плавления в тройных системах в общем случае затруднен, однако, согласно термодинамико-топологическому анализу [2] образование седловинных точек вероятно в тех тройных системах, в которых имеются два максимума и один минимум или два минимума и один максимум на кривых плавкости в ограничивающих бинарных системах. Для гетеровалентных твердых растворов $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ ($M = Ca, Sr, Ba, Cd, Pb; R — PЗЭ$) флюоритовой структуры характерно образование максимумов на кривых плавления. В то же время в ряде систем $MF_2-M'F_2$ (например, CaF_2-SrF_2 ,

$\text{PbF}_2\text{-CdF}_2$) образуются непрерывные твердые растворы с минимумами. Таким образом, можно ожидать существования порядка 40 конгруэнтно плавящихся составов в системах $\text{MF}_2\text{-M}'\text{F}_2\text{-RF}_3$, каждый из которых может стать основой нового монокристаллического материала.

Прогноз образования седловинных точек на поверхностях ликвидуса тройных твердых растворов проверен при изучении фазовых равновесий в системах $\text{PbF}_2\text{-CdF}_2\text{-RF}_3$ ($R = \text{Ce, Gd, Er, Lu, Y, Sc}$) [5] и $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2\text{-NdF}_3$. Исследование проводили методами дифференциального термического (ДТА) и рентгенофазового анализов (РФА). ДТА проводили в графитовых тиглях в атмосфере инертного газа. Поскольку кристаллизация флюоритовых фаз из расплава идет практически без переохлаждения, температуры ликвидуса и солидуса определяли по началу эффектов на кривых охлаждения и нагревания, соответственно (скорости — 20 град/мин). Фазовые равновесия в твердом состоянии определяли по РФА отожженных во фторирующей атмосфере и закаленных образцов. Седловинные точки выявлены в системах $\text{PbF}_2\text{-CdF}_2\text{-RF}_3$ ($R = \text{Tb—Lu, Y}$) и $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2\text{-NdF}_3$. В системе $\text{PbF}_2\text{-CdF}_2\text{-ScF}_3$ имеет место сложная стационарная точка.

1. Гуриков Ю. И. // Ж. физич. химии. 1958. Т. 32. № 9. С 1980—1996.
2. Жаров В. Т., Серафимов Л. А. Физико-химические основы дистилляции и ректификации. Л.: Химия. 1975. 240 с.
3. Schreinemakers F. A. H. // Z. für physik. Chemie. 1905. Bd. 52. S. 513—530.
4. Fedorov P. P. Growth of Crystals. New York—London: Consultants Bureau. 1996. V. 20. P. 103—116.
5. Федорова П. П., Бучинская И. И., Стасюк В. А., Бондарева О. С. // Ж. неорганич. химии. 1996. Т. 41. № 3. С. 464—468.

ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ, ОБЛАСТИ СУЩЕСТВОВАНИЯ И ПОЛУЧЕНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМЕ Zn-Cd-P-As

В. М. Трухан

ИФТТУП АНБ, Минск

В развитии полупроводниковой электроники можно выделить две основные тенденции — первая из них связана с совершенствованием технологии хорошо зарекомендовавших себя кристаллов, вторая — с поиском новых материалов, способных улучшать параметры известных приборов. С этой точки зрения определенный интерес представляют материалы группы $A^{II}B^V$ (A — Zn, Cd; B — P, As) и трех-четырёхкомпонентные твердые растворы на их основе, отдельные представители которых нашли практическое применение.

В настоящей работе проведен анализ и уточнены существующие диаграммы состояния квазибинарных сечений соединений $A^{II}B^V$. Построены изотермические при $T = 298$ К сечения диаграмм состояния систем $ZnP_2-CdP_2-ZnAs_2-CdAs_2$ и $Zn_3P_2-Cd_3P_2-Zn_3As_2-Cd_3As_2$. Определены области существования однофазных трех- и четырехкомпонентных твердых растворов всех существующих квазибинарных разрезов системы Zn-Cd-P-As. Разработаны оптимальные условия синтеза и выращивания кристаллов соединений и твердых растворов группы $A^{II}B^V$. Среди полученных результатов практический интерес представляют обнаруженные протяженные области взаимной растворимости соединений $A^{II}B_2^V$ и CdP_4 , а установленные линии изопериодичности в системах $ZnP_2-CdP_2-ZnAs_2-CdAs_2$ и $Zn_3P_2-Cd_3P_2-Zn_3As_2-Cd_3As_2$ открывают возможность использовать эти материалы в многослойных структурах.

Работа получила финансовую поддержку Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований.

ТЕМПЕРАТУРНОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПРЕЛОМЛЕНИЯ И ДИСПЕРСИИ КРИСТАЛЛОВ LiNbO_3

И. Т. Боднарь, В. П. Яруничев

ИФТТП АНБ, Минск

Ниобат лития, обладающий рядом интересных, с точки зрения научной, и ценных, с точки зрения технической, свойств, является предметом самого широкого исследования.

Оптические свойства, в том числе показатели преломления, изучены достаточно хорошо, хотя и имеется ряд разногласий между различными авторами.

В настоящей работе при измерении температурной зависимости показателей преломления были обнаружены некоторые новые особенности температурного поведения кристаллов ниобата лития. Особое внимание уделяется оптическим явлениям в кристаллах при $580\text{--}610^\circ\text{C}$. Предполагается, что при этой температуре имеет место фазовый переход, который влияет как на ход кривых $n_{oc} = f(t)$, так и на наблюдаемую при измерениях оптическую картину. Обсуждаются другие аномалии в температурном поведении показателей преломления ниобата лития. Имеется определенная аналогия между α - β -переходом в кварце и изменениями оптических свойств ниобата лития при некоторых температурах.

Установлено также, что для различных длин волн скорость возрастания показателей преломления различна. Так, например, для фиолетовой линии ртутного спектра $\lambda = 4647 \text{ \AA}$, $\Delta n_e / \Delta t = 14.4 \cdot 10^{-5}$, в то время как для красной линии $\lambda = 6328 \text{ \AA}$, He-Ne лазера $\Delta n_e / \Delta t = 9.5 \cdot 10^{-5}$, где n_e — показатель преломления необыкновенного луча.

На основании полученных результатов построена кривая спектральной зависимости $\Delta n_e / \Delta t = f(\lambda)$, из которой следует, что скорость изменения показателей преломления обы-

вает по мере увеличения длины волны при прочих равных условиях.

Так же ведет себя и обыкновенный луч.

Анализируются возможные причины подобного поведения с учетом электронного и решеточного вкладов.

ИЗМЕНЕНИЕ МАГНИТООПТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ОРТОФЕРРИТОВ ПУТЕМ ИЗОВАЛЕНТНЫХ ЗАМЕЩЕНИЙ

Т. К. Соловых, А. П. Гесь

ИФТП АНБ, Минск

В оптоэлектронике для многих важных прикладных задач по совокупности параметров оказываются предпочтительнее магнитооптические среды, несмотря на то, что в настоящее время наибольшее распространение имеют немагнитные среды. Редкоземельные ортоферриты (РЗО) характеризуются большими, часто говорят, гигантскими магнитооптическими (МО) эффектами. С целью выяснения влияния замещения редкоземельных ионов на МО характеристики РЗО выращивались монокристаллы многокомпонентных РЗО, где замещающими являются ионы элементов редкоземельного ряда, и проводились рентгеноструктурные измерения и исследование их магнитооптических свойств.

Выращивание кристаллов проводилось как в статическом, так и в динамическом режиме методом из раствора в расплаве. Процесс роста кристаллов определялся как выбором состава растворителя, так и шириной метастабильной зоны раствора, а также характером изменения скорости охлаждения расплава.

Состав выращенных монокристаллов контролировался методом нейтронно-активационного анализа и радиохимическим методом. На исследуемых монокристаллах проведен рентгеноструктурный анализ. Анализ структурных пара-

метров, представленных графически, позволяет сделать вывод, что замещение исходных ионов самария другими РЗ ионами приводит к сжатию решетки, постепенно увеличивающемуся с уменьшением радиуса замещающего иона от неодима к тулию. Следует отметить и изменение моноклинных искажений, увеличивающихся с уменьшением радиуса замещающего иона.

Основными магнитными и оптическими центрами в слабых ферромагнетиках РЗО являются слабоискаженные октаэдрические комплексы FeO_6 , т. е. большие МО эффекты в РЗО определяются ионами железа, их расположением в искаженной структуре перовскита и оптическими переходами в кристаллическом поле [1]. Деформация комплексов FeO_6 , вызванная низкой симметрией ближайших соседей, имеет моноклинную симметрию.

На тонких пластинках, полученных из выращенных монокристаллов, определены магнитооптические свойства как при комнатных температурах, так и при изменении температуры от 200 до 500 К, т. е. в интервале спиновой переориентации.

Из полученных результатов делается вывод: эффект Фарадея зависит от типа замещающего иона. Все вышеотмеченное может быть причиной большой величины удельного фарадеевского вращения неодимзамещенного РЗО, которое на порядок выше значений остальных РЗО.

Сделана попытка связать кристаллографические характеристики с МО параметрами кристаллов, и не только качественно, но и количественно описать характер изменений параметров, которые могут происходить при замене замещающего иона, связанных с деформацией кубооктаэдра.

1. Москвин А. С., Зенков А. В. Природа магнитооптических эффектов в ферритах. Свердловск: УГУ, 1986. № 8305-1386. 25.

ИНДУЦИРОВАНИЕ ИНВЕРСНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ В ПРИПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ КРИСТАЛЛОВ ГРУППЫ ТГС ВНЕШНИМ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ПОЛЕМ

А. А. Богомолов, О. В. Мальшкіна

ТГУ, Тверь

Ранее [1, 2] нами было показано, что при нагреве кристаллов группы ТГС вблизи точки Кюри возникает слой с инверсной поляризацией. Возникновение такого слоя объясняется следующим образом. После исчезновения в точке Кюри спонтанной поляризации, экранирующие заряды, расположенные на определенной глубине от поверхности кристалла, индуцируют поляризацию, которая зависит от температуры и является источником пирозффекта. Очевидно, что направление индуцированной поляризации в центральной части образца совпадает с направлением спонтанной поляризации, которая существовала при $T < T_K$, тогда как в приэлектронной области их направления противоположны. В связи с этим определенный интерес представляют исследования по искусственному формированию приповерхностного слоя с особыми свойствами наложением на кристалл внешнего электрического поля в парафазе. Можно ожидать, что в этом случае заряд, возникающий в процессе экранирования внешнего электрического поля, действующего на образец, также приведет к индуцированию в приповерхностной области поляризации, противоположной поляризации, наводимой полем.

В настоящей работе проведены исследования последствий внешних электрических полей на пиротоклик сегнетоэлектрических кристаллов в параэлектрической фазе вблизи точки Кюри. Измерения пиротока проводились после снятия поля, т. е. исследовалась поляризация, индуцированная полем экранирующего заряда. В экспериментах использовались кристаллы чистого ТГС и униполярные об-

разцы кристаллов дейтерированного ТГС. Исследования проводились динамическим методом, частота модуляции теплового потока составляла 20 Гц, мощность 3 мВт. Величина электрического поля, прикладываемого к образцу, составляла 0.1 кВ/см.

В работе показано, что пироток, возникающий после снятия поля, противоположен по направлению пиротоку, наблюдаемому во время действия электрического поля, что полностью подтвердило предложенный ранее механизм возникновения приповерхностного слоя с инверсной поляризацией. После снятия поля имела место релаксация как величины пироотклика, так и формы сигнала. Полное время релаксации составляло 20—25 минут. Сразу после снятия поля наблюдалось отклонение формы пироотклика от прямоугольной, а именно: спад сигнала во времени, как в световой так и в темновой промежуток. Затем форма отклика переходила в прямоугольную. Для кристаллов ДТГС, в случае, когда направление индуцированной полем поляризации совпадало с направлением естественной униполярности, для наведения инверсной поляризованности было необходимо длительное воздействие более сильных полей. Релаксация пиротока в этом случае сопровождалась сменой направления пиротока.

1. Богомолов А. А., Малышкина О. В. // Изв. РАН. Сер. физ. 1993. № 3. С. 199—203.
2. *Malyshkina O. V., Bogomolov A. A., Major M. M.* // *Ferroelectrics*. 1996. V. 182. №1-4. P. 11—18.

ВЛИЯНИЕ VTE-ОБРАБОТКИ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ С ПРИМЕСЬЮ ХРОМА

Б. Б. Педько, Э. В. Лебедев

ТГУ, Тверь

Известно, что наличие примесей хрома в объеме кристаллов LiNbO_3 приводит к появлению люминесценции в диапазоне 700—1100 нм при возбуждении светом ближнего ультрафиолетового и видимого диапазона длин волн [1]. Исследование спектров возбуждения люминесценции в легированных ионами Cr кристаллах LiNbO_3 может служить методом исследования структуры энергетических уровней, возникающих в данном материале при введении примеси [2].

Нами проведены исследования спектров люминесценции и абсорбции монокристаллов ниобата лития различного состава с примесью хрома. Ряд кристаллов был выращен из стехиометрического расплава, а другая часть была выращена конгруэнтными. Часть образцов была подвергнута VTE-обработке с целью изменения состава кристалла за счет миграции ионов лития в объем образца из шихты с избытком лития при высокотемпературной обработке. Ряд кристаллов подвергался редуцированию и оксидированию с целью изменения валентного состояния ионов хрома. Хром вводился в расплав в виде соответствующего окисла в концентрациях до 1 ат. %, а контроль реального вхождения ионов хрома в объем кристаллов проводился по методу микропробы. Обработка и исследование кристаллов производились совместно с группой оптических исследований профессора З. Каппхана на физическом факультете г. Оснабрюк (ФРГ).

Результаты исследования эмиссионного спектра полностью соответствуют [1]. В спектрах возбуждения в диапазоне 250—800 нм фиксировался ряд пиков, величина и искаже-

ние которых изменялись с увеличением концентрации примеси хрома. Так, например, пики в диапазоне 440—450 нм были характерны для кристаллов с малыми концентрациями примеси, а в диапазонах 470—495 нм и 535—595 нм с большими. Окислирование и редуцирование не изменяет вид спектров люминесценции, несколько изменяя спектры возбуждения в кристаллах с большими концентрациями хрома, что указывает на затрудненность перехода ионов хрома в иное валентное состояние в уже выращенных кристаллах.

В то же время интерпретация полученных спектров возбуждения с учетом данных [3] указывает на возрастание концентрации ионов хрома Cr^{2+} с увеличением концентрации примеси в объеме кристаллов, задаваемой ростовыми факторами, и возможность образования различных комплексов с участием ионов Cr при концентрации последних свыше 1 ат. %.

Исследования показали, что VTE-обработка изменяет эмиссионный спектр и соответствующий спектр возбуждения люминесценции. Особенно это сказывается на спектре R-линии хрома. Тонкая структура эмиссионного спектра R-линии в диапазоне 722—736 нм существенно меняется после VTE-обработки и описывается в рамках модели, разработанной Каппханом и сотрудниками. Концентрация же введенной примеси в большей степени влияет только на интенсивность данной линии спектра люминесценции.

Исследование спектров возбуждения может служить тонким методом исследования структуры энергетических уровней примесных кристаллов LiNbO_3 .

1. Glass A. M. // J. Chem. Phys. 1969. V.50. № 4. P. 1501—1509.
2. Педько Б. Б. // Тезисы докладов XIII конф. по физ. сегнетоэл. Тверь, 1992. Т. 2. С. 56.
3. Michel-Colendini F. M., Moratti P., Chermette H. // Cryst. Latt. Def. and Amorph. Mat. 1987. V. 15. P. 65—69.

ИССЛЕДОВАНИЕ УГЛОВЫХ И ТЕМПЕРАТУРНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ ИНТЕНСИВНОСТИ МАЛОУГЛОВОГО РАССЕЯНИЯ В КРИСТАЛЛЕ CsPbCl_3

О. Ю. Маркова, Ю. Г. Кубарев, С. Б. Кругляшов,
А. Н. Филаткин

ГТА, Высшая школа МВД РФ, Красноярск

Фазовые переходы (ФП) в реальных кристаллах сопровождаются образованием гетерофазных состояний в узкой температурной предпереходной области высокосимметричной фазы. Гетерофазные состояния представляют собой регулярные крупномасштабные структуры и являются включениями низкотемпературной фазы в исходную. Исследованию динамики таких состояний с целью изучения механизма фазового перехода в реальном кристалле и посвящена настоящая работа.

Изучается угловая и температурная зависимости интенсивности малоуглового (в пределах 5.5°) рассеяния света (МРС) при кубическо-тетрагональном фазовом переходе в кристалле CsPbCl_3 . По угловым зависимостям интенсивности МРС можно установить, что вдали от точки ФП рассеяние мало, а при $T - T_c \approx 2$ К центральный пик рассеяния сужается и видна дифракция на обнаруженных ранее периодических неоднородностях с характерным периодом ~ 30 нм. Однако визуализация крупномасштабной структуры становится возможной только при $T - T_c = 0.9$ К, когда объем новой фазы становится близким к порогу протекания. Перестройка структуры кристалла начинается задолго до фазового перехода и обнаруживается по угловым зависимостям интенсивности МРС. При $T - T_c = 0.1$ К наблюдается исчезновение дифракции, что, по-видимому, связано с возникновением фазы "хаотизации" (развала) структуры. Полученные угловые зависимости МРС в кристалле CsPbO_3 еще раз подтверждают, что гетерофазные состояния есть включения низкосимметричной фазы в высокосимметричной

ную. Температурные зависимости интенсивности МРС получены компьютерной обработкой результатов угловых измерений. Интенсивность МРС вдали от точки ФП практически не изменяется, но при $T - T_c \approx 2$ К интенсивность МРС аномально нарастает и достигает максимума при $T - T_c = 0.9$ К, т. е. в момент начала визуализации крупномасштабной структуры. В непосредственной близости от точки ФП ~ 0.1 К интенсивность МРС падает, а затем резко возрастает при температуре, соответствующей точке ФП. При увеличении угла рассеяния интенсивность МРС на гетерофазной структуре уменьшается.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМЫ ВКЛЮЧЕНИЙ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ФАЗЫ В ИСХОДНУЮ ПРИ КУБИЧЕСКО–ТЕТРАГОНАЛЬНОМ ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ В $BaTiO_3$

С. Б. Кругляшов, Ю. Г. Кубарев

Высшая школа МВД РФ, ГТА, Красноярск

Исследования фазовых переходов в некоторых реальных кристаллах обнаружили вблизи температуры точки Кюри гетерофазные состояния, характеризующиеся строгой периодичностью и макроскопическими размерами включений (от десятков до сотен мкм) низкотемпературной фазы в исходную. Как было установлено ранее, форма включений крупномасштабной структуры определяется симметрией исходной фазы. Для титаната бария эти крупномасштабные образования должны иметь вид параллельных пластин, ориентированных вдоль кристаллографического направления [110] и расположенных на расстоянии порядка нескольких десятков мкм друг от друга. Температурный интервал существования этих неоднородных состояний имеет ширину около 1 К вблизи точки Кюри. Экспериментальные исследования в целом подтверждают выводы теории о форме

включений. Однако отсутствие у включений отчетливо выраженных границ, а также слишком малое значение дву-преломления в их центре (на порядок меньше скачка в точке фазового перехода) позволяет высказать предположение об их цилиндрической форме, характерной, вообще говоря, для кристаллов с одноосной симметрией исходной фазы. С целью проверки этого предположения были проведены измерения зависимости величины разности хода обыкновенного и необыкновенного лучей от поперечной координаты внутри одного включения. Полученные результаты использовались при вычислении дву-преломления с учетом характерного для цилиндрического включения изменения оптической длины пути луча. Исследования показали, что в этом случае дву-преломление остается практически постоянным по всей ширине включения, а его значение (2.5×10^{-2}) совпадает с величиной скачка в точке фазового перехода. Следует заметить, что поскольку измерения дву-преломления проводились методом Берека, а использование более чувствительного метода Сенармона было затруднено невозможностью такой тонкой фокусировки лазерного луча, то погрешности измерений были достаточно велики, достигая 15—20 % вблизи границ включений.

ПРОСТРАНСТВЕННО-ВРЕМЕННЫЕ СТРУКТУРЫ ВБЛИЗИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ

Ю. Г. Кубарев, О. Ю. Маркова, С. Б. Кругляшов

ГТА, Высшая школа МВД РФ, Красноярск

Благодаря развитию синергетической концепции было установлено, что фазовый переход реализуется в результате самоорганизации, которая определяется как минимум тремя степенями свободы, отвечающими параметру порядка, сопряженному полю и управляющему параметру. Эти степени свободы сводятся к одной — параметру порядка — только для описания квазистатического фазового превра-

щения, а в общем случае каждая из них имеет самостоятельное значение. В результате этого в сильно неравновесной системе кроме процесса релаксации может осуществиться реактивный режим, приводящий к образованию когерентной структуры. Изучению таких когерентных структур типа крупномасштабных образований и посвящена настоящая работа.

Методом оптической спектроскопии в семействе перовскитов изучались следующие свойства крупномасштабных структур (КМС):

1. Температурная зависимость двупреломления высокосимметричной фазы;
2. Эволюция предфазового состояния;
3. Малоугловое рассеяние света внутри КМС;
4. Форма и размер КМС в зависимости от температуры;
5. Влияние внешнего электрического поля на температурный интервал существования КМС и фазу хаотизации;
6. Статическая и динамическая неоднородность предфазового состояния;
7. Фрактальные характеристики пространственных и временных неоднородностей высокосимметричной фазы.

Установлено, что в кристаллах с особенностями структуры в предпереходной фазе многие зависимости физических величин имеют вид дробных температурных, временных или частотных асимптотик, что указывает на фрактальную структуру вещества в этой области. Показано, что в таких структурах релаксационные процессы протекают значительно медленнее, чем экспоненциальные. Причина этого может быть связана не только со структурной неоднородностью, но и со случайным характером временных переменных. Исходя из конечной цели исследования — построения теории когерентных структур, предлагается разработка математического аппарата для описания неоднородных (фрактальных) систем.

ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ НА СВОЙСТВА ГЕТЕРОФАЗНЫХ СОСТОЯНИЙ В КРИСТАЛЛЕ CsPbCl_3

О. Ю. Маркова, Ю. Г. Кубарев, С. Б. Кругляшов

ГТА, Высшая школа МВД РФ, Красноярск

Фазовый переход в ряде реальных кристаллов сопровождается аномалиями оптических свойств, связанных с появлением гетерофазных крупномасштабных структур в непосредственной близости от точки перехода.

Целью настоящей работы является исследование влияния приложенного к кристаллу CsPbCl_3 внешнего электрического поля на эволюцию гетерофазных состояний, возникающих вблизи кубическо-тетрагонального фазового перехода.

Наряду с другими физическими свойствами в непосредственной близости от точки фазового перехода испытывает значительные аномалии и величина двупреломления. Обычно измерения двупреломления производились с помощью компенсатора Берека. В данной работе измерения двупреломления выполнялись с помощью более чувствительного метода Сенармона. Полученные температурные зависимости двупреломления показали, что при $T - T_c = 2$ К двупреломление аномально нарастает и достигает максимума при $T - T_c = 0.9$ К, т. е. в тот момент, когда возможна визуализация возникающей крупномасштабной структуры. При $T - T_c = 0.1$ К величина двупреломления резко падает, что связано с фазой “хаотизации” крупномасштабной структуры.

Внешнее постоянное электрическое поле прикладывалось к кристаллу вдоль кристаллографического направления [110]. Получены температурные зависимости двупреломления при различных значениях напряженности электрического поля в кристалле CsPbCl_3 — от 700 В/см до 2 кВ/см. Как и ожидалось, при увеличении величины напряженности электрического поля точка фазового перехода

смещается вверх по температуре, а температурный интервал существования гетерофазных состояний увеличивается и приводит к размытию самого фазового перехода. Причем при увеличении поля уменьшается значение спада величины двупреломления в непосредственной близости от точки фазового перехода, что, по-видимому, связано с уменьшением температурной области существования фазы "хаотизации", т. е. по сути крупномасштабная структура плавно переходит в доменную без скачка двупреломления.

ВЛИЯНИЕ ДЕФЕКТОВ НА ЭФФЕКТИВНЫЙ АНГАРМОНИЗМ МОНОКРИСТАЛЛОВ КВАРЦА

Б. П. Сорокин, Д. А. Глушков, П. П. Турчин
КГУ, Красноярск

Изучение природы ангармонизма кристаллов составляет актуальную задачу физики твердого тела. Одним из проявлений ангармонизма является существование температурных зависимостей упругих постоянных II порядка (УПП) кристаллов, которые связаны, в конечном счете, с определенными линейными комбинациями упругих постоянных II и III порядков. Попытки теоретического расчета коэффициентов температурных зависимостей УПП производились и показали хорошее соответствие с экспериментом для щелочно-галлоидных кристаллов кубической симметрии, однако информации о таких расчетах по тригональным кристаллам, в частности, по широко используемому кристаллу кварца, нет, как и информации о влиянии дефектов решетки на величины УПП и температурные зависимости УПП. Изучение природы этих зависимостей имеет и большое прикладное значение.

В работе исследуются особенности распространения объемных акустических волн (ОАВ) при воздействии одноосного механического давления и температуры в кристаллах

кварца с различной известной концентрацией примесей с целью выявить влияние дефектов решетки на ангармонические упругие свойства и температурные зависимости УППП этих монокристаллов.

Для исследований использовались монокристаллы кварца с двумя известными концентрациями примесей. Измерения скоростей ОАВ проводились с помощью импульсной ультразвуковой методики [1] с чувствительностью не хуже 10^{-6} . Давление в пределах $0-10^6$ Па прилагалось с помощью механического пресса. Исследуемые образцы в виде параллелепипедов с линейными размерами ≈ 1 см были ориентированы с помощью рентгеновского дифрактометра с точностью не хуже $3'$. Неплоскостность и плоскопараллельность граней составляла ± 1 мкм/см. Различия в соответственных коэффициентах управления скоростями ОАВ, которые использованы для расчета полных наборов тензоров УППП, имеют непосредственную связь с дефектностью кристаллов и анализируются с позиций изменения исходного ангармонизма решетки.

1. Зицеева М. П., Кокорин Ю. И., Сандлер Ю. М. и др. Нелинейные электромеханические свойства анизотричных кристаллов. Новосибирск: Наука, 1986. 176 с.

АЛГОРИТМ РЕШЕНИЯ ОБРАТНОЙ ЗАДАЧИ КРИСТАЛЛОАКУСТИКИ

В. А. Сапожников, И. С. Олейник, С. И. Бурков,

Б. П. Сорокин

КГУ, Красноярск

Определение компонентов материальных тензоров кристалла C_{ij} (модули упругости) и e_{pi} (пьезоэлектрические постоянные), исходя из данных акустического эксперимента, представляет собой так называемую обратную задачу кристаллоакустики. Если при вычислении относительно малого числа независимых компонентов тензоров C_{ij} и e_{pi} для вы-

сокосимметричных кристаллов проблемы точности таких вычислений, как правило, не возникает, то увеличение числа независимых компонентов указанных тензоров в низкосимметричных кристаллах приводит к необходимости иметь соответственное большое число, в принципе, нелинейных уравнений, связывающих скорости звука с искомыми величинами. Тогда точность определения конечных значений $C_{\mu\nu}$ и $e_{n\mu}$ оказывается связанной не только с исходными экспериментальными данными, но и с корректностью алгоритма решения системы нелинейных уравнений.

Хотя имеется ряд работ, посвященных методам расчета упругих констант centrosимметричных монокристаллов [1, 2], для пьезоэлектрического низкосимметричного кристалла данный расчет представляет собой довольно сложную задачу вследствие плохой обусловленности получаемой системы уравнений. в частности, ошибка определения компонентов $e_{n\mu}$ может достигать 50 % [3].

В настоящей работе предложен алгоритм расчета $C_{\mu\eta}$ и $e_{n\mu}$ для моноклининого кристалла точечной группы симметрии 2. На примере кристалла NH_4HSeO_4 [3] выполнен расчет всех компонентов материальных тензоров модулей упругости $C_{\mu\eta}$ и пьезокоэффициентов $e_{n\mu}$. Выполнен анализ различных численных методов расчета, таких, как метод наименьших квадратов с параметром регуляризации, метод множителей Лагранжа, методы градиентного типа с растяжением пространства и линеаризации системы уравнений. Совокупность перечисленных методов послужила основой при разработке предлагаемого алгоритма. На его основе развита методика проверки корректности и уточнения экспериментальных значений фазовых скоростей объемных акустических волн, используемых в расчетах.

1. Крупный А. И., Альчиков В. В., Александров К. С. // Кристаллография. 1971. Т. 16. В. 4. С. 801—806.
2. Александров К. С., Альчиков В. В., Беликов Б. П. // Изв. АН СССР. Сгр. геол. 1974. В. 10. С. 15—24.

3. Альчиков В. В., Гырылов Е. И., Зражевский В. М., Шабанова Л. А. Программа расчета упругих постоянных анизотропных сред. Препринт Института физики СО АН СССР 1361 Ф. Красноярск. 1986.

АНИЗОТРОПИЯ ПОТОКА ЭНЕРГИИ ОТТЕКАЮЩИХ ПОВЕРХНОСТНЫХ АКУСТИЧЕСКИХ ВОЛН В КРИСТАЛЛАХ ГРУППЫ СИММЕТРИИ 32

Б. П. Сорокин, С. И. Бурков, Р. Р. Абушаев
КГУ, Сибирская аэрокосмическая академия, Красноярск

Оттекающие поверхностные акустические волны (ОПАВ), существование и условия распространения которых до настоящего времени детально не изучены, являются неоднородными волнами, характерной особенностью которых является "нечувствительность" к состоянию свободной поверхности кристалла вследствие переизлучения части энергии волны в глубину [1]. При этом изучение условий возникновения такого оттока энергии представляет интерес с точки зрения кристаллоакустики и акустоэлектроники, поскольку ОПАВ реально обладают свойствами поверхностных и, частично, объемных волн.

В настоящей работе выполнен анализ условий существования и распространения ОПАВ в пьезоэлектрических кристаллах на примере кристаллов точечной группы симметрии 32 — кварца и лангасита. Лангасит ($\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$) — кристалл, обладающий термостабильными направлениями, но значительно большими коэффициентами электромеханической связи (КЭМС) как для объемных, так и для поверхностных акустических волн по сравнению с кварцем [2]. Выполнен расчет анизотропии характеристик распространения ПАВ и ОПАВ, таких как фазовые скорости, КЭМС, углы отклонения потока энергии от сагиттальной плоскости и коэффициенты затухания α вдоль направления распространения ОПАВ. Величины α определяются в данном слу-

чае из соотношения для амплитуды волны, распространяющейся вдоль направления x_1 свободной поверхности $U(x,t) = \exp(-\alpha x_1) \cdot \exp(i\beta)$, и пропорциональны отклонению $\arctg(P_3/P_1)$, где P_1 и P_3 — проекции вектора потока энергии ОПАВ на направления x_1 и x_3 [1]. Для создания акусто-электронных устройств представляют интерес направления, в которых коэффициент α минимален.

Показано, что существование ОПАВ обусловлено только степенью анизотропии акустических свойств кристалла. Так, например, в плоскости (001) кристалла лангсита возможно существование двух ветвей ОПАВ, в то время как в кристалле кварца в аналогичной ситуации существует одна. Для расчетных и экспериментальных ситуаций получены хорошие совпадения результатов.

1. *Eric L. Adler* // Trans. on UFFC. 1994. V. 41. № 5. P. 699—705.

2. *Sorokin B. P., Turchin P. P., Burkov S. I., et al.* // Abstr. of IEEE International Frequency Control Symp. Honolulu (USA). 1996. p. 88.

ОСОБЕННОСТИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ АКУСТИЧЕСКИХ ВОЛН В ПЬЕЗОЭЛЕКТРИКЕ $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ В УСЛОВИЯХ ОДНОРОДНЫХ ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ

**К. С. Александров, Б. П. Сорокин, П. П. Турчин,
С. И. Бурков, Д. А. Глушков**

Институт физики им. Л. В. Киренского СО РАН, КГУ, Красноярск

Монокристаллы лангсита $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ относятся к точечной группе симметрии 32, но являются более перспективным материалом для применения в устройствах акусто-электроники в сравнении с пьезокварцем, главным образом, из-за большего значения коэффициента электромеханической связи. Ранее нами были выполнены комплексные исследования линейных и нелинейных электромеханических

свойств лангасита, следствием которых стало изучение анизотропии акустических характеристик объемных (ОАВ) и поверхностных (ПАВ) акустических волн в случае возмущения кристалла однородным электрическим полем \vec{E} и статическими механическими напряжениями $\vec{\tau}$ [1]. Для анализа влияния температуры сделаны прецизионные измерения температурных зависимостей не только упругих, но и пьезоэлектрических и диэлектрических свойств [2]. В целом проведенные исследования необходимы для оптимального выбора срезов и направлений в данном кристалле в интересах возможных практических приложений в акустоэлектронике (анизотропия тензочувствительности сенсорных устройств, термостабильные срезы для ПАВ) и в пьезотехнике (высокостабильные пьезорезонаторы).

Проведен анализ распространения ОАВ в условиях внешних воздействий с помощью модифицированного тензора Грина-Кристоффеля, записанного для действия $\vec{E} - \Gamma_{BC}^*(\vec{E})$ и $\vec{\tau} - \Gamma_{BC}^*(\vec{\tau})$ [3]. Достаточным оказывается учет вкладов только линейных по воздействию членов. Компоненты $\Gamma_{BC}^*(\vec{E}, \vec{\tau})$ являются комбинациями линейных и нелинейных (упругих постоянных 3-го порядка, нелинейного пьезоэффекта, электрострикции и диэлектрической нелинейности) материальных постоянных. Расчет анизотропии распространения ПАВ в условиях внешних воздействий выполнен с помощью численного моделирования.

Ниже представлены основные результаты работы:

1) Проанализированы особенности изменения акустических свойств данного кристалла, возникающие при изменении эффективной симметрии вследствие приложенных воздействий.

2) Приложение $\vec{E} \perp [100]$ не изменяет скорости распространяющихся вдоль и перпендикулярно оси 2 ОАВ (в линейном приближении по \vec{E}).

3) Подтверждено существование термостабильных срезов для распространения ОАВ.

4) Для любых ориентаций изменение скорости ПАВ минимально, когда механическое одноосное давление прилагается перпендикулярно направлению распространения ПАВ и сагиттальной плоскости, и максимально, когда давление приложено вдоль направления распространения.

5) Для ПАВ максимальное значение $\alpha_{V_i}^E = 10^{-11} \text{ мВ}^{-1}$ достигается, когда волна распространяется вдоль $[100]$ и $\bar{E} \parallel [100]$.

6) Результаты численного эксперимента для ПАВ показали, что существуют срезы и направления, в которых равенство нулю температурного коэффициента задержки первого порядка сочетается с величинами k^2 (коэффициент электромеханической связи), большими, чем для ST-среза кварца. Нужно отметить сильную анизотропию параметров распространения ПАВ в окрестности направлений температурной компенсации.

1. Alexandrov K. S., Sorokin B. P., Turchin P. P. et al. // Proc. of IEEE Ultrasonic Symp. Seattle. 1995. P. 409—412.
2. Sorokin B. P., Turchin P. P., Burkov S. I. et al. // Proc. of IEEE International Frequency Control Symp. Honolulu. 1996. P. 161—170.
3. Зайцева М. П., Кокорин Ю. И., Сандлер Ю. М. и др. Нелинейные электромеханические свойства ацентричных кристаллов. Новосибирск: Наука. 1986. 177 с.

О МЕХАНИЗМЕ ВЗАИМОСВЯЗИ ПРОЧНОСТНЫХ И АКУСТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

А. В. Шарко, С. А. Бабичев, В. Л. Ульянов

Херсонский индустриальный институт, Херсон, ТПУ, Томск

Одна из проблем физики реальных твердых тел связана с установлением соотношений между различными свойствами тела. Ранее нами для большой группы конструкционных материалов были установлены связи между их акустическими и прочностными характеристиками [1]. Цель настоящей работы состояла в экспериментальном исследовании

акустических (скоростей распространения ультразвуковых упругих волн v_1 и коэффициентов их затухания δ импульсным эхо-методом) и прочностных (пределов прочности σ_0 , относительных удлинений и сужений после разрыва) свойств поликристаллических алюминиевых сплавов (марок В 95, АК 6, Д 1, Д 16, Д 19) при различных способах их термообработки (старении, отжиге, закалке), установлении связей между ними и выяснении механизма взаимосвязи прочностных и акустических свойств этих материалов.

Показано, что изменение химического состава в пределах одной марки сплава практически не влияет на скорости упругих волн. Термообработка (закалка в воде и последующее естественное старение) вызывает увеличение скорости ультразвуковых волн по сравнению с ее значением до термообработки. При отжиге сплавов наблюдается рост v_1 , величина которого превышает изменение v_1 при искусственном старении закаленных образцов. Влияние процесса закалки на изменение скорости ультразвуковых упругих волн больше, чем процесса отжига. Данные по коэффициентам затухания δ позволяют выявить начальную стадию пережога сплава.

Выявлены связи между акустическими и прочностными характеристиками исследованных материалов после различных видов термообработок. С учетом анализа структуры сплавов было высказано предположение о механизме взаимосвязи между их акустическими и прочностными свойствами: а) в области напряжений, меньших их предела текучести $\sigma < \sigma_T$, в основе связи "механические — акустические характеристики" лежат представления о дислокационном поглощении энергии ультразвуковых волн; б) в области $\sigma_T \leq \sigma \ll \sigma_0$ — представления о взаимодействии ультразвуковых волн с изменяющейся в процессе деформации дислокационной структурой материала; в) в области $\sigma \leq \sigma_0$ — представления о взаимодействии ультразвуковых волн с

междузеренными дислокациями, микротрещинами, границами зерен различной ориентации.

Таким образом, в основе взаимосвязи прочностных и акустических свойств конструкционных материалов лежат механизмы взаимодействия ультразвуковых упругих волн с их дислокационной структурой на различных этапах деформации.

1. Ботаник А. А., Ульянов В. Л., Шарко А. В. Ультразвуковой контроль прочностных свойств конструкционных материалов. М.: Машиностроение. 1983. 80 с.

УПРУГИЕ И АКУСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АНИЗОТРОПНЫХ ИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ ПРИ ГИДРОСТАТИЧЕСКОМ СЖАТИИ

А. А. Гурченко, В. Л. Ульянов, А. И. Медовой

ТПУ, Томск; РАЕН, Москва

Современные теоретические и экспериментальные исследования упругих свойств кристаллических диэлектриков определяются проблемами физики анизотропных материалов и физической акустики кристаллов. Цель работы: на основании экспериментальных и теоретических исследований упругих и акустических свойств ионных диэлектриков установить общие для родственных соединений закономерности изменения этих свойств при гидростатическом сжатии.

Проведены экспериментальные (для монокристаллов NaCl, NaBr, NaI, KCl, KI при комнатной температуре, используя импульсный эхо-метод) и теоретические (для 16 галогенидов щелочных металлов, применяя модели решеток с деформируемыми ионами) исследования упругих и акустических характеристик диэлектриков с решеткой типа NaCl при гидростатическом сжатии. Установлено, что адиабатические модули упругости c_{11} и c_{12} монотонно возрастают, тогда как c_{44} возрастают для галогенидов натрия и убы-

вают для галогенидов калия: вторые менее устойчивы по отношению к деформациям сдвига, чем первые. Для исследованных монокристаллов соотношения между модулями Юнга E и сдвига G в разных кристаллографических направлениях имеют вид: $E_{100}(G_{111}) > E_{110}(G_{110}) > E_{111}(G_{100})$ и фактор упругой анизотропии ($A < 1$) уменьшается с давлением: с ростом гидростатического сжатия анизотропия упругих свойств возрастает.

Были выполнены расчеты модулей упругости деформированных всесторонним сжатием кристаллов по модели решетки с поляризуемыми ионами, используя экспоненциальную $f(r)$ и степенную $\phi(r)$ аппроксимации короткодействующих сил. Установлено:

а) наилучшее согласие с экспериментом наблюдается для c_{ik} , вычисленных при использовании аппроксимации $f(r)$;

б) фактор A уменьшается при сжатии, причем для галогенидов лития возможен переход от $A > 1$ к $A < 1$;

в) модель решетки с поляризуемыми ионами в большинстве случаев правильно описывает экспериментальные зависимости $c_{ik}(p)$ (p — давление всестороннего сжатия) и соотношения между производными от адиабатических модулей упругости по давлению:

$$c'_{ik} = \left(\frac{dc_{ik}^s}{dp} \right)_T : c'_{11} > c'_{12} > c'_{44} \text{ и } c'_{11} > 0, c'_{12} > 0, c'_{44} < 0.$$

На основании анализа изменений модулей Юнга и сдвига в произвольных кристаллографических направлениях при гидростатическом сжатии, их производных по давлению и построенных указательных поверхностей $E(\vec{n})$ и $G(\vec{n})$ для 16 кристаллов с решеткой типа NaCl установлено:

а) модель решетки с поляризуемыми ионами при выборе экспоненциальной аппроксимации $f(r)$ хорошо описывает изменения $E(\vec{n})$ и $G(\vec{n})$ при сжатии кристаллов;

б) с ростом давления возрастает анизотропия упругих свойств кристаллов, что приводит к “вытягиванию” указательных поверхностей в соответствующих направлениях

(например, E в $\langle 100 \rangle$ для галогенидов натрия, калия и рубидия).

Влияние давления на модули Юнга сильнее, чем на модули сдвига. Выявлены следующие закономерности. Для галогенидов лития в области давлений $p_{\text{атм}} \leq p < p_{\text{п}}$ ($p_{\text{п}}$ — давление перехода из структуры типа NaCl в структуру типа CsCl) возможны следующие соотношения между модулями Юнга и сдвига: $E_{100} (G_{111}) \lesseqgtr E_{110} (G_{110}) \lesseqgtr E_{111} (G_{100})$, где знак “ $<$ ” имеет место для интервала $p_{\text{атм}} \leq p < p_1$ и знак “ $>$ ” — для $p_1 < p < p_{\text{п}}$ (p_1 — давление, при котором $A = 1$). Для галогенидов лития при сжатии возможен переход в состояние упругой изотропии. Для галогенидов натрия, калия и рубидия всегда $E_{100} (G_{111}) > E_{110} (G_{110}) > E_{111} (G_{100})$. При этом для галогенидов калия и рубидия имеются направления, в которых эти модули упругости не изменяются при сжатии в достаточно широком интервале давлений.

Для анизотропных ионных диэлектриков кубической сингонии соотношения между скоростями упругих волн (чисто продольных v_l и поперечных v_t) в неограниченных упругих средах определяются фактором упругой анизотропии: если $A < 1$, то $v_{q100} (v_{q110}) > v_{q110} (v_{q111}) > v_{q111} (v_{q100})$ (для галогенидов лития в области $p_1 < p < p_{\text{п}}$ и галогенидов натрия, калия и рубидия в области $p_{\text{атм}} \leq p < p_{\text{п}}$), если $A > 1$, то эти неравенства изменяются на противоположные (для галогенидов лития в области $p_{\text{атм}} \leq p < p_1$).

В пространственно ограниченных анизотропных кристаллических средах (например, стержнях) в области давлений $p < p_{\text{п}}$ имеют место следующие соотношения для скоростей нормальных волн продольного v_l^n и крутильного v_t^n типов $v_{q100}^n (v_{q111}^n) \gtrless v_{q110}^n (v_{q110}^n) \gtrless v_{q111}^n (v_{q100}^n)$ (для упругих сред с $A \lesseqgtr 1$).

Для галогенидов калия и рубидия могут существовать такие направления, в которых скорости нормальных волн практически не изменяются при гидростатическом сжатии в достаточно широком интервале давлений.

АКУСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ ПРИ ТЕПЛОВОМ, РАДИАЦИОННОМ ВОЗДЕЙСТВИЯХ И НАВОДОРОЖИВАНИИ

В. Л. Ульянов, А. А. Ботаки

ТПУ, Томск

Для ионных кристаллов (в области напряжений, меньших их предела текучести) исследования акустических свойств определяются проблемами физики пластичности кристаллов и физической акустики. Цель работы состояла в экспериментальном исследовании зависимостей логарифмического декремента затухания ультразвуковых упругих волн δ от амплитуды относительной деформации ϵ_0 образцов (амплитудных зависимостей внутреннего трения (ВТ) $\delta(\epsilon_0)$) в пластически деформированных (сжатием: системы скольжений $\{110\}\langle\bar{1}10\rangle$ и $\{\bar{1}10\}\langle 110\rangle$; плотность дислокаций до деформации $\sim 10^5 \text{ см}^{-2}$, после деформации $\sim 10^7 \text{ см}^{-2}$) и подвергнутых облучению (при $T_{\text{обл}} = 295 \text{ К}$) рентгеновскими лучами (УРС-70, $t_{\text{обл}} = 3 \text{ ч}$), гамма-квантами (^{60}Co , поглощенная доза излучения $D_{\text{погл}} = 1.7 \text{ МДж/кг}$, энергия γ -кванта $E_\gamma = 1.25 \text{ МэВ}$, $t_{\text{обл}} = 10 \text{ ч}$), низкоэнергетическими электронами (линейный ускоритель У-10, $E_{\text{эл}} = 2 \text{ МэВ}$, мощность поглощенной дозы $P_{\text{погл}} = 300 \text{ Вт/кг}$) и наводороживанию ($t_{\text{навод}} = 1 \text{ ч}$, $p = 0.1 \text{ Тор}$) ионных диэлектриках (галогенидах натрия, калия) с помощью резонансного метода двухсоставного пьезоэлектрического вибратора в области 80—300 К.

Было показано, что в области амплитудно зависимого ВТ (АЗВТ: при $\epsilon_0 \geq \epsilon_{\text{кр}}$, $\epsilon_{\text{кр}}$ — критическая амплитуда, при которой появляется АЗВТ) в координатах " $\lg \delta_n - \lg(\epsilon_0 - \epsilon_{\text{кр}})$ " зависимости $\delta(\epsilon_0)$ описываются параллельными прямыми линиями, соответствующими разным температурам, и, следовательно, зависимости $\delta_n(\epsilon_0)$ являются степенными: $\delta_n - (\epsilon_0 - \epsilon_{\text{кр}})^n$, где $\epsilon_0^* = \epsilon_0 - \epsilon_{\text{кр}}$. После радиационного воздействия и

наводороживания эти степенные зависимости сохраняются, но уровень дислокационного поглощения энергии ультразвуковых волн уменьшается, а $\epsilon_{кр}$ смещается в сторону больших амплитуд ϵ_0 . Относительные изменения $\Delta\epsilon_{кр} / \epsilon_{кр}$ после облучения больше у тех кристаллов, у которых больше запасенная (на радиационных дефектах) энергия излучения. Относительные изменения δ при облучении ($\delta^{обл} / \delta^{необл}$) и наводороживании в области амплитудно независимого ВТ (АНВТ: при $\epsilon_0 < \epsilon_{кр}$) значительно меньше, чем в области АЗВТ. Результаты исследований $\delta(\epsilon_0)$ могут быть объяснены и проанализированы в рамках теории дислокационного ВТ, в основе которой лежит представление о преодолении дислокацией полей закрепляющих ее точечных дефектов при совместном действии внешнего напряжения и термических флуктуаций. Были найдены функция распределения дислокаций по длинам $N(L) - L^{-(n+4)}$, энергия активации $H_a(\epsilon_0^*)$, энергия связи H_0 дислокации с закрепляющими ее центрами. Было показано, что n и H_0 увеличиваются после радиационного воздействия и наводороживания. Вследствие облучения происходит радиационно стимулированная перестройка точечных дефектов как в ядре дислокации, так и в дислокационной атмосфере, приводящая к изменениям концентрации стопоров на дислокации (изменению n) и их природы (изменению H_0). Радиационно преобразованные стопоры способствуют более сильному закреплению дислокаций.

На основании анализа основных механизмов создания радиационных и при наводороживании дефектов в ионных диэлектриках (применительно к условиям облучения кристаллов в данной работе) были высказаны предположения о центрах торможения. В частности:

а) при рентгеновском и γ -облучении химически чистых кристаллов в качестве центров торможения дислокаций могут выступать дефекты типа $(X_3)_{аса}$ -центров: молекуляр-

ные ионы галоида, расположенные в двух анионных и одном катионном узлах;

б) при электронном облучении изменения $\delta_n(\epsilon_0)$ и H_0 обусловлены генерацией дивакансий $V_c^-V_a^+$ (шоттковских пар) и образованием дивакансионных комплексов;

в) в наводороженных кристаллах — это $(HX_2)_{аса}$ -центры, которые являются аналогами $(X_3^-)_{аса}$ -центров.

Проведен теоретический расчет коэффициентов торможения дислокаций в исследованных кристаллах с учетом ангармонических эффектов и основных механизмов торможения. Показано (на примере монокристаллов NaCl и KCl), что наилучшее согласие теоретических и экспериментальных значений коэффициента торможения наблюдается при учете таких фоновых механизмов как фоновый ветер (связан с рассеянием фононов в упругом поле движущейся дислокации, релаксация медленных фононов (связан с релаксацией фононов с малыми значениями групповых скоростей в упругом поле движущейся дислокации) и флаттер-эффект (связан с излучением фононов колеблющейся в тепловом поле решетки дислокацией). При этом для лучшего согласия теории и эксперимента необходимо учитывать радиус ядра дислокации.

АНОМАЛИИ ЗАВИСИМОСТИ СКОРОСТИ ЗВУКА ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ СМЕШАННОГО ТИПА

А. А. Мокеев, Ан. А. Мокеев

ВГУ, Витебск; МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва

Поляризация сегнетоэлектрика вблизи температуры фазового перехода T_t есть необратимое смещение $r_n = \xi \sigma_n + x_n$ ионов мягкой подрешетки и упорядочение их распределения по потенциальным ямам ширины D , глубины $U_0, U_n =$

$U_0[1 - \exp(-(\gamma_n - \xi\sigma_n)^2/D^2)]$, сдвинутым на $\pm h$ от нейтральных центров элементарных ячеек с векторами подрешетки \vec{p} к полюсам псевдоспинов σ_n . Энергия мягкой подрешетки — сумма энергии системы псевдоспинов, скрытых энергий W_n , энергий эквивалентных линейных осцилляторов $U_n = a(x_n)x_n^2/2$, с жесткостями, убывающими с ростом амплитуд $a(x_n) = \alpha(T_0 - T)$, ($T_0 = U_0/k_B$ — температура потери устойчивости). В молекулярном поле Лоренца-Вейсса с напряженностью $E_\lambda = P/3\epsilon_0$ мягкая подрешетка приобретает энергию $U_\lambda = -(PE_\lambda) = -fr_0^2$ и r_0 — когерентное смещение мягких ионов, которое стабилизируется взаимодействием с жесткими подрешетками с энергией $U_{sn} = br_n^2/2$, с жесткостью $b = \beta(T - T_c)$, растущей с удалением от температуры Кюри $T_c = U_c/k$ — от средней энергии $U_c = \langle U_n \rangle$. Если температура упорядочения псевдоспинов $T_k = e\xi E_\lambda/k$, к T_t , то сегнетофаза имеет свойства типа смещения, и эффективная температура потери устойчивости $T_{(0)} = T_0 + \beta(T - T_c) + T_\phi - T_\lambda$, $T_\lambda = f/\alpha$ действием флуктуаций поляризации — $T_\phi(T)$, увеличивается. Мягкая подрешетка с жесткостью $K = a + b + \phi - f$, $a = \alpha(T_0 - T)$, собственной частотой [1] $\omega_0 = K/m$, взаимодействует с акустической модой, имеющей невозмущенную частоту ω_α , скорость s и время затухания τ . Зависимость результирующей частоты этой моды [1] $\omega = \omega_\alpha(1 - Fc^{-2})$, $F = (2/m)A G^2/(1 - \omega_\alpha^2\tau^2)$ от температуры выражается функцией F , в которой в собственных сегнетоэлектриках $A = \omega_0$, а в несобственных $A = r_0/\omega_0$, $r_0 = (a\xi - esE)/(a + b + \phi - f)$ при T_t имеет минимум и испытывает скачок в сторону убывания в собственных и в сторону возрастания в несобственных сегнетоэлектриках. В сегнетоэлектриках смешанного типа $(Cs(H_2)_x(D_2)_{1-x}PO_4)$ вблизи фазового перехода $T > T_2$ уменьшение скорости звука $v = \omega/k$ под влиянием флуктуаций упругости (T_ϕ) замедляется, а при $T_t < T < T_2$ замедляется ее рост.

АНОМАЛИИ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ТЕПЛОЕМКОСТИ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ СМЕШАННОГО ТИПА

А. А. Мокеев, Ан. А. Мокеев

ВГУ, Витебск; МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва

Нагревание сегнетоэлектрика вблизи температуры фазового перехода T_t сопровождается изменением спонтанной поляризации P в результате необратимых сдвигов $r_n = \xi \sigma_n + x_n$ ионов мягкой подрешетки и разупорядочения их распределения по гауссовским потенциальным ямам ширины D , глубины U_0 , $U_n = U_0[1 - \exp(-x_n^2/D^2)]$, которые смещены на ξ от нейтральных центров элементарных ячеек решетки кристалла с векторами решетки \vec{n} к полюсам псевдоспинов $\vec{\sigma}_n$. Энергия мягкой подрешетки складывается из энергии псевдоспиновой системы, скрытой энергии W_n мягких ионов как нелинейных мягких осцилляторов и энергии эквивалентных линейных осцилляторов и энергии эквивалентных линейных осцилляторов $U_n = a(x_n)x_n^2/2$, с упругостью $a = \alpha(T_0 - T)$, убывающей с ростом амплитуды x_n с приближением температуры $T = E/k_B$ к температуре потери устойчивости $T_0 = U_0/k_B$. В молекулярном поле Лоренца-Вейсса с напряженностью $E_\lambda = P/3\epsilon_0$ мягкая подрешетка приобретает энергию $U_\lambda = -(PE_\lambda) = -fr_0^2$ и когерентные смещения мягких ионов r_0 , которые ограничиваются стабилизирующим взаимодействием с другими подрешетками с энергией $U_{sn} = U_{01}(1 - \exp[-r_n^2/D_1^2]) = b(r_n) r_n^2/2$, $b = \beta(T - T_0)$ — жесткость, растущая с удалением от температуры Кюри $T_c = U_c/k_B$, $U_c = \langle U_n \rangle$ средней энергии мягкого иона, когда тепловая энергия во все большей степени превращается в скрытую по-

тенциальную, и теплоемкость $C_{pE} = C_{pE}^y + C_{pE}^{\phi}$ сумма теплоемкости упорядочения и флуктуационной, неограниченно возрастает. Однако, прибавление возрастающей жесткости стабилизации $b = \beta(T - T_0)$ к убывающей жесткости мягкой подрешетки $a = \alpha(T_0 - T)$ приводит к ограничению роста и убыванию теплоемкости через рост эффективной температуры потери устойчивости $T_{(0)} = T_0 + \beta'(T - T_c) + T_{\phi} - T_{\lambda}$ ($T_{\lambda} = f/\alpha$ — сдвиг полем E_{λ} , T_{ϕ} — торможение флуктуациями). Вблизи T_c

$$C_{pE}^y = AT \{ [\beta(T - T_c) + \phi - f]^2 + (\alpha\beta - \beta^2)(T_0 - T)^2 \} / (T_{(0)} - T)^3 = AT / (T_{(0)} - T)$$

$$C_{pE}^{\phi} = VT^2 / (T_{(0)} - T)^{1/2}.$$

Ограничение роста теплоемкости наблюдается вблизи фазового перехода в титанате лития [1] и даже в триглицинульфате [2].

1. Glass A. M. // Phys. Rev. 1968. V. 172. P. 564.
2. Strakov B. A., Taraskin S. A., Fedorikin V. A., Minaeva K. A. // J. Phys. Soc. Jap. 1980. Suppl. P. 7.

РАЗМЫТИЕ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА РАСПАДОМ МОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛЯ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ СМЕШАННОГО ТИПА

А. А. Мокеев, Ан. А. Мокеев

ВГУ, Витебск; МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва

Спонтанная поляризация сегнетоэлектрика вблизи температуры фазового перехода T_t есть необратимый сдвиг $r_n = \xi \sigma_n + x_n$ ионов мягкой подрешетки и разупорядочения их распределения по потенциальным ямам ширины D , глубины U_0 , $U_n = U_0[1 - \exp(-x_n^2/D^2)]$, смещенных на ξ от нейтральных центров элементарных ячеек решетки кристалла с векторами решетки \vec{p} к полюсам псевдоспинов $\vec{\sigma}_n$. Энергия мягкой подрешетки складывается из энергии псевдоспино-

вой системы, скрытой энергии W_n мягких ионов как нелинейных мягких осцилляторов и энергии эквивалентных линейных осцилляторов $U_n = a(x_n)x_n^2/2$, с упругостью $a = \alpha(T_0 - T)$, убывающей с ростом амплитуды x_n с приближением температуры $T = E/k_B$ к температуре потери устойчивости $T_0 = U_0/k_B$. В молекулярном поле Лоренца-Вейсса с напряженностью $E_\lambda = P/3\epsilon_0$ мягкая подрешетка приобретает энергию $U_\lambda = -(PE_\lambda) = -fr_0^2$ и когерентные смещения мягких ионов r_0 , которые ограничиваются стабилизирующим взаимодействием с другими подрешетками с энергией $U_{sn} = U_{01}(1 - \exp[-r_n^2/D_1^2]) = b(r_n) r_n^2/2$, жесткостью $b = \beta(T - T_0)$, растущей с удалением от температуры Кюри $T_c = U_c/k_B$, $U_c = \langle U_n \rangle$ — от средней энергии мягкого иона и складывающейся с жесткостью мягкой подрешетки. Если температура упорядочения псевдоспиновой системы $T_k = ehE_\lambda/k_B$, лежит между T_c и T_0 , то при $T < T_k$ сегнетоэлектрик имеет свойства типа смещения, модуль его поляризационной упругости $\alpha^{-1} = C_{kwx}^{-1}(T_{(0)} - T)$ убывает при приближении к T_0 все медленнее вследствие роста эффективной температуры потери устойчивости $T_{(0)} = T_0 + \beta'(T - T_c) + T_\varphi - T_\lambda$ добавлением растущей жесткости стабилизирующей системы $b = \beta(T - T_c)$ к убывающей жесткости мягкой подрешетки $a = \alpha(T_0 - T)$, тормозящим влиянием флуктуаций T_φ и распадом поля Лоренца $T_\lambda = f/\alpha = 0$. Спад обратной восприимчивости α^{-1} сменяется ее ростом, предотвращающим ее скачок при $T = T_k$, фазовый переход размывается $(Cs(H_2)_x(D_2)_{1-x}PO_4)$.

1. Галиярова Н. М., Горин С. В., Вологирова Л. Х. и др. // Изв. АН СССР. Серия физ. 1990. Т. 54. № 4. С. 795—800.

ОЦЕНКА ПРЕДЕЛОВ ВХОЖДЕНИЯ ЗОЛОТА В КРИСТАЛЛЫ МИНЕРАЛОВ

В. Л. Таусон, А. Г. Миронов, Н. Г. Бугаева, Т. М. Пастушкова
ИГХ им. А. П. Виноградова СО РАН Иркутск; БГИ СО РАН, Улан-Удэ

В экспериментах с радиоизотопом ^{195}Au , выполненных в 80-е годы А. Г. Мироновым и др. [1—3], были установлены максимальные содержания золота в различных минералах, причем эти концентрации считались предельными или близкими к ним, поскольку при дальнейшем увеличении содержания золота оно сбрасывалось на самородную форму. Вместе с тем ясно, что предел вхождения Au в минерал нельзя однозначно связывать с появлением элементного Au; этот предел следует рассматривать относительно соответствующего (обычно гипотетического) минерала — сульфида или оксида золота AuR (R — анионы S, O), или более сложного соединения с третьим элементом при экстраполяции его концентрации к нулю. Последний вариант более реалистичен ввиду неустойчивости или отсутствия упомянутых простых соединений золота. Вопрос о пределах вхождения Au в минералы очень важен как с теоретической точки зрения (определение концентраций и доли первичного золота в минералах пород, “истинного” кларка Au, оценка энергетических параметров смешения в твердых растворах для расчета коэффициентов распределения и констант обменных реакций, изучение эффектов “улавливания” Au дефектами кристаллической структуры минерала), так и для практики (оценка возможных потерь в хвостах на неизвлекаемые формы Au). Нами предлагается способ оценки пределов вхождения Au в кристаллы минералов в общем случае (т. е. при наличии и других форм нахождения элемента), базирующийся на использовании так называемых элементов-“проводников” (ЭП) золота [4]. ЭП создают повышенные активности Au-содержащих частиц во флюиде и приводят к сокристаллизации минерала с золотом по механизму образования неустойчивых, но реально

существующих промежуточных фаз, заменяющих в качестве ограничителей растворимости Au в минерале виртуальные краевые фазы типа AuR. Учет возможного влияния третьего компонента (ЭП) на вхождение Au осуществляется путем экстраполяции данных по содержанию равномерно распределенной формы Au, полученных в широком интервале концентраций ЭП, на нулевое содержание последнего. Предложенный метод реализован на CdS — минерале гриноките. В качестве ЭП использованы Se и As. Установленный предел вхождения Au — $(5 \pm 1) \cdot 10^{-3}$ мас. % при 500°C и 100 МПа — более чем в два раза превышает величину, определенную в отсутствие ЭП. Это позволяет заключить, что в “чистой” системе предел смесимости не достигается, даже если в кристаллах появляются включения элементного золота. Данное заключение является основанием для пересмотра ранее установленных максимальных содержаний Au в минералах. С этой целью предлагается применить принцип фазового соответствия, причем одним из участников минеральной пары должен быть минерал с достаточно высоким пределом вхождения Au и однородным его распределением, количественные параметры которого соответствуют изоморфным смесям (“минерал сравнения”). Для сульфидных минералов это может быть гринокит, для оксидов — предположительно магнетит. Постепенно увеличивая содержание ЭП в системе в области до насыщения “минерала сравнения” золотом, можно установить коэффициент распределения, используя который совместно с величиной предела вхождения Au в “минерал сравнения” оценить этот предел и для изучаемого минерала.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 96-05-64644).

1. Миронов А. Г., Гелетий В. Ф., Нестеров И. Н. и др. // Геохимия. 1986. № 5. С. 703—715.
2. Миронов А. Г., Таусон В. Л., Гелетий В. Ф. // Докл. АН. 1987. Т. 293, № 12. С. 447—449.

3. Миронов А. Г., Альмухамедов А. И., Гелстий В. Ф. и др. Экспериментальные исследования геохимии золота с помощью метода радиоизотопных индикаторов. Новосибирск, 1989. 281 с.
4. Таусон В. Л., Миронов А. Г., Смагунов Н. В. и др. // Геология и геофизика. 1996. Т.37, № 3. С. 3—14.

ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ НА ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ СИЛЛЕНИТОВ

Т. В. Панченко

ДГУ, Днепрпетровск

Широкозонные ($\Delta E_g \approx 3.3$ эВ) полупроводниковые кристаллы силленитов $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$ ($M = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Ti}$) используются в устройствах оптической обработки информации. Закономерным является интерес к влиянию легирования на их оптические и электрофизические свойства.

Представлены результаты исследования влияния ионов Al, Ga, Cr, Mn, Fe, V, Cu, Ag, Sn, Mo и дефектов нестехиометрии на оптическое поглощение, фоточувствительность, фотохромный эффект и эффект индуцирования примесной фоточувствительности в кристаллах $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ (BSO) и $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ (BGO) в диапазоне 0.3—3 мкм. Изучены токи термостимулированной деполяризации кристаллов BSO, легированных ионами Al, Ga, Cr, Mn в интервале температур $T = 300—800$ К.

Кристаллы были выращены методом Чохральского. Содержание активатора варьировалось в пределах 0.004—0.1 мас. %. Содержание дефектов нестехиометрии варьировалось изменением соотношения Bi:Si в пределах области гомогенности (12.6—15.7 мол. % SiO_2) кристаллов BSO.

В рамках теории кристаллического поля лигандов выполнен анализ спектров оптического поглощения кристаллов, легированных ионами переходных металлов. Полученные значения сил осцилляторов характерны для $d-d$ -переходов. Установлено, что ионы Cr, Mn и Cu распределе-

ны по окта- и тетраэдральным решеткам. Наилучшее совпадение экспериментальных и расчетных данных получено для ионов Cr^{3+} и Mn^{4+} , замещающих ионы V^{3+} в октаэдрических узлах с локальной симметрией C_{2v} . Показано, что в кристаллах, легированных ионами Fe, наблюдаются интеркомбинационные переходы благодаря эффекту “заимствования” интенсивности от полос переноса заряда по типу $\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}$ (координационное число 4). Ионы Cu^{2+} имеют преимущественно шестерную координацию.

Фотохромный эффект наиболее ярко выражен при легировании ионами Cr и Mn, в кристаллах с V он практически не наблюдается. Фотохромизм в кристаллах с ионами Al и Ga возможен лишь в области низких температур 80—300 К. Эффективность фотоиндуцированного окрашивания при легировании ионами Cr, Mn, Cu и Fe зависит от варьирования (путем отжига в вакууме) условий зарядовой компенсации в первой координационной сфере активатора. Механизм фотохромного эффекта при этом определяется процессами оптической перезарядки центров окраски по схемам: $\text{Cr}^{2+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$, $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$, $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$, $\text{Cu}^{+} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$. Изучена кинетика фотогенерации и разрушения центров окраски, выявлена многостадийность этих процессов.

Температурные зависимости краевого оптического поглощения подчиняются правилу Урбаха, параметры которого закономерно изменяются при нарушении стехиометрии в пользу V^{3+} . В частности, константа электрон-фононного взаимодействия g изменяется в пределах 1.16—1.52. В интервалах 190—240 К, 270—300 К, 400—430 К наблюдаются аномалии зависимостей $g(T)$, коррелирующие с аномалиями зависимостей $\Delta E_g(T)$.

Обсуждается роль ионов V^{3+} , V^{5+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , Cr^{3+} , Cr^{4+} , Mn^{4+} в формировании плеча оптического поглощения кристаллов ВМО.

Показано, что легирование обуславливает модуляцию спектров фотопроводимости. Понижение температуры приводит к значительной трансформации спектров фотопрово-

димости, при этом наблюдалось резкое усиление эффекта индуцирования примесного фотоотклика УФ-освещением.

Температурные зависимости собственной фотопроводимости демонстрируют наличие эффектов температурной активации и гашения. Для чистых кристаллов эти эффекты наблюдаются в области $T_1 = 140\text{—}400$ К. Легирование ионами Cr, Mn, Cu приводит к смещению области T_1 к более высоким температурам, кроме того эффекты активации и гашения наблюдаются в области $T < 150$ К. Результаты обсуждаются в рамках многоуровневой модели рекомбинации с s -центрами быстрой и r -центрами медленной рекомбинации, контролируемой t -уровнями прилипания. Определено влияние легирования на энергию активации и концентрацию t - и r -уровней.

Методами токов термостимулированной деполяризации определен ряд параметров электрически активных дефектов и показана важная роль в процессах формирования электретных состояний процессов электронной тепловой поляризации.

ТЕРМОДЕПОЛЯРИЗАЦИЯ КРИСТАЛЛОВ $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, ЛЕГИРОВАННЫХ ИОНАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Т. В. Панченко, Л. М. Карпова
ДГУ, Днепрпетровск

В кристаллах силленитов $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ (BSO) наблюдаются явления, обусловленные захватом носителей на глубокие уровни запрещенной зоны: термо- и фотоэлектретные состояния (ФЭС и ТЭС), фотохромный эффект. Ионы переходных металлов группы железа в качестве многозарядной примеси создают в широкозонных полупроводниках глубокие уровни, обусловленные расщеплением d -термов в поле лигандов. Представляется интересным исследование влияния легирования ионами переходных металлов группы же-

леза на формирование термоэлектретного состояния в кристаллах BSO.

В данной работе проведено исследование термоэлектретного состояния в нелегированных и легированных Cr, Mn и Fe кристаллах BSO, выращенных методом Чохральского. Определялись параметры электрически активных дефектов, ответственных за формирование ТЭС, такие как энергия термической активации E_a , величина частотного фактора, величины накопленного заряда Q .

Исследования проводились методом термодеполяризационного анализа (ТСД). Измерения токов ТСД были выполнены в температурном диапазоне (300—800 К). Полученные спектры ТСД для исследованных кристаллов имеют вид структурированных пиков в области от 300 до 523 К и широких куполообразных кривых с затянутым низкотемпературным склоном в области от 523 до 800 К. Значение Q для BSO:Cr составляет $7 \cdot 10^{-6}$ Кл, $E_a = 0.64, 0.9, 1.1$ эВ.

Термоэлектретные состояния оказываются чувствительными к варьированию температуры поляризации T_p и температуре отжига $T_{отж}$, что указывает на возможность ассоциации и диссоциации электрически активных дефектов. В связи с этим были выполнены эксперименты, направленные на выявление комплексования в этих кристаллах. Для каждой из $T_p = 323—523$ К варьировалось время выдержки от 5 до 60 мин, а также для каждой из $T_{отж} = 323—523$ К варьировалась длительность отжига $t = 5—60$ мин. Поляризующее напряжение $V = 180$ В и время поляризации $t = 30$ мин для всех экспериментов оставалось постоянным.

Показано, что значительный вклад в формирование ТЭС в кристаллах BSO:Cr вносит дипольный механизм поляризации.

ДИНАМИКА ИОННОЙ ОБЪЕМНО-ЗАРЯДОВОЙ ДЕПОЛЯРИЗАЦИИ СЛОЕВ SiO_2 НА ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНИЯ

Е. И. Гольдман, А. Г. Ждан, А. И. Медовой, Г. В. Чучева

ИРЭ, РАЕН, Москва

Ионная проводимость (ИП) — фундаментальное свойство изоляторов. Даже такие классические диэлектрики, как кварц и сапфир, при повышенных температурах обнаруживают заметную ИП. Противоречивость представлений о механизмах ионного электропереноса, большая практическая значимость изоляторов в технике и, в частности, в электронике обуславливают неизменный научный и практический интерес к изучению ИП.

В данной связи весьма актуальны исследования динамики ИП в технологически хорошо определенных и практически важных системах — слоях SiO_2 на поверхности Si. Поляризация/деполяризация диэлектрика в режиме линейной развертки по напряжению, проявляющаяся во внешне простой и наглядной форме — в виде узких пиков тока, должна давать обширную и ценную информацию о кинетических характеристиках носителей заряда. Однако до сих пор интерпретация результатов подобных опытов базировалась исключительно на представлениях о равновесном (больцмановском) распределении ионов в диэлектрике, что противоречит многочисленным экспериментальным фактам.

В настоящей работе на основании результатов детальных экспериментов по динамической ионной деполяризации слоев SiO_2 на Si развиваются новые представления о ее механизме, учитывающие существенно неравновесный характер ионного транспорта.

Теория, базирующаяся на термоэмиссионном механизме переноса, с учетом захвата ионов объемными ловушками, сосредоточенными у контакта SiO_2/Si , качественно и количественно описывает все наблюдаемые особенности пиков деполяризационного тока — их зависимости от температу-

ры, напряжения, скорости развертки и начальной плотности поляризованного заряда.

Хорошее согласие теории с опытом позволило провести количественные оценки подвижности ионов, ее энергии активации, концентрации и глубины объемных ловушек и объяснить существенные расхождения в значениях этих параметров, приводимых в литературе.

О ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ КРИСТАЛЛОВ БЕРЛИНИТА

Б. Н. Колодиев, В. И. Лютин, А. И. Мотчаный,

П. П. Шванский

ВНИИСИМС, Александров

Проводилось изучение электрических и оптических свойств кристаллов берлинита, полученных гидротермальным методом [1, 2].

Показано, что пьезоэлектрический модуль d_{11} значительно превышает аналогичный показатель кварца.

В отличие от кварца, кристаллы берлинита обладают прямо противоположной анизотропией электрических свойств. Так, у берлинита, выращенного в растворах H_2SO_4 , удельное объемное сопротивление (ρ) вдоль оси Z на 1—1.5 порядка больше, чем по оси X, и составляет 10^{14} — $8 \cdot 10^{15}$ Ом см, а величины диэлектрической проницаемости $\epsilon_{33} = 4.3$ — 4.4 , $\epsilon_{11} = 4.6$ — 4.8 .

По ИК-спектрам поглощения обнаруживается значительное количество примесной воды в кристаллах, структурные полосы ОН-колебаний практически не проявляются. Интенсивность бесструктурной полосы 3300 см^{-1} для различных кристаллов неодинакова, что свидетельствует о возможности снижения содержания воды в кристаллах. Из-за наличия в них мелких двойников наблюдается разброс значений удельного угла вращения от 8 до 16 град/мм.

Наличие примесной воды в кристаллах берлинита, изменение ее концентрации и форм вхождения при изменении температуры приводят к нестабильности и температурному гистерезису его электрических свойств, к невоспроизводимости рабочих параметров резонаторов, а также к повышенным температурным коэффициентам частоты на “нулевых” срезах берлинита.

По температурным изменениям ρ наблюдается фазовый α - β -переход в кристаллах берлинита с точкой Кюри 586°C.

1. Шванский П. П., Лютин В. И., Хиджи В. Е. // Тезисы докладов 7 Всесоюзной конференции по росту кристаллов. М. 1988. Т. 2. С. 158.
2. Мотчаный А. И., Лютин В. И. // XIII Российское совещание по экспериментальной минералогии. Тезисы докладов. 1995. Черноголовка. С. 263.

ИССЛЕДОВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ ЦИНКИТА, ЛЕГИРОВАННЫХ ПРИМЕСЯМИ

В. М. Дубовская, Е. В. Коргунова, В. И. Лютин

ВНИИСИМС, Александров

Цинкит (ZnO), редко встречающийся в природе, обладает набором уникальных свойств и может найти широкое применение в пьезотехнике, опто- и акустоэлектронике. Пространственная группа симметрии цинкита — $R\bar{6}_3mc$, кристаллическая структура типа вюрцита. Особенности структуры и химических свойств позволяют растущим кристаллам легко захватывать примеси, которые при гидротермальном синтезе могут попадать в раствор как из шихты, так и из материала вкладыша, применяемого для защиты автоклава от агрессивных растворов.

С целью изучения влияния примесей на процессы кристаллизации и свойства цинкита были выращены кристаллы, легированные ионами переходных металлов (Mn , Fe , Co , Ni , $Ni + Co$, $Ni + Fe$) в различных концентрациях.

Опыты по выращиванию цинкита с примесями проводились по стандартной схеме перекристаллизацией шихты на

затравки. В качестве шихты использовали таблетки, спеченные из порошкообразного реактива ZnO. Добавки в виде окислов помещались вместе с таблетками в камеру растворения. Затравками, как правило, служили моноэдрические пластины, вырезанные из беспримесных кристаллов.

Легирующая примесь оказывала существенное влияние на цвет выросшего слоя. Mn окрашивает ZnO в красный цвет. Кристаллы с Fe^{3+} имеют окраску от желто-зеленой до коричневой в зависимости от концентрации, с Co — ярко-зеленую, с Ni — тускло-желтую. Добавки двухвалентного железа, изоморфно замещающего ионы цинка, угнетают рост всех граней кристалла. У кристаллов с Ni и Co окраска неравномерная: ярко-зеленая в пирамиде роста положительного моноэдра и светло-зеленая в пирамиде призмы (1010). При выращивании цинкита с Fe и Ni призрачная область темно-коричневая (очевидно, выпала фаза с избытком Fe), остальная зеленого цвета.

Исследованы спектры оптического поглощения кристаллов ZnO, легированных ионами переходных металлов в различных концентрациях. Съемка спектров проводилась на спектрофотометре "Specord M-40" в области 30 000—11 000 см^{-1} .

Установлена природа окраски кристаллов цинкита и сделаны выводы о валентности и координации ионов легирующей примеси.

О ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ТЕРБИЯ В МОНОКРИСТАЛЛАХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ОРТОТАНТАЛАТОВ

И. С. Быков, А. Б. Дубовский, Л. И. Казакова
ВНИИСИМС, Александров

Монокристаллы редкоземельных ортотанталатов RTaO_4 (R — Y, La, Lu), легированные ионами Tb^{3+} , выращены методами направленной кристаллизации из расплава.

Исследованы спектры оптического поглощения, фото- и рентгенолюминесценции при комнатной температуре. Установлено, что в спектрах поглощения легированных кристаллов присутствует ряд узких линий, характерных для $f-f$ -переходов ионов Tb^{3+} . В спектрах фото- и рентгенолюминесценции получен набор из семи групп полос, характерных для ионов Tb^{3+} : 380, 418, 437, 493, 544, 590, 630 нм. Распределение интенсивностей в спектрах зависит от концентрации ионов Tb^{3+} и коррелируется соотношением полос 418 и 544 нм. Выявлено, что наиболее эффективным люминофором являются монокристаллы $GdTaO_4:Tb$ ($\lambda_{max} = 544$ нм). Сравниваются различные механизмы передачи энергии возбуждения и люминесценции в системах $YTaO_4:Tb$ ($Ta \rightarrow Tb$), а также $RaTaO_4$ ($Ta \rightarrow R \rightarrow Tb$).

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛЕГИРОВАННЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА

**В. А. Лаптев, А. В. Помчалов, С. А. Мартынов,
Ю. Н. Пальянов, Ю. М. Борздов, А. Ф. Хохряков**
ВНИИСИМС, Александров, ИМиП СО РАН, Новосибирск

В работе изучались монокристаллы преимущественно кубооктаэдрической формы, а также образцы в виде плоскопараллельных ориентированных пластин. Объемное легирование алмаза осуществлялось в процессе его выращивания в аппаратах типа БАРС [1] и "наковальня с лункой" [2] в системе металл—растворитель электрически активных и технологических примесей. Электросопротивление, его температурная зависимость, ВАХ и другие характеристики измерялись для образцов, отличавшихся контролируемыми условиями их получения и кристаллографической ориентацией.

На основании полученных результатов обсуждаются возможности практического использования полупроводниковых монокристаллов как p -, так и n -типа проводимости.

1. Пальянов Ю. Н., Мадликовский И. Ю., Борздов Ю. М. и др. Выращивание крупных кристаллов алмаза на беспрессовых аппаратах типа "разреженная сфера" // ДАН СССР 1990. Т. 315. № 5 С. 1221
2. Булузов В. П., Лаптев В. А., Пренов В. А., Ротнер Ю. М. Получение и исследование синтетических полупроводниковых алмазов с различным типом проводимости // ДАН СССР 1976. Т. 226. № 2. С. 328.

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГАЗОФАЗНЫХ СЛОЕВ АЛМАЗА И СТРУКТУР НА ИХ ОСНОВЕ

**В. А. Лаптев, С. А. Мартынов, В. П. Варнин,
И. Г. Теремецкая, С. Ли, М. Г. Бондаренко, В. Г. Балакирев,
Ю. Н. Пальянов, Ю. М. Борздов, А. Ф. Хохряков**
*ВНИИСИМС, Александров, ИФХ РАН, АК Дайм, Москва,
ИМиП СО РАН, Новосибирск*

Алмазные слои толщиной 1—10 мкм были получены методом химического осаждения из активированной газовой фазы [1, 2] в установках типа "луна", разработанных в ИФХ РАН. Метод предусматривал возможность введения в газовую среду контролируемое количество легирующей алмаз примеси бора.

В качестве подложек использовались пластинки из природного и синтетического алмаза площадью 3—8 мм² и толщиной до 1.0 мм различной ориентации, а также из Si или SiC размерами соответственно 10—30 мм² и 0.2—1.0 мм как диэлектрические, так и полупроводниковые.

Гомо- и гетероэпитаксиальные алмазные слои и структуры на их основе изучались различными методами, в результате чего определены их основные электрофизические свойства (электропроводность, ее температурная зависимость, ВАХ, типы структурных дефектов и т. д.) в зависимости от условий выращивания. Обсуждены также возможности практического использования полученных результатов.

1. Варнин В. П. Роль термодинамических и кинетических факторов при росте алмаза из газовой фазы // В сб. "Технология производства и оборудование". М. 1991. Вып. 4. С. 70—97.
2. Лаптев В. А., Мартынов С. А., Балакирев В. Г. и др. Получение и исследование эпитаксиальных алмазных пленок из газовой фазы на синтетических монокристалльных алмазных подложках // В сб. "Технология производства и оборудование". М. 1991. Вып. 4. С. 31—34.

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА АЛМАЗА ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ И АЛМАЗА ГАЗОФАЗНОГО

В. Г. Балакирев, В. А. Лаптев, В. П. Варнин,
И. Г. Теремецкая

ВНИИСИМС, Александров, ИФХ РАН, Москва

Методами электронной микроскопии проводилось сравнительное изучение микрорельефа поверхностей кристаллов синтетического алмаза и алмазных пленок (алмаз газофазный). Изучение поверхностей алмазных пленок производилось непосредственно после изготовления; для синтетического алмаза такое изучение затруднено, так как в процессе обогащения происходит значительное изменение микрорельефа. Это затруднение удастся устранить путем механического извлечения (выковыривание иглой из металлической оболочки) кристаллов алмазов.

Для кристаллов алмаза показано, что типичным рельефом поверхностей грани $\{111\}$ является наличие ступеней в виде ломаных линий с углами между ними в 60° . На поверхности этой же грани обнаружена разупорядоченная графитовая пленка двух типов: для первого типа разупорядочение наблюдается вдоль направления $[0001]$, а для второго — смещение графитовых сеток вдоль плоскостей (0001) . Графитовые пленки первого типа рыхлые, они обволакивают детали рельефа поверхностей; пленки второго типа плоские, на них наблюдаются муаровые узоры. Типичным рельефом грани $\{100\}$ является присутствие разнооб-

разных ямок различного размера, имеющих ось симметрии 2-го, 3-го, 4-го порядков. Главные дефекты, по которым можно отличить алмазную пленку от монокристалльного алмаза — это содержание в них полисинтетических двойников и дефектов упаковки. В случае полигональных алмазных пленок при толщине этих пленок свыше 20 мкм на гранях (100) почти всегда присутствуют концентрические и спиральные ступени роста, что практически не наблюдается на монокристаллах алмаза.

Треугольные зубчатые ступени роста, типичные для грани октаэдра монокристалльного алмаза, никогда не наблюдаются на соответствующих гранях алмазных пленок.

Как показывают данные электронной микроскопии, у полигональных пленок вершины и ребра соседних кристаллитов могут находиться на расстояниях, меньших 1 мкм. Вследствие этого алмазные пленки обладают исключительными абразивными свойствами и можно затачивать инструмент с радиусом кривизны острия менее 1 мкм.

РАСЧЕТ ЭНЕРГИИ РЕШЕТКИ ДВОЙНИКА КРИСТАЛЛОВ ВИСМУТА

С. В. Ланкин, Ю. Т. Левицкий, А. И. Медовой

Пединститут, АмурКНИИ ДВО РАН, Благовещенск; РАЕН, Москва

Расчет энергии решеток имеет давнюю историю. Этой проблеме посвящено много работ. В большинстве случаев эту характеристику, к сожалению, не удастся точно вычислить из-за математических затруднений. Исследования показывают, что в первом приближении энергию решеток можно рассчитать с помощью уравнения Борна-Ланде

$$E = \frac{176.7}{cr} A \frac{n-1}{n}, \quad (1)$$

где A — постоянная Маделунга, n — борновский коэффициент, r — атомный радиус, c — структурная постоянная.

Пластически деформированный кристалл находится в термодинамически неустойчивом состоянии. Процесс двойникования происходит путем поглощения избытка энергии. Накопленную энергию деформации можно оценить по изменению межатомных расстояний.

В работе для расчета энергии решеток до и после двойникования использовали видоизмененное выражение Борна-Ланде

$$E = b \frac{n-1}{n}, E = a \frac{n-1}{n} \sqrt{\frac{\rho}{M}} \quad (2)$$

где ρ — плотность, M — молярная масса материала. Коэффициенты a , b , значения которых для кристаллов висмута при комнатной температуре найдены эмпирически и соответственно равны 628 и 420. В итоге получены следующие значения энергии решеток.

1. Висмут. Энергия решетки до двойникования 887 кДж/моль. Энергия решетки в двойниковом положении 873.6 кДж/моль. Энергия двойника 13.4 кДж/моль, что соответствует 0.14 эВ/ат.

2. Сурьма. Энергия решетки до двойникования 983.2 кДж/моль. Энергия решетки в двойниковом положении 968.1 кДж/моль. Энергия двойника 15.1 кДж/моль, что соответствует 0.16 эВ/ат.

1. Мамулов С. А. Способы вычисления энергии решетки кристаллов. Сталинск: НИГИ. 1961. 191 с.
2. Бойко В. С., Гарбер Р. Н., Косевич А. М. Обратимая пластичность кристаллов. М.: Наука, 1991. 280 с.

ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ ТВЕРДЫХ ТЕЛ СОГЛАСНО КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ

А. А. Пинский, А. И. Медовой

РАО, РАЕН, Москва

В работе [1] нами была рассмотрена связь между потенциалом Ленард-Джонса и явлением расширения твердых тел. Пользуясь законом о равномерном распределении энергии по степеням свободы и указанным потенциалом, была найдена связь между температурным коэффициентом линейного расширения сжимаемостью кристалла и объемом его элементарной ячейки. Получена вполне удовлетворительная корреляция между экспериментальными и расчетными значениями температурных коэффициентов для ряда твердых тел и жидкостей (при комнатных температурах).

В данной работе на основе квантовых представлений в приближении Эйнштейна (1906) получена зависимость коэффициента линейного расширения от температуры. При этом оказалось, что температурный коэффициент линейного расширения пропорционален изохорной молярной теплоемкости (закон Грюнайзена). Вычислено значение коэффициента Грюнайзена для металлов с кубической объемноцентрированной решеткой (1.75), с кубической гранецентрированной решеткой (2.625). Это хорошо коррелирует с экспериментальными данными, согласно которым значение коэффициента Грюнайзена для металлов лежит в пределах 1.5—2.5.

1. Пинский А. А., Медовой А. И. Потенциал Ленард-Джонса и тепловое расширение твердых тел // Труды II международной конференции "Реальная структура и свойства апериодических кристаллов". Александров. 1995.

ПИРОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В ТОНКИХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПЛЕНКАХ

Е. Ф. Певцов, М. И. Малето, А. С. Сигов
МИРЭА (технический университет), Москва

Обсуждаются результаты исследований пироэлектрического эффекта в пленках сложных окислов металлов, изготовленных по золь-гель технологии. Показано, что в пленках цирконата-титаната свинца пироэлектрический коэффициент может изменяться от $-2 \cdot 10^{-8}$ Кл/см²К до $+2 \cdot 10^{-8}$ Кл/см²К при изменении амплитуды соответствующих импульсов поляризирующего напряжения от +8 В до -8 В.

Проведено сопоставление измеренных таким образом петель пироэлектрического гистерезиса с измерениями остаточной поляризации импульсным методом и по частичным петлям гистерезиса.

Приведены результаты исследований изменения пироэлектрического отклика предварительно поляризованных образцов в течение нескольких недель. Показано, что методика контроля изменения во времени пироэлектрического отклика после поляризации импульсами напряжения может быть применена для исследований хранения заряда поляризации в конденсаторных сегнетоэлектрических элементах памяти без разрушения сохраняемой информации.

Предложен вариант схемы и конструкции сегнетоэлектрической памяти без разрушающего считывания по пироэлектрическому отклику.

ВЫРАЩИВАНИЕ И СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ НИОБАТА И ТАНТАЛАТА ЛИТИЯ

Л. А. Мусихин, Н. И. Козин, В. Ф. Сазонова,
В. Т. Габриэлян, В. В. Антипов, Н. Г. Сорокин
НИТИМР. Апатиты; СпБГУ; МИСиС, Москва

В работе рассмотрены причины возникновения и способы устранения оптической неоднородности в кристаллах ниобата и танталата лития, методы контроля оптической неоднородности и спектральные характеристики монокристаллов.

Контроль однородности кристаллов проводился интерференционным методом, измерениями остаточного светового потока и состава кристаллов по длине для излучения лазера с $\lambda = 1064$ нм.

Показано, что вариация двупреломления по длине кристаллов зависит от технологических параметров роста (начального состава расплава и его массы, а также от длины кристалла) и может достигать величины до 10^{-3} см⁻¹. Различные условия отжига могут существенно влиять на объемную неоднородность кристаллов за счет испарения и диффузии ионов лития.

Исследования однородности монокристаллов в параллельном проходящем через кристалл пучке лазерного излучения с $\lambda = 630$ нм показали, что кристаллы сильно отличаются по оптическому качеству и могут быть разделены на три характерные группы. Для кристаллов первой группы характер распределения состава по объему равномерный и не превышает 0.06—0.1 вес. %. Величина изменения двупреломления находится в пределах от 10^{-5} до $5 \cdot 10^{-5}$ см⁻¹. В таких кристаллах наблюдался низкий уровень внутренних напряжений, отсутствуют блоки и двойники. Состав таких кристаллов обычно отклоняется от конгруэнтного не более чем на 0.1 вес. %. Остаточный световой поток при апертуре лазерного пучка 5 мм менее 1 %.

Вторую группу составляют кристаллы, у которых изменение состава по длине носит нелинейный характер и превышает величину 0.5 %. В таких кристаллах наблюдается захват примесей, домены, малоугловые границы, двойники. Для них характерно отклонение состава от конгруэнтного в сторону увеличения количества лития более чем на 0.5 %. Величина градиента двупреломления в таких кристаллах составляет от $2 \cdot 10^{-4}$ до $8 \cdot 10^{-5}$ см^{-1} и величина остаточного светового потока доходит до 8 %.

Третью группу составляли кристаллы с мелкими, периодом от 50 до 150 мкм, слоями роста на фоне достаточно высокой общей однородности от $2 \cdot 10^{-5}$ до $6 \cdot 10^{-5}$ см^{-1} и составом, близким к конгруэнтному. Форма границ слоев роста соответствовала изотерме кристаллизации. Причиной их возникновения было, по-видимому, одновременное существование больших термических градиентов и градиента концентрации собственных компонентов из-за нестабильности мгновенной скорости роста на фронте кристаллизации.

Представлены экспериментальные данные о спектрах поглощения в видимой и ближней ИК-областях спектра кристаллов ниобата и танталата лития, выращенных из платиновых и платино-родиевых тиглей. Кристаллы, выращенные из платиновых тиглей, не имеют интенсивных линий поглощения в диапазоне длин волн 300—1100 нм, в то время как в спектрах кристаллов, выращенных из платино-родиевых тиглей, наблюдаются линии поглощения с максимумом на длинах волн 375 и 470 нм. Интенсивность этих линий поглощения зависит от условий выращивания кристаллов: парциального давления кислорода и азота в камере ростовой установки, а также времени работы тигля и степени его изношенности. В полученных кристаллах ниобата и танталата лития в области 1000—1100 нм интенсивные линии поглощения отсутствуют. Внедрения в решетку кристаллов окрашивающих примесей (кроме родия) и возникновения центров окраски не наблюдалось.

Измерения величины характерного пика поглощения вблизи 2870 нм показало его присутствие, но слабую интенсивность, которая не превышала величины $2\text{--}4 \text{ см}^{-1}$.

ТРАВЛЕНИЕ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ТЕТРАБОРАТА ЛИТИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ МАННИТА

И. Н. Лукина, В. А. Нефедов, Б. И. Заднепровский

МГАТХТ им. М. В. Ломоносова, Москва, ВНИИСИМС, Александров

Ранее было показано [1], что водные растворы глицерина, сорбита, ксилита и маннита являются травителями для монокристаллического тетрабората лития $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (ТБЛ), из которых растворы последнего в наибольшей степени удовлетворяют требованиям технологии травления кристаллических заготовок при изготовлении пьезоустройств на основе ТБЛ. В этой связи детально изучено взаимодействие кристаллов ТБЛ с системой маннит-вода ($\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6\text{-H}_2\text{O}$) в зависимости от концентрации травителя, температуры, скорости перемешивания, рН раствора, ориентации среза кристалла,

Установлено, что скорость травления возрастает при увеличении концентрации раствора и температуры (см. таблицу). При этом снижение интенсивности процесса ведет к уменьшению шероховатости (R_a) поверхности травления. Так, при комнатной температуре изменение соотношения $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6\text{:H}_2\text{O}$ от 1:5 до 1:9 R_a уменьшается от 0.3—0.4 до 0.04—0.10 мкм соответственно, оставаясь при дальнейшем разбавлении неизменной. Состав 1:9 использован для полирующего травления и точной посадки кристаллических элементов из ТБЛ на заданную частоту.

Таблица

Влияние концентрации и температуры раствора $C_6H_{14}O_6-H_2O$ на скорость травления (мкм/мин)

Т, °С	$C_6H_{14}O_6:H_2O$ мас. соотношение				
	1:15	1:12	1:9	1:7	1:5
22	0.65	0.67	0.67	1.30	3.19
30	0.81	0.90	1.39	1.90	3.62
40	0.91	1.38	1.69	3.15	3.71

Показано, что при обычно используемых скоростях перемешивания травителя, обеспечиваемого вращением образцов при $\omega \geq 180 \text{ мин}^{-1}$, процесс травления идет в кинетической области.

Потенциометрированием растворов после травления зафиксированы $pH = 4-5$. При этих значениях pH бор в растворе находится в виде трех типов комплексов $[B(OH)_4(C_6H_{14}O_6)_2]^-$, $B(OH)_3(C_6H_{14}O_6)$ и $B(OH)_3$. Количественно оценено их содержание.

Для срезов ТБЛ xz и yz в диапазоне углов $\beta_i^0 = 0-90^\circ$ получены распределения скоростей травления $V(\beta^0)$. Распределения имеют явную анизотропию, закономерно связанную с кристаллографической ориентацией срезов и не зависящую от состава травителя. Положение наиболее глубоких минимумов $V(\beta^0)$ хорошо соответствует ориентации проявляемых в облике ТБЛ граней $\{100\}$ и $\{202\}$ т. е. сеток кристаллической решетки, имеющих повышенную ретикулярную плотность.

1. Лиходед В. Н., Рухляда И. Н., Сорокина О. В. // 31-я научно-практ. конф. фак. физ.-мат. наук. М.: Университет Дружбы народов. Тез. докл. 1995. С. 29.

ИНТЕГРИРОВАННЫЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ УСТРОЙСТВА

А. С. Сигов, К. А. Воротилов, А. И. Медовой, Е. Ф. Певцов
МИРЭА, РАЕН, Москва

Уникальные физические свойства сегнетоэлектрических материалов (наличие спонтанной поляризации, переключаемой внешним полем; высокая диэлектрическая проницаемость; пиро- и пьезоэлектрические свойства; нелинейные оптические свойства) позволяют создать на их основе новый класс микроэлектронных устройств для приема, обработки и хранения информации, в которых активным элементом является тонкий слой сегнетоэлектрика.

В настоящем докладе будет рассмотрен ряд основных направлений в области интегрированных сегнетоэлектрических устройств:

1. Энергонезависимые, перепрограммируемые сегнетоэлектрические запоминающие устройства (ЗУ), которые, в отличие от существующих типов ЗУ, обладают большим быстродействием, большим числом циклов запись/чтение, длительным временем хранения информации, потенциально высокой степенью интеграции и высокой радиационной стойкостью.

2. Пироэлектрические приемники ИК-изображения с обработкой сигнала приборами с зарядовой связью (ПЗС), принцип действия которых в отличие от существующих типов подобных устройств не требует глубокого охлаждения.

3. Конденсаторные элементы с высокой удельной емкостью, позволяющие значительно уменьшить размеры конденсаторных структур в ИС, что является особенно важным при создании динамических ЗУ высокой степени интеграции, СВЧ ИС, схем обработки изображения в ПЗС, ПС обработки телевизионного сигнала и т. п.

4. Пьезодатчики и приборы акустоэлектроники, в том числе датчики давления и линии задержки.

5. Устройства оптической обработки информации, в частности на эффекте генерации второй гармоники.

Рассмотрены вопросы разработки технологии формирования высококачественных тонкопленочных сегнетоэлектрических элементов ИС, электрофизических характеристик пленок, физических явлений в тонких сегнетоэлектрических пленках и в реальных приборах на их основе, а также физические и схемотехнические принципы работы интегрированных сегнетоэлектрических устройств.

ТЕПЛО— И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ТРЕБОВАНИЯ К СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАМ КАК РАБОЧИМ ТЕЛАМ ЭЛЕКТРОКАЛОРИЧЕСКИХ ХОЛОДИЛЬНЫХ АГРЕГАТОВ

Ю. В. Сиявский

МЭИ, Москва

На основе электрокалорического (ЭК) эффекта, наблюдаемого в сегнетоэлектриках, разработана технология производства холода, которая позволяет отказаться от применения озонопасных фреонов и уменьшить расход электроэнергии на 20—50 % по сравнению с традиционными фреоновыми машинами. На базе этой технологии в МЭИ создан и исследован макет нового хладоагрегата, который обеспечивал охлаждение жидкого теплоносителя на 15°C [1,2]. Дальнейшее освоение конкурентоспособных электрокалорических хладоагрегатов в значительной степени зависит от синтеза сегнетоэлектриков, удовлетворяющих ряду особых электро- и теплофизических требований.

Важнейшее условие эффективной работы ЭК хладоагрегата — высокое интегральное значение ЭК эффекта ΔT сегнетоэлектриков, используемых в качестве рабочих тел.

Анализ показывает, что во всем интервале работы холодильной установки необходимо иметь $\Delta T > 2.5—3.0^\circ\text{C}$.

Другие теплофизические свойства (теплопроводность и теплоемкость) также оказывают существенное влияние на параметры и характеристики ЭК хладоагрегата и в целом их значения желательно иметь при прочих равных условиях относительно высокими.

Сегнетоэлектрики, как известно, характеризуются сильно аномальными свойствами лишь в относительно узком интервале температур вблизи точки Кюри. Именно в этом интервале они и представляют интерес в качестве ЭК хладагентов, причем прежде всего те из них, которые имеют структурные фазовые переходы типа порядок—беспорядок, индуцируемые внешним электрическим полем напряженностью не более 20 кВ/см. При снятии поля сегнетоэлектрик должен возвращаться в исходную фазу. Время релаксации его структуры при наложении (снятии) внешнего поля не должно превышать 0.01 с, что позволяет работать ЭК хладоагрегату на оптимальной частоте следования циклов.

Важное свойство ЭК рабочих тел — электрическое сопротивление. Малая величина омического сопротивления ведет к появлению заметного тока проводимости, что сказывается не только на потерях электрического заряда, но и выделении тепла. Чтобы избежать существенного влияния этих негативных явлений, желательно иметь удельное сопротивление не менее 10^{10} Ом м.

Относительно узкие интервалы температур, в которых наблюдаются аномальные свойства сегнетоэлектриков, обуславливают необходимость при реализации ЭК хладоагрегата разработки целой серии модификаций рабочего тела, отвечающих выше изложенным требованиям и имеющих последовательно снижающиеся температуры фазовых переходов (примерно с шагом в 5°C) во всем интервале рабочих температур установки.

При организации серийного выпуска ЭК хладоагрегатов первостепенное значение приобретут технологические во-

просы, поскольку потребуется тоннажное производство рабочих тел (очевидно, в керамическом исполнении) в виде пленок толщиной 50—100 мкм. По стоимости новые хладагрегаты будут конкурентоспособны современным фреоновым машинам при цене рабочего тела не выше 20—30 долларов США за килограмм.

1. *Синявский Ю. В.* // Достижения в области создания электро- и магнитокалорических рефрижераторов. М.: ЦИНТИхимнефтемаш. 1989. 58 с.
2. *Sinyavsky Yu. V.* // The expected technical parameters of an electrocaloric cryorefrigerator. Proceedings CRYOGENICS-96. The fourth international conference. Praha, Czech Republic, 1996. P. 48—50.

НОВЫЕ ЭФФЕКТЫ ПАМЯТИ В КРИСТАЛЛАХ LiNbO_3

Б. Б. Педько, Э. В. Лебедев, И. Л. Кислова, Т. Р. Волк
ТГУ, Тверь; ИК РАН, Москва

Нами поляризационно-оптическим методом исследовалась оптическая однородность монокристаллов ниобата лития, кинетика ее поведения в интервале температур 20—200° С и связь этих характеристик с выявляемой различными методами доменной и дефектной структурой кристаллов [1, 2]. При нагревании z -срезов исследуемого кристалла с электродами, в интервале температур порядка 40—70° С при наблюдении в поляризованном свете было замечено формирование в межэлектродном зазоре оптической картины, распределение освещенности в которой определялось формой нанесенных электродов. Наблюдение проводилось в отсутствие внешнего электрического поля. После охлаждения кристалла и удаления электродов при наблюдении в поляризованном свете при скрещенных поляроидах наблюдался “оптический след” от удаленных электродов.

Установлено, что процесс формирования оптического изображения при нагревании в образцах z -среза с нанесенной проводящей маской начинался в области температур

40—70°C. При нагревании образца с нанесенной проводящей маской свыше 80—100°C контраст наблюдаемой картины существенно снижался, а при нагревании до 130—150°C картина исчезала. Заметим, что указанный температурный интервал соответствует термическому стиранию голограмм в ниобате лития [3], а также исчезновению оптических неоднородностей визуализируемых в ниобате лития поляризационно-оптическим методом [2]. При охлаждении кристалла с нанесенной проводящей маской процесс повторялся в обратном порядке, но получаемая результирующая картина была более контрастной. Сформированные изображения после снятия проводящей маски сохранялись на протяжении нескольких месяцев, затем теряли контрастность и не визуализировались.

Наблюдение обнаруженного эффекта затруднено на “старых” образцах, не подвергавшихся внешним воздействиям. Характерных отличий процесса формирования оптических изображений для кристаллов с различным составом в первом приближении не выявлено. По мнению авторов, появление при нагревании оптических изображений, повторяющих форму проводящей маски, наложенной на поверхность образцов z -срезов кристаллов ниобата лития, связано с изменением потенциального рельефа поверхности кристаллов при контакте поверхности с проводником и переэкранировкой структурных неоднородностей при термической активации носителей заряда, а проявление получаемых картин объясняется локальным электрооптическим эффектом [4]. Обнаружено, что подобные картины можно получить при облучении светом поверхности образца при наложенной непрозрачной проводящей маске без нагрева, а стирание сформированных изображений возможно при облучении образца светом ртутной лампы, содержащим УФ-излучение. Эти факты указывают на сходную природу наблюдаемых процессов с механизмами эффекта оптического повреждения.

1. *Pedko B. B., Sorokina I. I., Hohomina N. A.* // The 7-th Intern. Meet. on Ferroelectricity. Abs. Book. Saarbrücken. FRG. 1989. P. 219.

2. Братищенко Е. И., Педько Б. Б., Рудяк В. М., Яруничев В. П. //Изв. АН СССР. Сер. физ. Т. 48. № 6. С. 1213.
3. Кузьмина Ю. С. Электрооптический и нелинейнооптический кристалл ниобата лития. М.: Наука. 1987. 264 с.
4. Блистанов А. А., Макаревская Е. В., Гераськин В. В. и др. // ФТТ. 1978. Т. 20. № 9. С. 2575.

ФИЛЬТРЫ И РЕЗОНАТОРЫ НА ОСНОВЕ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ТЕТРАБОРАТА ЛИТИЯ

К. В. Шестопапов, В. А. Нефедов, Б. И. Заднепровский
ВНИИСИМС, Александров

На основе монокристаллов тетрабората лития $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (ТБЛ) созданы фильтры и резонаторы на объемноакустических волнах для радиоприемной аппаратуры. Кристаллы ТБЛ выращивали методом Чохральского из стехиометрической шихты. Основной трудностью для получения кондиционного материала являлось устранение образования в кристаллах зон тонкодисперсных газовых включений. Это достигалось путем снижения скорости роста ниже критической для захвата газовых пузырьков. Полученные кристаллы содержали примеси Mg и Al в количествах не более $1 \cdot 10^{-4}$ мас. % и эпизодически Ca, Cl, Ga, Zn, Ni, W на уровне 10^{-6} — 10^{-7} мас. %. Обнаружено также присутствие около 1.0 мас. % бората $\text{Li}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$. Эти нарушения химического состава ТБЛ как пьезосырья для создания указанных устройств не значимы.

В работе приведены теоретические зависимости амплитудно-частотных и температурно-частотных характеристик резонаторов и двухрезонаторных структур с акустической связью от геометрических размеров электродов. Получено хорошее совпадение теоретических и экспериментальных данных.

В результате использования в расчетах двухволновой теории распространения акустических волн в тонких пьезо-

пластинах тетрабората лития установлена возможность увеличения области допустимых значений геометрических размеров электродов для резонансных структур, удовлетворяющих критерию моночастотности Бехмана. Это позволило снизить в два раза потери в полосе пропускания экспериментальных образцов фильтров.

Теоретически и экспериментально показано, что для широкополосных фильтров из тетрабората лития в расчетах необходимо учитывать наличие четной ангармонической моды колебаний. Существование четной моды обусловлено несимметричностью распределения смещения под каждым из электродов двухрезонаторной структуры вследствие наличия акустической связи между резонаторами.

Приведены экспериментальные характеристики фильтров четвертого и восьмого порядков, обладающих высокими параметрами.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ТЕТРАБОРАТА ЛИТИЯ

**В. Н. Колобанов, D. Becker, S. Downes, Б. И. Заднепровский,
И. А. Каменских, А. Karl, В. В. Михайлин, В. А. Нефедов,
M. Runne, D. Teehan, И. Н. Шпиньков, G. Zimmerer**

МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва;

II Institut für Experimentalphysik der Universität Hamburg;

ВНИИСИМС, Александров;

Daresbury Laboratory, Daresbury, Warrington

Тетраборат лития $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ широко применяется для нелинейной и интегральной оптики. Однако сведения об электронной структуре и люминесцентных свойствах данного соединения практически отсутствуют. В данной работе представлены спектры люминесценции, отражения и возбуждения люминесценции тетрабората лития в области фундаментального поглощения, измеренные на установке SUPERLUMI (Гамбург, Германия) и спектр фотоэмиссии,

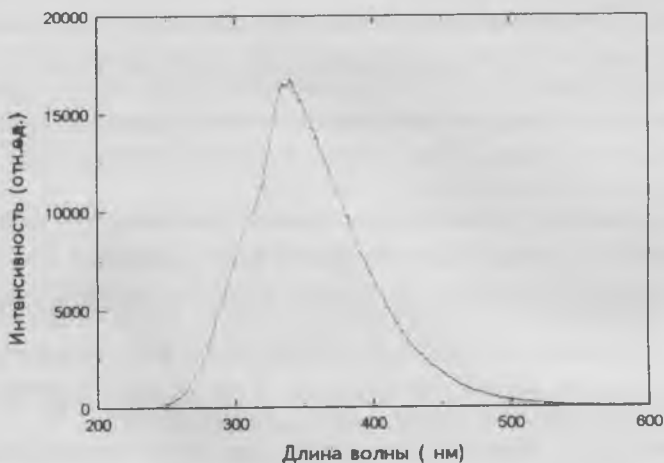


Рис. 1. Спектр люминесценции $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

измеренный на станции 6.1 накопителя электронов SRS (Дарсберийская лаборатория: Великобритания). Измерения проводились на сколах кристаллов. Монокристаллы высокой чистоты были выращены по методу Чохральского в ВНИИСИМС, г. Александров.

Спектр люминесценции $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (рис. 1) представляет собой широкую полосу ультрафиолетового свечения с максимумом при 340 нм и временем затухания не менее 10^{-7} с. Интенсивность и форма спектра свечения слабо меняется при изменении энергии возбуждающих квантов света и температуры образца от комнатной температуры (RT) до температуры жидкого гелия (ЛНТ).

Спектры отражения и квантового выхода люминесценции $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ показаны на рис. 2. Возбуждение люминесценции начинается в области вакуумного ультрафиолета резким ростом с максимумом пика при энергии фотонов 8 эВ, за которым следует интенсивный спад. В спектре отражения наблюдается структура, в которой следует отметить пик при 8 эВ, максимум при 10 эВ и широкая слабоструктурированная полоса в области 12—20 эВ, соответствующая



Рис. 2. Спектры отражения и квантового выхода $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

лития. Форма спектра возбуждения люминесценции показывает экситонный характер передачи энергии в данном кристалле (т. е. либо свечение носит экситонный характер, либо экситоны являются промежуточным звеном при передаче энергии центру свечения). Температурная зависимость спектра люминесценции позволяет предположить большую величину энергии связи экситона (как в случаях LiF или MgO).

Основные электронные состояния, составляющие валентную зону и ближние основные уровни могут быть определены по спектру фотоэмиссии, который представлен на рис. 3. Распределение плотности состояний электронов в валентной зоне $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ представляет собой одну полосу шириной

электронным переходам из валентной зоны в зону проводимости. Пик спектра отражения при энергии 10 эВ совпадает с максимумом поглощения тонких пленок тетрабората лития [1]. Это позволяет оценить величину запрещенной зоны $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ $E_g \approx 10$ эВ.

Пик отражения при 8 эВ полностью совпадает с узкой интенсивной полосой спектра возбуждения люминесценции и соответствует созданию экситонов в кристалле тетрабората

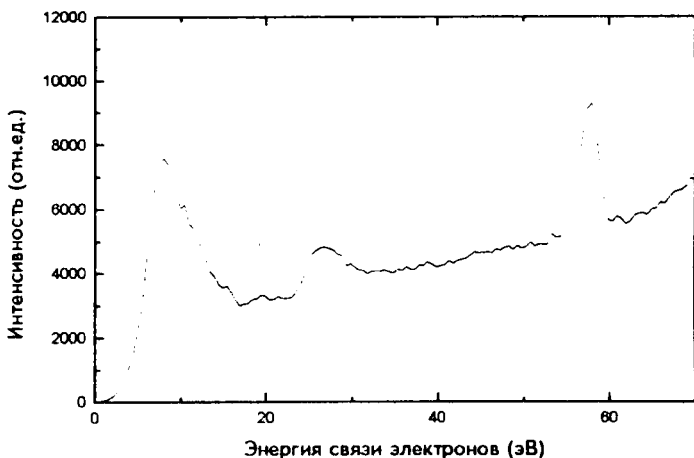


Рис. 3. Спектр фотоэмиссии $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

около 10 эВ с резко выраженным максимумом. Эта величина может служить оценкой ширины валентной зоны тетрабората лития.

Кроме валентной зоны в кривой энергетического распределения фотоэлектронов выделяется интенсивный узкий максимум при ~ 58 эВ, который соответствует $1s$ -состояниям лития, и широкая структура от 25 до 30 эВ. Происхождение этой полосы, по-видимому, связано с $2s$ -состояниями кислорода. Экспериментальные данные по плотности электронных состояния в валентной и остовных зонах позволяют провести моделирование квантового выхода люминесценции в области фундаментального поглощения и исследовать механизмы передачи энергии в тетраборате лития.

1. Антоняк О. // Оптика и спектроскопия. 1986. Т. 61. № 3. С. 550—554.

ЭРОЗИОННОЕ РАЗМЕРНОЕ ПРОФИЛИРОВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ КАРБИДА КРЕМНИЯ

В. А. Карачинов

НГУ, Новгород

Техническая реализация различных физико-химических свойств карбида кремния напрямую связана не только с вопросами легирования, структурного совершенства, но и разработкой технологии воспроизведения определенных геометрических форм кристаллов. Особую актуальность профилирование приобретает для развития таких нетрадиционных применений карбида кремния как теплофизика, микромеханика, ювелирное дело и др. Прямые методы формообразования, основанные на механо-химической обработке исходных кристаллов, из-за дефицитности материала и трудоемкости его обработки не обладают воспроизводимым качеством, а сублимационное профилирование эффективно только при получении относительно простых форм кристаллов [1, 2].

Известно, что задача точного копирования деталей сложной формы на основе тугоплавких и сверхтвердых сплавов часто решается методами эрозионной технологии. Однако для карбида кремния вопросы, связанные с эрозионной обработкой, мало изучены. Практический интерес представляют два метода: электроэрозия и лучевая эрозия (лазер). Причем метод электроэрозии карбида кремния в жидкой диэлектрической среде при несложной и относительно дешевой технологии профилирования может обеспечить не только воспроизводимость, но и высокую точность [3].

В настоящем сообщении приводятся результаты экспериментального изучения размерного формообразования кристаллов карбида кремния, осуществляемого на промышленных установках с помощью импульсных электрических разрядов в воде, керосине и масле по принципу прошива-

ния, а также резки нитевидным электродом. Исходным материалом для исследований служили: пластинчатые монокристаллы, полученные методом Лели политипа 6Н, 15R, 4Н с $N_d - N_a \sim 5 \times 10^{17} \text{ см}^{-3} - 3 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$, объемные монокристаллы 6Н политипа с $N_d - N_a \sim 3 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и поликристаллические спеки.

Результаты экспериментов показали, что при правильно выбранных технологических режимах отсутствуют какие-либо ограничения на воспроизведение сложных форм, а также их копирование. Исследования морфологии кристаллов в области реза оптическими методами показали, что структурные изменения поверхностных слоев обусловлены, в основном, тепловыми эффектами. Устойчивое науглероживание поверхности присутствовало всегда независимо от вида жидкого диэлектрика и, очевидно, связано с процессами диссоциативного испарения карбида кремния. Образование окислов преимущественно наблюдалось при электроэрозии в воде. В этом случае происходило декорирование всех структурных несовершенств на поверхности кристалла.

Исследования скорости съема материала от толщины кристаллов, степени легирования азотом и кристаллографического направления не выявили аномалий для различных политипов. При увеличении степени легирования кристаллов азотом в пределах порядка рост скорости съема материала составлял всего $\sim 3 - 5 \%$. Наибольшее различие в скорости проявлялось только в полярных направлениях.

Приводятся примеры изготовления сквозных отверстий и полостей при различных режимах обработки электродами определенной геометрии. При этом из всех факторов наибольшее влияние на снижение скорости съема оказывала глубина прошивания. Изучены особенности профилирования слоистых систем в виде пакетов пластинчатых кристаллов, а также металлизированных кристаллов.

1. Додотов Н. И., Левчук Б. И. и др. // Физика и химия обработки материалов. 1986. № 4. С. 69—71.

2. Карачинов В. А. // Межвузовский сборник. Новгород, НПИ. 1989. С. 81—86.
3. Баженов О. Г., Карачинов В. А. // Письма в ЖТФ. Т. 22. Вып. 21. С. 26—29.

ЭЛЕКТРОЕМКОСТНЫЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ПАНОРАМЫ ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННОГО ЗАРЯДА В КРИСТАЛЛАХ

М. И. Лобачев, К. Г. Нестеров, С. А. Петьков, В. П. Пронин,
Т. Ю. Суринская
СГСХА им. Н. И. Вавилова

Данный метод может быть отнесен к одному из методов термоактивационной спектроскопии. Физическая природа явлений, лежащая в основе этих методов, связана с переходом кристаллов из одного состояния в другое при изменении температуры. Такой переход сопровождается существенным изменением либо электрофизических параметров вещества, особенно в области расположения неоднородностей (дефектов), либо распределения электрического заряда. В некоторых случаях стимулируется излучение в определенном диапазоне частот. В известных нам работах рассматриваются модификации, связанные с исследованием интегральных эффектов, т. е. результирующего термостимулированного отклика всего образца. Это, по-видимому, можно объяснить сравнительно простой технической реализацией методов и не очень громоздким математическим аппаратом, используемым для анализа и интерпретаций полученных экспериментальных результатов. Однако, вследствие именно интегральных эффектов, информативность таких приборов мала и исследователь лишается возможности определения основных локальных термостимулированных факторов и, следовательно, оценки их влияния на общий отклик системы.

В работе рассматривается метод, позволяющий исследовать динамику распределения термостимулированного за-

ряда в диэлектриках и полупроводниках с линейным разрешением до 0.1 мм на определенной траектории сканирования, либо синтезировать панораму электрического поля над образцом или результирующего электрического заряда (поверхностного и объемного). Основные теоретические и экспериментальные разработки электроемкостного метода описаны в ряде публикаций [1—5], в которых, однако, не исследовались особенности его применения для указанных целей. Суть метода заключается в том, что над поверхностью образца по определенной траектории перемещается микрозонд. В цепи зонда, вследствие электростатической индукции, образуется ток, если вдоль траектории сканирования имеется распределение заряда. Временное изменение электрического тока отражает пространственное распределение градиента электрического заряда в образце. Образец помещается на столик, температура которого изменяется по определенному закону при непрерывном сканировании зонда либо по одной траектории, либо по разным. Получаемая информация может непосредственно наблюдаться на экране осциллографа или загружаться в компьютер для ее последующей алгоритмической обработки.

Электроемкостные системы по своей сути являются многофакторными, то есть отклик в цепи зонда определяется не только зарядом, но и диэлектрической проницаемостью, а также толщиной слоя. Для уменьшения влияния на интерпретацию результатов побочных факторов используется возбуждение в системе дополнительного квазистатического поля радиочастоты. Благодаря этому, кроме распределения заряда, на траектории сканирования получается и панорама диэлектрической проницаемости на этой же траектории.

К конструктивным особенностям приборов с электроемкостными системами в данном случае относятся столик для размещения образцов, схема формирования электрического поля и схема частотной селекции информации. На предметном столике расположена бифилярная спираль, состоящая из никелевого и нихромового проводников одного диаметра.

Нихромовая часть используется для нагревания образца, а никелевая составляет часть мостовой схемы и служит термометром сопротивления.

В работе приводятся и обсуждаются результаты исследования распределения термостимулированного заряда в некоторых кристаллах кварца, на основании которых показывается принципиальная возможность эффективного применения электроемкостного метода для определения однородности электрических свойств кристаллов, диэлектриков и полупроводников.

1. *Матасова И. А., Прошин В. П., Шехтман Л. А.* // ЖТФ. 1977. Т. 47. № 1.
2. *Прошин В. П.* // ЖТФ. 1984. Т. 54. № 8.
3. *Прошин В. П.* // ПТЭ. 1987. № 3.
4. *Прошин В. П., Шевченко В. И.* // Дефектоскопия. 1988. № 7.
5. *Prošin V.* // Journal of Advanced Materials. 1995. № 2. P.162—170.

СООТНОШЕНИЕ ПРОЧНОСТИ И МОРФОЛОГИИ МЕТАЛЛИЗИРОВАННЫХ АЛМАЗНЫХ ПОРОШКОВ

О. В. Репина, Э. М. Длинных
ВНИИСИМС, Александров

При металлизации абразивных синтетических алмазных порошков титаном ионно-плазменным методом КИБ наблюдается разброс значений прочности на раздавливание в различных партиях одной марки и зернистости. Одной из причин плохой воспроизводимости значения прочности является неоднородность распределения по прочности исходных алмазных зерен в партиях из-за наличия дефектов. Для определения влияния дефектности на прочность металлизированных алмазов из партии исходных алмазов одной марки АС 630/500, прошедших предварительную сепарацию на установке НИАС, отбирались поштучно с помощью микроскопа различные по своим морфологическим признакам три группы зерен: а) совершенные, б) разупроч-

ненные (с кавернами, кратерами), в) с включениями и обломки. Обезжиренные в ацетоне и спирте образцы обрабатывались на установке "Булат" одновременно по выбранному режиму ионной очистки и нанесения: $U_{см} = 100$ В, $J_g = 100$ А, $\tau = 1$ час. В результате металлизации макрорельеф алмазов не изменился, на зернах образовалась сплошная пленка с хорошей адгезией. Прочность металлизированных алмазов увеличивается весьма заметно (на 30—120 %) для совершенных зерен и незначительно (до 10 %) для разупрочненных. Вероятной причиной является различие структурно-фазового состояния межфазной границы благодаря энергетической активности дефектных зон. В результате из-за неоднородности морфологических свойств затрудняется использование показателя прочности для оценки качества металлизированных абразивных алмазов.

РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ ОБРАЗЦОВ АЛМАЗОВ С ТИТАНОВЫМ ПОКРЫТИЕМ, ПОЛУЧЕННЫМ МЕТОДОМ КИБ

Г. Ф. Горева, О. Ф. Репина
ВНИИСИМС, Александров

Изучение фазового состава в системе алмаз-пленка титана обуславливается значением абразивного и электронного применения алмазов с покрытием. В работе сообщается о результатах рентгенофазового анализа образцов алмазных порошков АС 250/200, металлизированных титаном до 10 %. Нанесение пленки титаном толщиной 6—10 мкм осуществлялось методом КИБ (конденсации титана, испаренного электрической дугой в вакууме, с ионной бомбардировкой) на агрегате "Булат-6". Рентгенофазовый анализ металлизированных алмазов проводился с помощью установки ДРОН-2 в медном излучении (K_α) на углах 10—44°, образцы готовились на покровном стекле в вазелине. Дифрактограммы образцов, подвергнутых ионной очистке и плаз-

менному нанесению при одинаковых параметрах за исключением величины напряжения смещения на подложкодержателе, несколько различаются по положению, интенсивности, уширению линий. Для ряда образцов уширяются и снижаются интенсивности линий титана, для некоторых появляются линии $TiMn_2$, $TiMn$. Таким образом, согласно результатам РФА выбранный режим металлизации синтетических алмазов не вызывает карбидообразования в рентгеночувствительных количествах, но позволяет примесным элементам вступить во взаимодействие с титаном.

ВОЗМОЖНОСТЬ ПОЛУЧЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО АЛМАЗА ПРИБОРНОГО КАЧЕСТВА

В. А. Крячков

ВНИИСИМС, Александров

Алмаз как полупроводник вызывает повышенный интерес разработчиков электронной техники уже более двух десятков лет. Для твердотельной электроники монокристаллы синтетического полупроводникового алмаза (СПА) привлекательны прежде всего как материал сенсоров для тяжелых условий эксплуатации в разнообразных тепловых датчиках. Это обусловлено возможностями алмаза, недостижимыми на других полупроводниках: рабочая температура до $600^{\circ}C$, чрезвычайно высокая стойкость к воздействию агрессивных сред и ионизирующего излучения, а высокая теплопроводность при низкой теплоемкости может обеспечить тепловую постоянную времени около сотых долей секунды. Вследствие этого по чувствительности, быстродействию, рабочему интервалу температур и другим условиям эксплуатации датчики с использованием алмаза могут представлять новое поколение приборов контроля параметров окружающей среды и управления различными технологическими процессами и объектами.

Принцип действия первичного преобразователя информации в виде термосенсора основан на анемометрических, кондуктометрических, термохимических и иных явлениях, приводящих к изменению электрического сопротивления при изменении состояния окружающей среды: температуры, скорости потока, концентрации примесей и др.

Метрология предъявляет высокие требования к величине допуска на сопротивление и стабильности тепловой характеристики (ТХ) — зависимости сопротивления от температуры. Однако, как показал опыт применения термосенсоров на основе СПА р-типа проводимости, удовлетворить эти требования весьма трудно.

Основной причиной нестабильности ТХ является наличие прыжковой проводимости вследствие трудноустраняемой компенсации р-типа проводимости, неизбежно присутствующей в кристаллах фоновой примесью азота. Поэтому условия синтеза и легирования алмаза бором в процессе роста кристаллов подбирались такими, чтобы обеспечить степень компенсации существенно меньшую единицы. При номинальном сопротивлении кристаллов около 10 кОм, что является типовой величиной для многих схем тепловых датчиков, обеспечить допуск на сопротивление менее чем 10 % оказалось чрезвычайно сложной технологической задачей, сдерживающей их практическое применение.

В данной работе проведены теоретические оценки, позволяющие уточнить требования к условиям легирования кристаллов алмаза в процессе роста, а в конечном счете к составу шихты по бору и геттерирующей азот примеси, обеспечивающие получение кристаллов СПА с низким допуском на сопротивление и высокой стабильностью ТХ.

Анализ проводился на основе численного решения системы трех уравнений. Первое устанавливает связь между величиной сопротивления, степенью компенсации и энергией активации примесного уровня бора. Последняя величина зависит от концентрации примеси бора в кристалле, и второе уравнение использует эмпирически установленную связь между ними. Третье уравнение отражает критерий

подавления прыжковой проводимости и получено для условия отсутствия перекрытия силовых функций примесных атомов, когда расстояние между атомами примеси превосходит дебаевскую длину экранирования, причем последняя определялась с учетом присутствия в кристалле компенсирующей примеси азота. Решение этой системы уравнений позволило установить, что сопротивление кристаллов при данной концентрации примеси бора очень слабо зависит от степени компенсации в интервале ее значений от 0.1 до 0.9. Было показано, что для получения стабильных кристаллов при реальных технологических возможностях легирования бором и подавления вхождения в решетку алмаза парамагнитного азота, величина сопротивления кристаллов алмаза не должна превышать нескольких сотен Ом; при этом нет необходимости в низкой степени компенсации. Термосенсоры на кристаллах СПА р-типа проводимости с сопротивлением при комнатной температуре 70 Ом с энергией активации бора 0.2 эВ и степенью компенсации парамагнитным азотом около 0.7 имели допуск на сопротивление в рабочем интервале температур менее 1 %.

Испытания термосенсоров на полученных таким образом кристаллах алмаза показали их высокую стабильность при длительных тепловых и электрических нагрузках, характерных для тяжелых условий эксплуатации. Полученные значения допуска на сопротивление алмазных термосенсоров (терморезисторов) удовлетворяют метрологическим требованиям для подавляющего большинства тепловых датчиков широкого применения и позволяют создавать некоторые типы прецизионных тепловых датчиков широкого применения для тяжелых условий эксплуатации при отсутствии защитных чехлов на алмазном первичном преобразователе информации.

ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ АЛМАЗНЫЕ ТЕРМОСЕНСОРЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

**С. Е. Хряпенков, В. А. Крячков, Ю. А. Детчнев,
Н. Г. Санжарлинский, М. И. Самойлович, Е. Б. Филипова,
В. Н. Устюжанинов, В. И. Кирасирова**

ВНИИСИМС, Александров; ВГТУ, Владимир; Петровская АНИ

Экспертные оценки свидетельствуют, что в твердотельной электронике с начала следующего века следует ожидать резкий рост спроса на чувствительные элементы датчиков (ЧЭД) — первичные преобразователи информации, предназначенные для различных систем управления объектами и технологическими процессами. Особенно актуальны задачи разработки ЧЭД, предназначенных для тяжелых условий эксплуатации в автомобильной, нефтегазовой, химической, аэрокосмической отраслях. Для электронных датчиков это означает преимущественное применение в качестве материала ЧЭД, прежде всего, широкозонных полупроводников из-за высокой чувствительности к внешним воздействиям и возможностям интеграции с вторичными цепями обработки информации. Однако лишь немногие полупроводниковые материалы позволяют обеспечить их работу в условиях эксплуатации, характерных для указанных выше отраслей промышленности, это, прежде всего, рабочие температуры до 600°C и присутствие агрессивных сред, непосредственно воздействующих на первичный преобразователь без применения защитных чехлов.

Из относительно небольшого преречня новых полупроводниковых материалов, пригодных для этой цели (алмаз, карбид кремния, кубический нитрид бора), в настоящее время по достигнутым технологическим возможностям лишь монокристаллы синтетического полупроводникового алмаза, синтезируемые методом спонтанной кристаллизации при высоких температурах и давлениях, могут претендовать на использование в этих целях. Кроме того, благодаря наивысшей теплопроводности и низкой теплоемкости

термосенсоры на алмазе позволяют создать малогабаритные ЧЭД, с тепловой постоянной времени порядка миллисекунды, что является определяющим фактором при создании быстродействующих датчиков.

Цель данной работы — на основе ранее разработанных нами ЧЭД в виде термосенсоров (терморезисторов) для тепловых датчиков на базе кристаллов синтетического полупроводникового алмаза p -типа проводимости — разработка конкретных схем датчиков и иллюстрация их возможностей для контроля параметров внешней среды.

Применение разработанных ЧЭД на основе полупроводникового алмаза основано на зависимости сопротивления сенсора от температуры. Поэтому простейшим датчиком с чувствительным элементом на синтетическом полупроводниковом алмазе является датчик температуры. Термометр с ЧЭД на алмазе работает в интервале температур $0\text{--}550^\circ\text{C}$, точность 0.1°C . Индивидуальные особенности ЧЭД (R_{25} — сопротивление сенсора при температуре 25°C и температурная чувствительность) наряду с нелинейностью температурной зависимостью устраняются схемным путем.

Другим датчиком, построенным и испытанным с ЧЭ на полупроводниковом алмазе, является датчик разряжения (вакуумметр). Датчик не боится прорыва атмосферы; за счет допустимости кратковременного перегрева до 600°C алмаза в приборе может быть введен режим очищения поверхности ЧЭ. Это обеспечивает долговременную эксплуатацию прибора с одним сенсором (подобный прибор работает уже более трех лет).

ЧЭД на основе полупроводникового алмаза являются основой термоанемометров. В настоящее время такие термоанемометры серийно выпускаются Фирмой "Мастер" (г. Волгоград) для экологических целей. Диапазон измерения скорости воздуха $0\text{--}30\text{ м/с}$, точность 0.3 м/с .

Перспективными датчиками с ЧЭ на полупроводниковом алмазе являются расходомеры со счетчиком количества (и счетчики количества). В частности, разработан счетчик расхода газа, имеющий следующие основные параметры: рабо-

тает при скорости газа 0—17 м/с; интервал рабочих температур -20—+1 С; точность не хуже 2 % во всем диапазоне скоростей; емкость счетчика 8 разрядов; проходной диаметр 1 дюйм. По аналогичной схеме построен датчик расхода жидкости со счетчиком количества, при соответствующем конструкторском решении оформления сенсора.

В настоящее время с учетом опыта построения расходомеров со счетчиком количества с использованием ЧЭД на полупроводниковом алмазе разрабатывается теплосетчик, позволяющий определить количество тепла, израсходованного потребителем, поступающее с жидким или газообразным носителем.

Перечисленные датчики могут найти и находят применение во многих отраслях промышленности и науки, однако не исчерпывают всех возможностей ЧЭД на полупроводниковом алмазе (датчики влажности, химического состава, уровня и т. д.). Данный факт говорит о том, что алмазные ЧЭД перестали быть только экзотическими элементами, сегодня о них можно говорить как о точных, надежных и относительно недорогих сенсорах для работы в различных системах контроля и управления.

АМОРФИЗАЦИЯ ГРАФИТА В ПРОЦЕССЕ ВНЕДРЕНИЯ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ В ПРИСУТСТВИИ ОКИСЛИТЕЛЕЙ

С. Г. Ионов, О. К. Кулиш, А. И. Медовой, Л. А. Скипетрова
МГУ им. М. В. Ломоносова, РАЕН, Москва

Исследовано изменение фазового состава и сопротивления в базисной плоскости $\sigma_a(t)$ образцов квазимонокристаллического графита от времени в системе графит—серная кислота—бихромат калия.

Зависимость $\sigma_a(t)$ от времени непосредственно в процессе образования соединений внедрения в графит серной кислоты (СВГ—H₂SO₄) на начальном этапе имеет ряд экстремумов

мов, что связано с последовательным внедрением серной кислоты в графит от шестой (степень заполнения графита интеркалятом — каждый шестой слой) до первой ступени, отвечающей максимальному заполнению графита. Образованию СВГ- H_2SO_4 различных ступеней отвечают минимумы на кривой зависимости $\sigma_{\text{и}}(t)$. После максимального внедрения H_2SO_4 в графит, когда концентрацию носителей тока можно считать постоянной, сопротивление монотонно увеличивается с ростом времени, отражая увеличение дефектности структуры графита вплоть до ее полной аморфизации.

Скорость образования пятой ступени в 2.5—3 раза больше скорости образования четвертой и в 12—13 раз больше скорости образования первой ступени.

Рентгенофазовый анализ непосредственно в процессе внедрения серной кислоты в графит подтвердил, что образование низших ступеней СВГ- H_2SO_4 (максимальное внедрение) обязательно проходит через стадии образования всех ступеней.

ДАТЧИКИ РАСХОДА ЖИДКОСТИ И ГАЗА НА ОСНОВЕ ПРОФИЛИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛОВ КАРБИДА КРЕМНИЯ

В. А. Карачинов

НГУ, Новгород

Традиционно существующие проблемы точного и надежного контроля скорости газовых потоков, жидкостей в условиях агрессивной среды, высоких температур постоянно требуют совершенствования метрологической базы [1].

Для измерения малых скоростей потоков широкое применение находят термоанемометрические методы с датчиками, изготовленными на основе традиционных материалов, а также с использованием монокристаллов кремния, германия и их твердых растворов.

Карбид кремния, обладая необходимыми электро- и теплофизическими параметрами, в рамках существующей полупроводниковой технологии позволяет реализовывать термоанемометрические структуры с температурой эксплуатации, превышающей $\sim 500^\circ\text{C}$ [2].

В настоящей работе приводятся результаты исследований, направленных на разработку конструкции, технологии изготовления и исследования характеристик термоанемометрических преобразователей. Зонды различной конфигурации изготавливались методами размерного профилирования [3]. Использовались пластинчатые монокристаллы политипа 6Н, полученные методом Лели с $N_d - N_a \approx 5 \cdot 10^{17} - 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

Крепление зонда на керамическую подложку осуществлялось как с помощью высокотемпературной пайки, так и нетрадиционными способами.

Для измерения горячих пульсирующих потоков предложены термоанемометр с ограничением кондуктивной связи.

1. Гареев В. М., Карачинов В. А. // Автомобильная промышленность. 1995. № 10. С. 22—24.
2. Карачинов В. А. // Тезисы докладов межл. семинара "Полупроводниковый карбид кремния и приборы на его основе". Новгород. 1995. С. 72—73.
3. Баженов О. Г., Карачинов В. А. // Письма в ЖТФ. Т. 22. В. 21. С. 26—29.

ЯЧЕЙКА ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ МАТЕРИАЛА В ПРОЦЕССЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ И В АГРЕССИВНЫХ СРЕДАХ

С. Г. Ионов, О. К. Гулиш, А. И. Медовой, Л. А. Скипетрова
МГУ им. М. В. Ломоносова, РАЕН, Москва

Применение стандартного четырехзондового метода измерения электросопротивления при изучении кинетики реакций, идущих с изменением размеров образца, невозможно из-за разрушения адгезионного слоя контактных

электродов при расширении образца. При использовании стандартной методики определения зависимости электропроводности от времени в процессе реакции необходимо удалить образец из сферы реакции, закрепить его в ячейке и произвести замер. Однако при изъятии образца из реактора может происходить его гидролиз, окисление, разложение, т. е. необратимые изменения, которые могут внести существенную ошибку в получаемые результаты.

Для изучения изменения электропроводности в процессе реакции, в том числе и в агрессивных средах, сконструирована специальная ячейка, корпус которой выполнен из тефлона, токовые и потенциальные контакты представляют собой платиновые проволочки с выводами на тефлоновой крышке реактора. Жесткое крепление образца в реакторе осуществляется благодаря применению специального механизма натяжения платиновых электродов.

Использование данной ячейки позволяет непрерывно контролировать течение химической реакции, не извлекая образец из реакционной смеси.

УЧЕТ ПОГЛОЩЕНИЯ ИЗ ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ ПРИ ПОИСКЕ НОВЫХ ЛАЗЕРНЫХ СРЕД НА ОСНОВЕ КРИСТАЛЛОВ, АКТИВИРОВАННЫХ ИОНАМИ С ОБОЛОЧКОЙ d^5

Т. Ф. Веремейчик, П. В. Конарев
Институт кристаллографии РАН, Москва

Во многих кристаллах, активированных ионами с оболочкой d^5 , получена интенсивная люминесценция. Необходимым фактором, обеспечивающим возможность получения генерации, является отсутствие переходов из возбужден-

ных состояний на частотах люминесценции или малые величины сил осцилляторов этих переходов.

Авторы обращают внимание на то, что из-за особенностей схемы уровней примесных ионов с оболочкой d^5 в кристаллах с такими ионами можно ожидать уникальных спектрально-люминесцентных характеристик: высоких времен жизни, разных диапазонов перестройки, разнообразных частот генерации. С другой стороны, есть отрицательные факторы. В слабых полях к ним относится широкополосное, разрешенное по спину поглощение из возбужденного состояния, в сильных — высокие вероятности безызлучательных переходов.

В работе выполнено исследование частотных и интенсивностных характеристик поглощения возбужденных кристаллов, активированных ионами с оболочкой d^5 .

Показано, что на частотах люминесценции в континууме поглощения из возбужденного состояния a^4T_1 есть интервалы прозрачности ΔE_i . При возбужденном состоянии a^2T_2 такое поглощение отсутствует. Определены зависимости величин E от параметров кристаллического поля. Величины ΔE_i оценены в $\sim 5000\text{—}7000\text{ см}^{-1}$.

Выполнен расчет сил осцилляторов переходов из возбужденных состояний в полуэмпирических параметрах. Показано, что при относительно слабой низкосимметричной составляющей кристаллического поля относительные величины этих параметров интенсивности для переходов из возбужденного состояния могут быть получены по легко измеряемому спектру поглощения из основного состояния. Вычисленные величины интенсивностей полос в спектре поглощения из возбужденного состояния ионов Mn^{2+} в $MgAl_2O_4$ тождественны экспериментальным. Путем анализа вычисленных матриц собственных функций состояний и экспериментальных интенсивностей полос ($I(^1T)$) для кристаллов MnF_2 , $Y_3Al_5O_{12}$, $MgAl_2O_4$, Al_2O_3 показано, что случай слабой низкосимметричной составляющей соответствует в спектре поглощения из основного состояния соотношениям:

$$I(a^4T_1) < I(a^4T_2), I(b^4T_1) < I(b^4T_2), I(c^4T_1) \gg I(c^4T_2)$$

На основе этих исследований сделан вывод о перспективности кристаллов, активированных ионами с оболочкой d^1 , для получения генерации. По результатам расчетов энергии уровней в вышеприведенных кристаллах можно предположить, что наиболее перспективными являются ионы Mn^{2+} в четверной и шестерной координациях и ионы Fe^{3+} в четверной координации при любой силе кристаллического поля и при ионном характере связи. Однако при поиске оптимальных сочетаний матрица-ион необходимы предварительные оценки по спектру поглощения из основного состояния частотных и интенсивностных характеристик поглощения возбужденного кристалла. Для этого могут быть использованы предложенные методики.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В СИСТЕМАХ $H:LiMO_3$ ($M = Nb, Ta$)

И. Саватинова, К. К. Зилинг, В. В. Агучин
 ИФТТ БАН, София; ИФП СО РАН, Новосибирск

Протоннообменные волноводные слои на основе ниобата и танталата лития являются базовыми элементами для построения приборных структур в интегральной оптике. Область возможного применения во многом лимитируется степенью стабильности параметров таких волноводов.

В настоящей работе установлено, что величина приращения показателя преломления в волноводных слоях на $LiMO_3$, полученных частичным замещением Li на H методом ионного обмена, как непосредственно после обмена, так и после дополнительного отжига при 265—420°C, существенно зависит от скорости охлаждения образца после термообработки: при увеличении скорости охлаждения от 1°C/мин до ≈ 60 °C/мин значение Δn возрастает в среднем на 20% в слоях $H:LiTaO_3$ и на 5% в слоях $H:LiNbO_3$ [1].

Для частного случая волноводного слоя H:LiTaO_3 , полученного обменом в расплаве бензойной кислоты при 240°C в течение 22 ч и подвергнутого впоследствии отжигу при 400°C в течение 2 ч, экспериментально установлено, что переход из высокотемпературного состояния твердого раствора в низкотемпературное происходит при температурах $80\text{—}100^\circ\text{C}$, после чего высокотемпературное состояние может быть частично восстановлено отжигом при $120\text{—}240^\circ\text{C}$, а полное восстановление наблюдается при 250°C . Полученные температурные интервалы изменений показателя преломления в целом согласуются с оценками, имеющимися в литературе [2].

Существование обратимых структурных переходов из метастабильного (высокотемпературного) состояния в равновесное при комнатной температуре состояния известно для некоторых фаз в системе $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3$ [3—5]. Фазовая диаграмма системы $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{TaO}_3$ до сих пор не определена. По нашим данным обратимое изменение показателя преломления волноводных слоев H:LiMO_3 наблюдается в широком интервале условий синтеза и, соответственно, концентраций водорода в твердых растворах $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{MO}_3$, включая случай малых значений x , когда волноводный слой образован только твердым раствором водорода в LiMO_3 [6, 7].

Таким образом, полученные результаты указывают на существование метастабильного состояния во всех наборах фаз состава $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{MO}_3$, которые могут быть реализованы в протоннообменных волноводных слоях на основе кристаллов ниобата и танталата лития.

1. Savatinova I., Tonchev S., Todorov R. et al. // J. Lightwave Technology. 1996. V. 4. № 3. P. 403—408.
2. Ahlfeld H., Webjorn J., Laurell F. and Arvidsson G. // J. Appl. Phys. 1994. V. 75. № 2. P. 717—727.
3. Rice C. E., Jackel J. L. // Mater. Res. Bull. 1984. V. 19. № 5. P. 591—597.
4. Rice C. E. // J. Solid State Chem. 1986. V. 64. № 1. P. 188—199.
5. Korkishko Yu. N., Fedorov V. A. Ion Exchange In Single Crystals for Integrated Optics and Optoelectronics. Cambridge: Int. Sci. Publ., 1996. 490 p.
6. Ziling C. C., Atuchin V. V., Savatinova I. et al. // J. Optoelect. 1992. V. 7. № 4. P. 519—532.

ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВОЛНОВОДНЫХ СЛОЕВ $Ti:H:LiTaO_3$

В. В. Агучин, К. К. Зылинг, И. Саватинова
ИФП СО РАН, Новосибирск; ИФТТ БАН, София

Необходимость понимания закономерностей изменения Δn показателей преломления n сегнетоэлектриков при двойном легировании непосредственно определяется потребностями интегральной оптики. Примером являются $TiPE$ -волноводные слои, полученные комбинацией диффузии титана (Ti) и протонного обмена (PE -слои), применяемые для создания планарных линз, дифракционных решеток и т. д.

Физическая модель изменения Δn при двойном легировании предложена нами в [1] на основе предположения о том, что Δn представимо в виде суммы [2, 3]:

$$\Delta n = \Delta n^R + \Delta n^E + \Delta n^P \quad (1)$$

где Δn^R , Δn^E и Δn^P — изменения n за счет соответственно изменения рефракции, упруго-оптического эффекта и изменения спонтанной поляризации P_s при легировании кристалла. В этом случае неаддитивность Δn при одновременном легировании элементами A и B является следствием нелинейной зависимости Δn от P_s :

$$\Delta n_{A,B}^P = \Delta n^* (2y - y^2), \quad (2)$$

где Δn^* — при фиксированной длине волны есть константа материала, $y = (\Delta P_A + \Delta P_B) / P^*$, ΔP_A и ΔP_B — уменьшение P_s при легировании примесями A и B , P^* — спонтанная поляризация чистого кристалла. Экспериментальная проверка

данной модели проведена только для системы Ti:H:LiNbO_3 , т. е. для частного случая $\Delta P_B = P^* (\Delta n^P = \Delta n^*)$ [1].

В настоящей работе исследовано изменение n в системе Ti:H:LiNbO_3 , для которой имеет место более общее соотношение:

$$0 < (\Delta P_A + \Delta P_B) \cdot P^* < 1$$

Показано следующее.

1. В случае прямоугольного профиля $\Delta n(x)$ протонообменного слоя (что соответствует области β -фаз на линии фазовой диаграммы $\text{LiTaO}_3\text{-HTaO}_3$) наблюдается следующая из (2) неаддитивность Δn : $\Delta n_{A+B} < \Delta n_A + \Delta n_B$.

2. Расчеты Δn_{A+B} , выполненные при экспериментально найденных в [4] значениях ΔP_A и величинах ΔP_B , оцененных из нелинейных коэффициентов РЕ-слоев, приведенных в [5], показывают достаточно хорошее соответствие модели эксперименту. Совокупность полученных результатов и данных работы [1] указывает на возможность прогнозирования изменений n при двойном легировании по данным о влиянии на P_s каждой примеси по отдельности.

3. С другой стороны, названные выше результаты демонстрируют, что исследование величин Δn_{A+B} при двойном легировании, по крайней мере для материалов типа LiMO_3 ($M = \text{Ta, Nb}$), может служить методом оценки сегнетоэлектрических параметров (P_s и температуры Кюри) в слоях, где данные величины неизвестны или трудно измеримы.

1. Atuchin V. V., Ziling C. C., Savatinova I. et al. // J. Appl. Phys. 1995. V. 78. № 12. P. 6936—6939.
2. Sugii K., Fukuma M., Iwasaki H. // J. Mater. Sci. 1978. V. 13. P. 523—533.
3. Atuchin V. V., Ziling C. C., Shipilova D. P., Beizel N. F. // Ferroelectrics. 1989. V. 100. № 1. P. 261—269.
4. Шашкин В. В. // В сб. под ред. Свиташева К. К. "Интегральная оптика. Физические основы, приложения". Новосибирск.: Наука. 1986. С. 4—10.
5. Hsu W., Willand C. S., Gopalan V., Gupta M. C. // Appl. Phys. Lett. 1993. V. 61. № 19. P. 2263—2266.

ОСОБЕННОСТИ ДИФРАКЦИИ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ В НЕКОТОРЫХ СЛОИСТЫХ НЕОДНОРОДНО НАГРЕТЫХ КРИСТАЛЛАХ, ВЫРАЩЕННЫХ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Е. В. Зайцева, В. Е. Гораздов, В. Н. Портнов, М. А. Фаддеев,
Е. В. Чупрунов

ННГУ им. Н. И. Лобачевского, Нижний Новгород

Известно, что интегральная интенсивность рентгеновских дифракционных максимумов (РДМ) от массивных монокристаллов во многом определяется их реальной структурой и может изменяться в результате неоднородных воздействий на дифрагирующий кристалл. Нами обнаружены эффекты обратимого изменения интенсивности РДМ на кристаллах группы KDP , сегнетовой соли, соли Туттона, медном купоросе, эпсомите, натриевой селитре, а также на кристаллах алюмокалиевых квасцов при воздействии лазерного излучения мощностью 20 мВт.

Монокристаллы были выращены из водных растворов методом концентрационной конвекции из веществ марки ЧДА и ХЧ. Переохлаждение растворов составляло 2—5°C. Для исследования использовался материал секторов роста габитусных граней. Измерялось значение $K = (I_{\Lambda} - I_0) / I_0$, где I_0 и I_{Λ} — интенсивность дифракционных максимумов без воздействия и при воздействии лазерного излучения соответственно. Обнаружено, что величина K растет с мощностью лазерного пучка, уменьшается при переходе к рефлексам с большим $\sin(\Theta / \lambda)$. С увеличением длины волны рентгеновского излучения чувствительность РДМ к лазерному воздействию уменьшается. Величина K для разных кристаллов одного и того же вещества меняется от 0 до некоторой величины, изменяясь также в пределах одного кристаллического образца. Большое влияние на величину K

оказывают примеси, внесенные в кристалл в процессе роста.

Приведены результаты исследования влияния примеси на примере кристаллов эпсомита, выращенных с примесью буры. Концентрация буры менялась в пределах от 0 до 0.15 весовых процентов по отношению к основному растворенному веществу. Получена немонотонная зависимость величины K от концентрации буры в растворе. Максимальной чувствительностью к лазерному излучению обладают кристаллы, выращенные из растворов с концентрацией буры приблизительно от 0.025 до 0.05 %. Исследования кристаллов в поляризованном свете показали, что в указанном интервале концентраций примеси буры в растворе на z -срезах наблюдается зонарная структура в секторах роста (110), представляющая собой чередование светлых и темных полос, средняя ширина которых равна соответственно 20 мкм и 10 мкм. Аналогичная слоистая структура также обнаружена в пирамидах роста граней октаэдра алюмокалиевых квасцов, выращенных из водных растворов с примесью хромокалиевых квасцов, для которых наблюдалась максимальная величина K . Из литературных данных известно также, что подобную структуру имеют кристаллы KDP в секторах роста граней призмы с характерными периодами 10 мкм.

Разработана модель, в которой кристалл рассматривается состоящим из плоскопараллельных идеальных слоев, разделенных тонкими прослойками. В подобной структуре дифракция рентгеновских лучей в каждом слое описывается динамической теорией, а волны, дифрагированные разными слоями, считаются некогерентными. Общая интенсивность РДМ равна сумме интенсивностей волн, дифрагированных отдельными слоями кристалла. Лазерный пучок вызывает неоднородный разогрев и различные тепловые деформации в разных слоях кристалла. Деформации в каждом слое считаем однородными. Тепловые деформации приводят к различию брэгговских углов дифракции от каждого слоя и в результате к увеличению интенсивности РДМ.

Приведены теоретические расчеты для кристаллов KDP и ADP.

Приведены результаты экспериментальных исследований характерного времени нарастания интенсивности РДМ при включении лазерного излучения для KDP и натриевой селитры.

К ВОПРОСУ О СИСТЕМЕ СВОЙСТВ

Н. Л. Смирнова

МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва

Памяти И. С. Желудева

Соотнесение разных свойств — электрических, магнитных, оптических, механических, тепловых и др. осуществлено в Международной системе единиц. Из анализа встречаемости 32 и 92 комбинаций символов свойств (см. таблицу) предложен вариант их стандартизации. Среди 92 комбинаций лишь 8 не содержат пространство и время в качестве составляющих.

Таблица

Теоретические комбинации символов и их встречаемость в известных формулах свойств

		M			S			τ		MS			Mτ		Sτ		MSτ				
		t	r1	r2	t	r1	r2	r1	r2	r1	r2	t	r1	r2	r1	r2	t	r1	r2		
T	f				1	1	1	1	7	1	3	1	1	5	1	5	1	9	1	1	10
	p				20	13	48	16	64	17	60	10	6	33	8	38	9	43	5	4	27
E	f	1	1	2	1	0	0	1	1	0	0	1	0	0	1	1	1	1	1	1	2
	p	8	5	7	4	2	3	3	4	3	4	2	1	2	2	3	2	3	1	1	2
L	f	1	1	1	1	1	1	1	3	1	1	1	1	1	1	4	1	3	1	1	14
	p	8	8	28	4	4	20	4	21	4	22	2	2	15	2	18	2	17	1	1	14
N	f	1	1	1	1	0	0	1	1	1	1	1	0	0	0	0	1	1	1	0	0
	p	8	4	4	4	0	0	2	2	2	2	2	0	0	0	0	1	1	1	0	0
N	f	1	0	0	1	1	2	1	3	1	1	1	0	0	1	1	1	2	1	1	1
	p	8	6	10	4	3	4	3	6	4	5	2	1	1	2	2	2	3	1	1	1

		M			S			τ			MS			Mt			St			MSt		
		t	r1	r2	t	r1	r2	r1	r2	r1	r2	t	r1	r2	r1	r2	r1	r2	t	r1	r2	
Σ	f	4	3	4	5	4	4	5	15	4	6	5	2	6	4	11	5	16	5	4	27	
	p	32	23	49	36	22	75	28	97	34	93	18	10	51	14	61	16	67	9	7	44	
TN	f																		1	1	1	
EN	f													1	2							
LN	f																					

Примечание: теоретические формулы (t), реализованные r1 (без индексов), r2 (с индексами), полные формулы (f), частичные (p), символы Международной системы (M, S, τ, T, E, L, N), сумма (Σ).

ИССЛЕДОВАНИЕ АМПЛИТУДНО-ЧАСТОТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КРУГЛЫХ ПЛАСТИН ПРИ СВЯЗАННЫХ КОЛЕБАНИЯХ

А. М. Алавердиев
МКДА, Москва

Пьезоэлектрические дисковые и кольцевые пластины (в том числе пьезокерамические), совершающие связанные радиально-толщинные и изгибно-сдвиговые колебания, в качестве резонаторов, фильтров и трансформаторов широко используются в радиоэлектронной аппаратуре.

В настоящем докладе приводится математический метод расчета амплитудно-частотных характеристик такого типа пьезопреобразователей в стационарном режиме при различных механических краевых условиях (пластина свободна, оперта и зажата по краям, для колец рассматривается также одно- или двусторонняя заделка или опирание). Пьезопластины приводятся в колебательное движение с помощью внешнего электрического напряжения, приложенного на электроды на торцевых поверхностях пьезоэлементов.

Для решения сформулированной задачи предлагается метод, основанный на теории Миндлина и на вариационном принципе, т. е. компоненты вектора упругих перемещений и

электростатический потенциал разлагаются в ряд по одной из пространственных координат. Полученные на основе этих расчетов и с помощью современных компьютеров численные результаты по спектральным зависимостям рассматриваемых конструкций от изменения отношений геометрических размеров (диаметра и толщины пьезоэлемента) позволяют предсказывать конструирование такого типа преобразователей на заданную частоту.

В предельном случае получены решения для анизотропных и изотропных дисков и колец при рассматриваемых связанных колебаниях, которые дают хорошее согласование с классическими результатами. Указаны пределы применимости теории для изотропных элементов при создании пьезокерамических дисковых и кольцевых резонаторов на определенной частоту.

Введены и получены значения корректирующих коэффициентов из сравнения решения, полученного использованием двумерной прикладной теории, с соответствующими решениями по трехмерной теории.

При исследовании радиально-толщинных колебаний обнаружена пьезоэлектрическая краевая мода, характеризующаяся концентрацией электрических зарядов и сильным возрастанием амплитуды колебаний вблизи края дисковой пластины и быстрым снижением в направлении ее центра.

МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ НАПРЯЖЕННОГО СОСТОЯНИЯ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ В ДИНАМИЧЕСКОМ И СТАТИЧЕСКОМ ЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКОМ НАГРУЖЕНИЯХ

А. М. Аллавердиев

МКДА, Москва

При разработке пьезоэлектрических преобразователей различного назначения на прочностные характеристики этих изделий выдвигаются очень жесткие условия, поскольку эти конструкции в эксплуатационных условиях подвергаются разным электромеханическим динамическим и статическим нагрузениям. Поэтому разработка основательных математических методов расчета, обеспечивающих предварительную оценку прочностных характеристик этих конструкций, является задачей актуальной и практически необходимой.

Сложность создания таких методов расчета заключается в том, что при расчетах перемещений и компонентов механического напряжения в динамическом режиме при частотах, близких к резонансным, необходимо учесть всякого рода упругие, диэлектрические и пьезоэлектрические потери, происходящие в рассматриваемых преобразователях.

В настоящем докладе в соответствии с моделью Фойгта-Кельвина предлагается метод, учитывающий вышеперечисленные потери. Для этого при расчетах предлагается заменить модули упругости пьезоматериалов на комплексные модули с введением в рассмотрение механической добротности. Диэлектрические проницаемости и пьезоэлектрические константы также заменяются на комплексные через введение тангенса угла диэлектрических и пьезоэлектрических потерь.

В качестве примера исследовали напряженное состояние одно- и многослойных преобразователей, пьезоэлементов в форме диска и кольца, цилиндра и сферы, стержней и др. в

динамическом, статическом режимах и при различных электромеханических граничных условиях.

Исходя из предела прочности материала пьезоэлектрика выведены аналитические формулы расчета, связывающие через значения компонентов тензора механических напряжений максимально допустимое значение подаваемых внешней электрической и механической нагрузок.

МЕТОД РАСЧЕТА ЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ В НЕУСТАНОВИВШЕМСЯ РЕЖИМЕ

А. М. Аллавердиев

МКДА, Москва

Пьезоэлектрические преобразователи в реальных эксплуатационных условиях подвергаются различного рода электромеханическим ударным нагрузкам, приводящим эти конструкции к нестационарным колебаниям. Расчет и оценка отдельных электромеханических параметров этих преобразователей представляют повышенный научный и практический интерес.

В данной работе предлагается математический метод расчета основных электрофизических параметров (упругие перемещения, механические напряжения, напряженность электрического поля и др.) рассматриваемых преобразователей в нестационарном режиме. Исходя из вида электромеханической нагрузки и начальных условий (на механические и электрические величины) упругие перемещения и электростатический потенциал ищутся в виде разложения по собственным вектор-функциям (в зависимости от сформулированной задачи в виде Бесселевых, тригонометрических или других функций). В качестве примера исследованы нестационарные колебания пьезокерамических дисков и колец, стержней и пьезобиморфов. Здесь сформулированы

основные электромеханические граничные и начальные условия. Показано, что при подаче мгновенной электрической нагрузки на преобразователь напряженность электрического поля в серединной плоскости этих элементов в отдельные моменты времени в несколько раз превосходит ее статическое значение, вычисленное для той же разности прикладываемого потенциала. Напряженность электрического поля в местах расположения электродов менее существенно отличается от статического. Характерной особенностью в поведении механических напряжений по сравнению с решениями соответствующих упругих задач (при ударном механическом нагружении) является наличие значительного изменения напряжения за фронтом волны.

Исследовано поведение основных параметров преобразователя в зависимости от прохождения волны по времени от вида нагрузки и электромеханических граничных условий.

МЕТОД ОПТИМИЗАЦИИ ФОРМЫ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ, СОВЕРШАЮЩИХ КОЛЕБАНИЯ

А. М. Аллавердиев
МКДА, Москва

Широкое использование пьезоэлектрических преобразователей в различных областях техники в качестве активных элементов (излучателей и приемников) ставит перед разработчиками новые актуальные задачи, требующие применения известных и разработки новых физических и математических методов.

Оптимальное проектирование пьезопреобразователей при заданных значениях электрофизических параметров имеет большое практическое значение. В рассматриваемом случае ставится задача о проектировании пьезоэлектрических пластин, совершающих продольные или поперечные

колебания при заданной первой собственной частоте. Необходимо оптимизировать геометрическую форму пластин при наличии ограничения на площадь поперечного сечения и при их минимальной массе (соответственно объеме), обеспечивающую заданную частоту. Таким образом, при заданной первой частоте, при фиксированной длине преобразователя и ограничении на площадь поперечного сечения $S(x)$ ($S_1 \leq S(x) \leq S_2$) задача сводится к оптимизации формы пьезопластины с ограничениями на параметры управления. Критерием оптимальности искомой конструкции служит минимум массы.

На основе определяющих уравнений электроупругости (уравнений пьезоэффекта, движения и Максвелла для электростатики, а также граничных условий) задача решается предложенным автором методом, базирующемся на известном принципе максимума Понтрягина, путем нахождения минимума функционала, соответствующего безразмерному объему (массе) преобразователя

$$J = \int_0^1 S(\xi) d\xi.$$

Анализ численных результатов показывает, что пьезоэлектрическая пластина, имеющая первую собственную частоту, меньшую первой собственной частоты пластины постоянного сечения, будет состоять из двух кусочно-постоянных сечений, при этом существует точка переключения по длине пластины $\xi = \xi_0$, в которой имеет место разрыв непрерывности $S_{opt}(\xi)$. В области частот, ненамного превышающей первую собственную частоту, пьезопластина состоит также из двух участков: переменного $[0, \xi_1]$ и постоянного $[\xi_1, 1]$ сечений. Наконец, для высоких частот конструкция пьезопластин содержит три участка: два постоянной ширины $[0, \xi_1]$ и $[\xi_1, 1]$ и один переменной толщины $[\xi_1, \xi_2]$.

Таким образом, предложенный метод и найденные на его основе решения позволяют оптимизировать конструкции пьезопреобразователей, работающих в динамическом режиме.

МЕТОД РАСЧЕТА И ОПТИМИЗАЦИИ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ МНОГОСЛОЙНЫХ (СЛОЙНО–СТУПЕНЧАТЫХ) ПРИЕМО–ИЗЛУЧАЮЩИХ ПЬЕЗОПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ

А. М. Аллавердиев

МКДА, Москва

Рассматриваемые преобразователи состоят из металлической мембраны (или из любого другого изотропного материала) и склеенных на ее торцевых поверхностях (с одной или с двух сторон) пьезоэлементов. На преобразователь могут действовать внешнее давление (динамическое или статическое в случае приемника) или электрическое напряжение (в случае излучателя). Такие преобразователи под приложенным давлением (или электрическим напряжением) совершают изгибные колебания (или деформации при статике). В таких конструкциях необходимо определить акустическую чувствительность, излучаемую мощность, прогибы этих систем, которые бы при определенных оптимальных размерах мембраны, пьезоэлемента, нанесенных на его торцевых поверхностях электродов, клеевого слоя и электроупругих констант их материалов обеспечили бы заданные величины этих параметров. Проведенный автором обзор литературы показывает, что до сих пор еще не разработан основательный метод расчета слойно–ступенчатых преобразователей указанных типов, учитывающий изменение основных электрофизических параметров в динамическом режиме, их зависимость от изменения отношения толщин и радиусов пьезоэлемента, электродов, мембраны и

клеевого слоя, от констант их материалов, одним словом — метод решения задачи о выборе оптимальной конструкции.

Настоящий доклад посвящен разработке такого метода расчета. Здесь же впервые проводятся расчет и анализ напряженного состояния этих преобразователей, позволяющие связывать рассчитываемые параметры с их прочностными характеристиками. Предлагаемый метод расчета базируется на классической теории изгиба и состоит из следующего: так как преобразователь состоит из однослойной и многослойной (в общем случае из семи слоев) областей, то исходя из гипотезы плоских сечений, в многослойной области определяется положение нейтральной поверхности и с ее помощью рассчитываются эффективные электроупругие константы в этой неоднородной по толщине области преобразования. В дальнейшем, на основе уравнений движения, уравнений Максвелла для электростатики, а также механических (на краях мембраны) и электрических (на поверхностях пьезоэлемента) граничных условий и условий неразрывности на стыке однослойной и многослойной областей находятся решения в этих областях. С помощью полученного решения (функций прогиба) выводятся и рассчитываются необходимые параметры (чувствительность, излучаемая мощность, механические напряжения и т. д.).

Полученные численные результаты показывают, что максимальные значения прогибов достигаются в центре преобразователя, причем чем больше диаметр мембраны и чем меньше толщина мембраны клеевого слоя, электродов и пьезоэлементов, тем выше значение максимального прогиба. Вместе с тем следует учесть, что технология изготовления пьезоэлектрических пленок и прочность составляющих слоев накладывают ограничения на предельные значения их геометрических размеров. Формула расчета для акустической чувствительности и численные результаты показывают, что для достижения ее максимального значения необходимо выбрать материал пьезоэлемента с наибольшим g_{31} , меньшим значением толщины и большим значением радиуса мембраны. Однако предельные размеры металлической

мембраны ограничиваются прочностью ее материала при изгибе.

Численные результаты также показывают, что существуют области отношений толщин и радиусов мембраны и пьезоэлемента, при которых акустическая чувствительность, излучаемая мощность и эффективный коэффициент преобразования энергии достигают своего максимума.

Таким образом, предложенный метод расчета и полученные на его основе численные результаты позволяют сделать вывод о существовании области оптимальных отношений геометрических размеров рассматриваемых преобразователей, при которых достигаются наилучшие выходные параметры.

СУПЕРИОННЫЕ ДЕФЕКТНЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКИ $A_{2-x}B^VI$

В. В. Горбачев

РАЕН, Государственный университет печати, Москва

Существует значительное количество полупроводниковых соединений, которые наряду с регулярной кристаллической подрешеткой одного сорта атомов имеют разупорядоченную подрешетку других атомов. Для таких полупроводников, область гомогенности которых смещена от стехиометрического состава, существенную роль в кинетических процессах играют собственные дефекты. Поэтому определение взаимосвязи электронной структуры с кристаллохимическим строением для них значительно осложняется как с точки зрения интерпретации экспериментальных результатов, так и прямых теоретических методов расчета электронного спектра (ЭСВЭ), основанных на симметрии и трансляционных свойствах дальнего порядка строго периодической решетки. Для таких разупорядоченных структур наряду с сохранением роли ЭСВЭ будут существенны параметры ближнего порядка и степень самоорганизации

кристаллической структуры. В частности, для разупорядоченных собственно дефектных халькогенидов меди и серебра нами была обнаружена суперионная проводимость при комнатной температуре. Эти соединения представляют собой самостоятельную группу родственных нестехиометрических полупроводниковых фаз переменного состава $A_{2-x}^I B^{VI}$, обладающих структурной общностью, похожей энергетической структурой, ионно-ковалентно-металлическим характером связи и смешанной тетраэдрическо-октаэдрической координацией атомов в подрешетке металла.

Подробные комплексные экспериментальные и теоретические исследования, проведенные нами, показали сильную закономерную зависимость оптических и кинетических свойств и ЭСВЭ от степени разупорядоченности металлической подрешетки и позволили предложить модели энергетического рельефа и энергетических зон, а также объяснить природу суперионной проводимости в них. В результате перемещения ионов металла при отклонении от стехиометрии возникают нестехиометрические дефекты с большой подвижностью, которые по существу и определяют транспортные свойства носителей заряда. Кластерные методы расчета ГО-ЛКАО для этих дефектных структур подтвердили полученные ранее нами из рентгеноэлектронной и рентгеновской спектроскопии $p-d$ -гибридизацию электронов меди и халькогена, преимущественный вклад в электронно-ионный перенос октаэдрических ионов металла и важную роль структурного фактора в формировании физических свойств этих суперионных полупроводников.

СВОЙСТВА СЕГНЕТО- И ПЬЕЗОКЕРАМИКИ

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ И СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{PbZrO}_3\text{-Pb}(\text{Mg}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$

В. В. Шварцман, Е. Д. Политова, С. Ю. Стефанович
ГНЦ НИФХИ им. Л. Я. Карпова, Москва

В данной работе изучены структура, диэлектрические и сегнетоэлектрические свойства твердых растворов в системе $\text{Pb}[\text{Zr}_{1-x}(\text{Mg}_{0.5}\text{W}_{0.5})_x]\text{O}_3$.

Керамические образцы получали методом твердофазного синтеза при $T_1 = 800^\circ\text{C}$, $t = 12$ ч и $T_2 = 1100^\circ\text{C}$, $t = 2.5$ ч. Для улучшения качества керамики во все составы добавляли 2 мол. % Bi_2O_3 . Синтезированы также составы в интервале $x = 0.7\text{—}0.8$, содержащие 2 ат. % Nb^{5+} в позициях В и 2 ат. % Na^+ в позициях А. Образцы изучали методами рентгенофазового анализа и генерации второй гармоники лазерного излучения (ГВГ). Диэлектрические свойства измеряли на частотах 1кГц—1МГц. Сегнетоэлектрическое состояние идентифицировали по петлям диэлектрического гистерезиса.

Методом РФА установлено изменение симметрии элементарной ячейки от ромбической к ромбоэдрической при $x = 0.09$. По данным метода ГВГ, образцы с $x < 0.07$ являются centrosymmetric, с антисегнетоэлектрическим характером дипольного упорядочения, а с $x > 0.09$ — неcentrosymmetric, с сегнетоэлектрическим характером дипольного упорядочения. В образцах с $x > 0.09$ наблюдали петли диэлектрического гистерезиса при комнатной температуре, а в образцах с $x < 0.08$ — в интервале температур

420—500 К. Переход в параэлектрическую фазу характеризуется четко выраженными максимумами ϵ , тогда как переход из АСЭ в СЭ фазу — размытыми ступеньками ϵ и большим температурным гистерезисом, зависящим от концентрации дефектов в подрешетке свинца. Построенная фазовая диаграмма демонстрирует расширение температурной области стабильности СЭ фазы в интервале $x < 0.08$. При этом температура перехода АСЭ—СЭ монотонно снижается от 460 до 420 К в интервале $0.04 < x < 0.08$, а затем резко снижается до 210 К при $x > 0.09$. Составы, принадлежащие морфотропной границе, характеризуются максимальными значениями ϵ .

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КЕРАМИКИ В СИСТЕМАХ $(\text{Ba}, \text{La})\text{PbO}_3$ И $(\text{Ba}, \text{La})(\text{Pb}, \text{Ag})\text{O}_3$

К. И. Фуралева, А. В. Митин, С. Г. Пругченко,

Е. Д. Политова

ГНЦ РФ НИФХИ им. Л. Я. Карпова, Москва

Существование сверхпроводящих фаз в перовскитоподобных системах $\text{Ba}(\text{Pb}, \text{Bi})\text{O}_3$, $(\text{Ba}, \text{K})\text{PbO}_3$ и $\text{Ba}(\text{Pb}, \text{Sb})\text{O}_3$ дает основания для дальнейшего поиска СП фаз на основе металлооксида BaPbO_3 . В данной работе изучены фазообразование и свойства твердых растворов в системах $(\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x)\text{PbO}_3$ (I) и $(\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x)\text{PbO}_{1-1/3x}\text{Ag}_{1/3x}\text{O}_3$ (II).

Керамические образцы получали методом твердофазного синтеза из стехиометрических смесей оксидов BaO_2 (ч. д. а.), PbO_2 (ч.), La_2O_3 (ос. ч.) и $\text{Ag}(\text{CF}_3\text{COO})$ (ч.), при $T_1 = 600^\circ\text{C}$ и $T_2 = 1000\text{—}1100^\circ\text{C}$. Часть образцов дополнительно закаливали от $T = 1050^\circ\text{C}$.

Образцы изучали методами РФА, электронной микроскопии (JSM-35CF), ИК-спектроскопии. Температурные зависимости $R(T)$ измеряли четырехзондовым методом на постоянном токе.

Согласно данным РФА и МРСА, твердые растворы ромбической симметрии образуются в области концентраций $x < 0.3$. При температурах обжига выше 1100°C происходит распад твердых растворов, сопровождающийся потерями оксида свинца, выделением лантана в межзеренную фазу и формированием на поверхности образцов фаз прорастания, принадлежащих к гомологическому семейству $\text{Ba}_{n+1}\text{Pb}_n\text{O}_{3n+1}$.

В ИК-спектрах присутствует полоса поглощения в интервале $335\text{--}460\text{ см}^{-1}$, отвечающая характеристическим колебаниям связи $\text{Pb}\text{--}\text{O}$, положение которой согласуется с характером замещений.

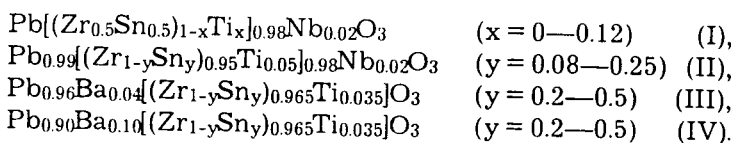
Образцы обеих систем имеют низкое удельное сопротивление $\rho_{\text{комн}}$ ($\sim 3\text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$) и металлический тип проводимости. Образцы системы I с $x > 0.3$ и закаленные образцы системы II с $x > 0.15$ характеризуются полупроводниковым типом проводимости. Для образцов системы I с $x = 0.3$ наблюдалось типичное для сверхпроводников зануление кривых $R(T)$ при $T < 50\text{ К}$. Изменение свойств в системах I и II обсуждается с точки зрения оптимизации размерного и электронного факторов.

СТРУКТУРА И СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Sn}, \text{Ti})\text{O}_3$

С. Е. Аксенов, Е. В. Ловкова, Е. Д. Политова,
С. Ю. Стефанович

ГНЦ РФ НИФХИ им. Л. Я. Карпова, Москва

Для оценки перспектив применения керамики на основе цирконата свинца в устройствах электрокалорического охлаждения необходимы данные об изменении диэлектрических параметров и особенностях размытия фазовых переходов. В данной работе изучены структура, диэлектрические свойства и фазовые состояния твердых растворов в системах:



Керамические образцы получали методом твердофазного синтеза из соответствующих оксидов и карбонатов при $T_1 = 800—900^\circ\text{C}$, $t = 6$ ч; $T_2 = 1250—1300^\circ\text{C}$, $t = 1—2$ ч, в закрытых тиглях в атмосфере паров оксида свинца. Образцы изучали методами рентгенофазового анализа (РФА), генерации второй гармоники (ГВГ) лазерного излучения и диэлектрических измерений.

По результатам РФА выделены области твердых растворов ромбической ($x < 0.06$ (I), $y > 0.21$ (II), $y > 0.2$ (III), $y > 0.3$ (IV)) и ромбоэдрической симметрии ($x > 0.09$ (I), $y < 0.21$ (II), $y < 0.2$ (III), $y < 0.3$ (IV)). В области концентраций $x = 0.06—0.08$ (I) и $y < 0.3$ (II), $y > 0.4$ (III) образцы содержат смесь фаз указанной симметрии. Установлена корреляция величины сигнала ГВГ, регистрируемого в образцах, содержащих нецентросимметричные фазы ромбоэдрической симметрии, с определяемой режимом термообработки концентрацией дефектов в подрешетке свинца. На образцах твердых растворов ромбоэдрической симметрии наблюдали петли диэлектрического гистерезиса с $P_s \leq 20$ мкК/см². Характерной особенностью переходов СЭ—АСЭ и АСЭ—АСЭ является большой температурный гистерезис и слабо выраженные аномалии диэлектрических параметров. Фазовые диаграммы демонстрируют влияние добавок на дефектную структуру и фазовые переходы в изученных системах.

ФАЗОВЫЕ СОСТОЯНИЯ В СИСТЕМЕ $\text{PbZrO}_3\text{—Pb}(\text{Mg}_{0.5}\text{Te}_{0.5})\text{O}_3$

Е. В. Ловкова, Е. Д. Политова, С. Ю. Стефанович
ГНЦ РФ НИФХИ им. Л. Я. Карпова, Москва

В данной работе изучены особенности фазообразования и свойства твердых растворов в системе $\text{PbZrO}_3\text{—Pb}(\text{Mg}_{0.5}\text{Te}_{0.5})\text{O}_3$ ($0 < x < 0.2$).

Керамические образцы получали методом твердофазного синтеза из соответствующих оксидов двукратным обжигом при $T_1 = 700^\circ\text{C}$, $t = 6$ ч, $T_2 = 1250^\circ\text{C}$, $t = 1\text{—}2$ ч. Образцы изучали методами рентгенофазового анализа (РФА) и генерации второй гармоники лазерного излучения (ГВГ). Диэлектрические измерения проводили на частотах 1 кГц—1 МГц, сегнетоэлектрические свойства идентифицировали по петлям диэлектрического гистерезиса.

Согласно результатам РФА в изученной области концентраций образуются твердые растворы ромбической симметрии. Объем элементарной ячейки увеличивается с ростом x (до $x = 0.02$), затем монотонно уменьшается (до $x = 0.10$) и остается постоянным (при $x = 0.1\text{—}0.2$). По данным ГВГ, при комнатной температуре все образцы являются centrosymmetrichnymi. Переход в параэлектрическую фазу характеризуется четкими пиками на температурной зависимости диэлектрической проницаемости ϵ , выше T_c выполняется закон Кюри-Вейсса. В интервале температур 470—495 К формируется сегнетоэлектрическая фаза, характеризующаяся насыщенными петлями диэлектрического гистерезиса. Интервал существования этой фазы сужается до 15 К в образцах с $x = 0.2$. На зависимостях $\epsilon(T)$ переход в СЭ фазу регистрируется только по изломам в режиме охлаждения. Таким образом, в данной работе установлено, что в изученной системе монофазные твердые растворы образуются при $x < 0.10$. Увеличение пикового значения $\epsilon_{\text{макс}}$ и спонтанной поляризации указывает на уменьшение степени дефектности структуры в интервале концентраций

$x = 0.00—0.06$. Несмотря на близость структуры и свойств вторых компонентов, условия формирования сегнетоэлектрического состояния в системах $\text{PbZrO}_3\text{—Pb}(\text{Mg}_{0.5}\text{Te}_{0.5})\text{O}_3$ и $\text{PbZrO}_3\text{—Pb}(\text{Mg}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$ различаются.

СИНТЕЗ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В СВЧ-ДИАПАЗОНЕ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{BiMnO}_3\text{—SrTiO}_3$ И $\text{BiCrO}_3\text{—SrTiO}_3$

В. В. Гагулин, Ю. А. Шевчук, В. В. Иванова

ГНЦ РФ НИФХИ им. Л. Я. Карпова, Москва

Ранее сообщалось о способе синтеза новых радиопоглощающих поликристаллических материалов состава $0.5 \text{BiMnO}_3\text{—}0.5 \text{SrTiO}_3$ (I) и $0.5 \text{BiCrO}_3\text{—}0.5 \text{SrTiO}_3$ (II).

В данной работе в СВЧ-диапазоне в интервале частот $f = 0.5—2.0$ ГГц (длина волны $\lambda = 15—60$ см) при комнатной температуре измерены диэлектрические характеристики (действительная часть диэлектрической проницаемости ϵ и тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$) этих материалов. При этом величины как ϵ , так и $\text{tg}\delta$, возрастают при понижении частоты от 2 до 0.5 ГГц и составляют $\epsilon = 211$, $\text{tg}\delta = 1.20$ для образцов I и $\epsilon = 248$, $\text{tg}\delta = 0.87$ для образцов II на частоте 0.05 ГГц.

Проведены также измерения температурного поведения ϵ и $\text{tg}\delta$ в данных материалах, а именно: в интервале температур 230—330 К на частоте 2 ГГц для I и 295—500 К на частоте 1 ГГц для II. При этом ϵ монотонно возрастает от 130 до 250 в образцах I и от 200 до 600 в образцах II при повышении температуры T в указанных интервалах.

В случае зависимости $\text{tg}\delta(T)$ величина $\text{tg}\delta$ меняется от 0.2 (230 К) до 0.55 (330 К) для I и от 0.4 (295 К) до 0.8 (360 К) для II. При этом, если в I $\text{tg}\delta$ растет монотонно с

повышением температуры, то в случае II зависимость $\text{tg}\delta$ имеет максимум примерно при 360—380 К, оставаясь в интервале 0.7—0.8 выше этой температуры.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СЕГНЕТОМАГНЕТИКОВ $\text{Sr}_2\text{CoMoO}_6$ И $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_6$

В. В. Гагулин, С. К. Корчагина, В. В. Иванова,
Ю. А. Шевчук

ГНЦ РФ НИФХИ им. Л. Я. Карпова, Москва

Осуществлен синтез индивидуальных составов керамических образцов $\text{Sr}_2\text{CoMoO}_6$ и $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_6$ твердофазным методом на воздухе из соответствующих оксидов при температуре не выше 1670 К (в зависимости от состава). Согласно данным рентгенографического анализа установлено: эти соединения имеют тетрагональную перовскитную ячейку с периодами решетки, удвоенными по отношению к элементарной перовскитной ячейке ($a \sim 4 \text{ \AA}$). Параметры имеют следующие значения: $a = 7.850 \text{ \AA}$, $c = 7.932 \text{ \AA}$ у $\text{Sr}_2\text{CoMoO}_6$ и $a = 7.818 \text{ \AA}$, $c = 7.883 \text{ \AA}$ у $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_6$. Отношение c/a у обоих соединений равно примерно 1.01. Измерения электропроводности образцов керамики осуществлены при температуре от комнатной до 870 К в слабом переменном электрическом поле частотой 1 кГц двухконтактным методом в вакууме на дисковых образцах толщиной 1—2 мм и диаметром около 10 мм с нанесенными путем вжигания серебряными электродами. Данные электрических измерений, а именно: зависимости логарифма удельной электропроводности $\lg\sigma$, как функции от обратной температуры $1/T$ для образцов системы $\text{Sr}_2\text{CoMoO}_6$, показывают, что σ растет экспоненциально с увеличением температуры T , а $\lg\sigma$ ($\text{Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$) изменяется от -4.0 до -1.8, т. е. характер σ является полупроводниковым. Для образцов системы $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_6$, σ растет экспоненциально с увеличением температуры T , а $\lg\sigma$ ($\text{Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$) изменяется от -4.0 до -1.8, т. е. характер σ является полупроводниковым.

ненциально с увеличением температуры T , от 530 К, а до этой температуры ее величина практически не изменяется и $\lg \sigma$ ($\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$) изменяется от -5.4 до -2.5 при температурах выше 530 К, т. е. характер σ является полупроводниковым. Проведено исследование зависимости диэлектрической проницаемости (ϵ) и тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) от температуры в СВЧ-диапазоне (частота 1 ГГц). Показано, что у обоих образцов ϵ слабо растет с ростом температуры. На зависимостях $\epsilon(T)$ имеются максимумы при температурах 463 К у $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_6$ и 563 К у $\text{Sr}_2\text{CoMoO}_6$. У образца $\text{Sr}_2\text{CoMoO}_6$ наблюдается резкий рост диэлектрических потерь с ростом температуры. У этого же образца наблюдается дисперсия ϵ в области низких частот (0.1—100 кГц).

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В СИСТЕМЕ BiFeO_3 — DyMnO_3

В. В. Иванова, В. В. Гагулин, С. К. Корчагина,
Ю. А. Шевчук, В. В. Богатко

ГНЦ РФ НИФХИ им. Л. Я. Карпова, Москва

Синтезированы твердые растворы в системе BiFeO_3 — DyMnO_3 от 0 до 30 мол. % DyMnO_3 твердофазным методом на воздухе из соответствующих оксидов при температуре не выше 1193 К (в зависимости от состава). Согласно данным рентгенографического анализа при комнатной температуре установлено, что эти соединения имеют перовскитную ячейку с ромбоэдрическим искажением при содержании DyMnO_3 до 8 %. Образцы с содержанием второго компонента более 10 % имеют ромбическую структуру с параметрами, связанными с параметром элементарной кубической перовскитной ячейки (a_0) следующим образом:
 $a \approx 2\sqrt{2} a_0$, $b \approx 2a_0$, $c \approx \sqrt{3} a_0$.

Измерения электропроводности образцов керамики осуществлены при температуре от комнатной до 870 К в слабом переменном электрическом поле частотой 1 кГц двухконтактным методом в вакууме на дисковых образцах толщиной 1—2 мм и диаметром около 10 мм с нанесенными путем вжигания серебряными электродами. Данные электрических измерений, а именно: зависимости логарифма удельной электропроводности $\lg\sigma$, как функции от обратной температуры $1/T$ для образцов системы $\text{BiFeO}_3\text{-DyMnO}_3$, показывают, что σ растет экспоненциально с увеличением температуры T , а $\lg\sigma$ ($\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$) изменяется от -6.2 до -1.5, т. е. характер σ является полупроводниковым.

Согласно данным дифференциальной сканирующей калориметрии установлено, что в этой системе существует переход первого рода при температуре 1100 К, причем с увеличением содержания DyMnO_3 температура перехода понижается, а при содержаниях свыше 8 % появляется дополнительный переход при более низких температурах.

Данные проведенных магнитных измерений показывают наличие магнитных фазовых переходов в данной системе выше комнатной температуры.

ПОИСК ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СЕГНЕТОМАГНЕТИКОВ В СИСТЕМЕ $\text{BiFeO}_3\text{-LaTmO}_3$

С. К. Корчагина, Ю. А. Шевчук, В. В. Гагулин, В. В. Богатко
ГНЦ РФ НИФХИ им. А. Я. Карпова, Москва

Синтезированы твердые растворы в системе $\text{BiFeO}_3\text{-LnTmO}_3$ от 0 до 10 мол. % LaTmO_3 твердофазным методом на воздухе из соответствующих оксидов при температурах выше 1153 К (в зависимости от состава температура синтеза несколько повышалась). Согласно данным рентгенографического анализа при комнатной температуре установлено, что эти соединения имеют перовскитную ячейку с ром-

боэдрическим искажением при содержании второго компонента, не превышающем 8 %, при большем содержании образцы становятся неоднородными. Параметр элементарной ячейки в области существования твердых растворов убывает с ростом содержания второго компонента.

Измерения электропроводности образцов керамики осуществлены при температуре от комнатной до 870 К в слабом переменном электрическом поле частотой 1 кГц двухконтактным методом в вакууме на дисковых образцах толщиной 1—2 мм и диаметром около 10 мм с нанесенными путем вжигания серебряными электродами. Данные электрических измерений, а именно: зависимости логарифма удельной электропроводности $\lg\sigma$, как функции от обратной температуры $1/T$ для образцов системы $\text{BiFeO}_3\text{-LaTmO}_3$ с концентрацией до 10 мол. % LaTmO_3 , показывают, что σ растет экспоненциально с увеличением температуры T , а $\lg\sigma$ ($\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$) изменяется от -5.5 до -2.2, т. е. характер σ является полупроводниковым. На этих зависимостях отмечается наличие минимумов при температурах от 500 К до 800 К в зависимости от содержания LaTmO_3 в BiFeO_3 , т. е. существует эффект положительного температурного коэффициента сопротивления в некотором интервале температур. Данные сканирующей калориметрии показывают наличие двух фазовых переходов первого рода. Например, у образца, содержащего 10 мол. % LaTmO_3 — это 560 К и высокотемпературный фазовый переход при 1090 К.

СОХРАНЕНИЕ ЗАРЯДА ЛЕЙДЕНСКИМИ БАНКАМИ И ЭЛЕКТРЕТНЫЙ ЭФФЕКТ

В. Х. Козловский

Институт электроники и математики, Москва

Работами В. Томсона (лорда Кельвина) было установлено, что закрытая лейденская банка из флинтгласа сохраня-

ет заряд несколько лет [1]. Наибольшее значение удельного сопротивления стекла составляет 10^{17} Ом см [2], и при диэлектрической проницаемости 10 время максвелловской релаксации составляет 10^5 с, что на три порядка ниже времени сохранения заряда в банке. Для объяснения сохранения заряда используются представления Кулона о распространении заряда по поверхности диэлектрика на конечное расстояние от источника вследствие противодействия силы сухого трения [3]. Силу сухого трения можно полагать обусловленной пробоями воздушной среды, для чего необходима минимальная напряженность поверхностного пробоя, более низкая, чем объемного. Произведен расчет движения поверхностного заряда по плоской поверхности диэлектрика и найдено равновесное распределение заряда по поверхности, исходя из условия, чтобы напряженность поля в области распространения была равна пробивной. Показано, что расстояние распространения заряда пропорционально квадрату его величины (результат Кулона). Рассмотрен аналогичный вопрос для распространения объемного заряда и показано, что этот механизм практически не обуславливает распространения из-за малой напряженности на границе заряженной области. Детально рассматривается механизм собственной проводимости, предложенный Дж. Дж. Томсоном и Гротгусом [4], согласно которому движение электронов происходит вдоль дискретных проводящих цепочек. Расчет показывает, что в этом случае не происходит полная компенсация нанесенного поверхностного заряда собственной проводимостью, и остаточная плотность может быть заметной при малой толщине диэлектрика. Согласно оценке, если толщина 10^{-6} м, то плотность остаточного заряда 10^{-6} Кл/м². При более значительных толщинах движение электронов в глубине перестает быть каналированным, сохраняясь в тонком поверхностном слое. Результат имеет значение для разъяснения вопроса о дроблении сегнетоэлектрика на домены, которое не имело бы места, если бы поляризационный заряд полностью компенсировался зарядом собственной проводимости. Поля доменов обнаружива-

ются по возникновению порошковых фигур и по воздействию на электронный поток. Термоэлектреты, длительно сохраняющие гомозаряд, являются лейденскими банками, где роль стенок играет затвердевший диэлектрик. В кварце, структуре которого присущи каналы, в которых движутся заряды, каналированная проводимость может быть существенна при более значительных толщинах.

1. *Thomson W.* Reprint of papers on electrostatics and magnetism. London: Macmillan. 1872. P. 322.
2. *Стевелс Д.* Диэлектрические свойства стекла. М.: ИЛ. 1961. С. 89.
3. *Vier Abhandlungen über die Elektrizität und den Magnetismus von Coulomb.* Leipzig: Akad. Verlagsges. Dritte Abhandlung. 1921.
4. *Кудрявцев С. П.* Д. Д. Томсон. М.: Просвещение. 1986. С. 77.

МЕТАСТАБИЛЬНЫЕ ПЕРОВСКИТНЫЕ ФАЗЫ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ ЗАМЕЩЕНИЯ С ВЫЧИТАНИЕМ $\text{PbZrO}_3\text{—BaNb}_2\text{O}_6$ И $\text{PbTiO}_3\text{—BaNb}_2\text{O}_6$

**Н. П. Вышатко, Н. М. Олехнович, Н. В. Пушкарев,
А. Н. Салак, Д. Д. Халявин, А. Д. Шилин**
ИФТТП АН Беларуси, Минск; ВГУ, Витебск

Исследования соединений и твердых растворов со стехиометрическими вакансиями представляют несомненный научный и практический интерес.

В настоящей работе ставилась задача получения и исследования метастабильных перовскитных фаз высокого давления в системах твердых растворов замещения с вычитанием $\text{PbZrO}_3\text{—BaNb}_2\text{O}_6$ (I) и $\text{PbTiO}_3\text{—BaNb}_2\text{O}_6$ (II). Сегнетоактивные соединения цирконат и титанат свинца обладают структурой перовскита, тогда как кристаллическая решетка метаниобата бария относится к структурному типу калиево-вольфрамовых бронз. Вместе с тем, оба компонента систем I и II характеризуются наличием в своем составе

кислородных октаэдров, которые могут рассматриваться как их общие структурные и дипольные единицы.

Твердые растворы состава $(\text{PbZrO}_3)_{1-x}(\text{Ba}_{1/2}\text{NbO}_3)_x$ и $(\text{PbTiO}_3)_{1-y}(\text{Ba}_{1/2}\text{NbO}_3)_y$ получены при давлении 6 ГПа и температуре 1800—1900 К. Установлено, что структурное поле перовскита в чистом виде существует до значений концентрации $x = 0.52$ и $y = 0.35$, соответственно. При дальнейшем увеличении содержания метаниобата бария в системах появляется фаза со структурой пироклора.

На основании рентгенографических исследований, выполненных при комнатной температуре, определены параметры элементарных ячеек полученных перовскитных фаз. В системе I в области малых концентраций BaNb_3O_6 элементарная ячейка является кубической (С). С возрастанием содержания метаниобата бария в области концентраций $0.25 < x < 0.52$ ячейка становится ромбоэдрически искаженной (R). В диапазоне $0.25 < x < 0.3$ С- и R-фазы сосуществуют и имеет место скачок среднего параметра элементарной ячейки. В системе II во всем интервале $0 < y < 0.35$ сохраняется тетрагональный (Т) характер искажения кристаллической решетки.

Рассмотрена возможная модель замещения атомов в системах I и II при образовании перовскитной структуры с вакансиями. С использованием концепции ионных радиусов произведен расчет концентрационных зависимостей параметров приведенных ячеек и толеранц-факторов перовскитных фаз.

На основании проведенных диэлектрических исследований показано, что твердые растворы систем I и II проявляют аномальные диэлектрические свойства. Установлена корреляция концентрационных зависимостей значения диэлектрической проницаемости в максимуме и температуры Кюри твердых растворов $(\text{PbZrO}_3)_{1-x}(\text{Ba}_{1/2}\text{NbO}_3)_x$ с соответствующей зависимостью фазового состава и параметров кристаллической решетки.

РАСЧЕТ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ ГЕТЕРОГЕННЫХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СИСТЕМ

С. В. Барышников., А. Ф. Баранов, А. И. Медовой

Пединститут, Благовещенск; РАЕН, Москва

Среди сегнетоэлектриков встречается ряд веществ, которые являются полупроводниками. В керамике, приготовленной из этих веществ, физические свойства зерен и прослоек различны, а на границе зерна и прослойки могут возникать барьерные слои. При измерении диэлектрической проницаемости таких веществ обычными методами на радиочастотах может получаться погрешность до 100 %. Например, в [1] при измерении диэлектрической проницаемости в $\text{Pb}_{0.97}\text{Ge}_{0.03}\text{Te}$, легированном Ga, в точке фазового перехода было получено значение диэлектрической проницаемости 21 000, что отличается от СВЧ-измерений почти в два раза.

Данная работа посвящена учету вклада различных механизмов поляризации в диэлектрическую проницаемость гетерогенных систем.

Привести все выкладки в коротких тезисах не представляется возможным, т. к. даже для двухкомпонентной системы обратная диэлектрическая проницаемость определяется соотношением:

$$\tilde{\epsilon}^{-1} = \frac{\epsilon_0}{(d_1 + d_2) [1 + (\omega \tau_1)^2] [1 + (\omega \tau_2)^2]}$$

$$\left(\omega^2 \left(\frac{d_1 \tau_1 [1 + (\omega \tau_2)^2]}{\sigma_1} + \frac{d_2 \tau_2 [1 + (\omega \tau_1)^2]}{\sigma_2} \right) + \frac{\left(\frac{d_1 [1 + (\omega \tau_2)^2]}{\sigma_1} + \frac{d_2 [1 + (\omega \tau_1)^2]}{\sigma_2} \right)}{\frac{d_1 \tau_1 [1 + (\omega \tau_2)^2]}{\sigma_1} + \frac{d_2 \tau_2 [1 + (\omega \tau_1)^2]}{\sigma_2}} \right),$$

где τ — максвеловское время релаксации, $\tau_1 = \epsilon_1 \epsilon_0 / \sigma_1$, $\tau_2 = \epsilon_2 \epsilon_0 / 2$, кроме этого, ϵ и σ для сегнетоэлектриков зависят от температуры.

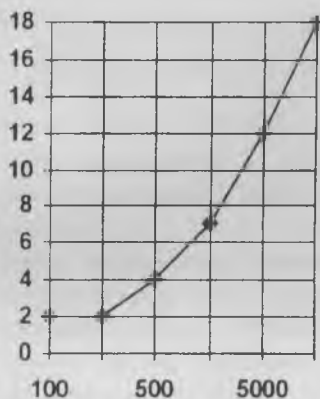


Рис. 1.

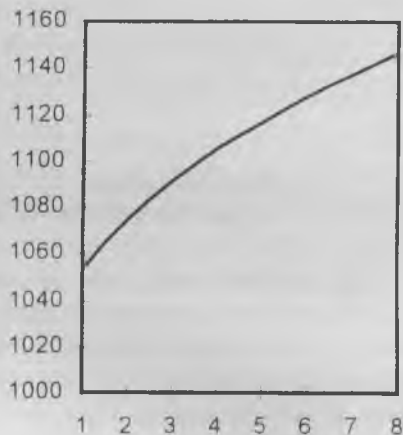


Рис. 2.

Особый интерес представляет случай, когда между зернами или зерном и прослойкой образуются барьерные слои, которые играют роль макрорелаксаторов.

В модели зерно — барьер для низких частот ($\omega\tau_1 \ll 1$ и $\omega\tau_2 \ll 1$) и постоянной температуры эффективная диэлектрическая проницаемость будет определяться соотношением

$$\bar{\epsilon} = \frac{\left\{ \frac{d}{\sigma_1^2} + \left(\frac{1}{\sigma_2^2} - \frac{1}{\sigma_1^2} \right) \sqrt{2\epsilon_0} \sqrt{\frac{\epsilon_1 V}{\sigma_1}} \right\} d\bar{\epsilon}}{\left\{ \frac{d}{\sigma_1} + \left(\frac{1}{\sigma_2} - \frac{1}{\sigma_1} \right) \sqrt{2\epsilon_0} \sqrt{\frac{\epsilon_1 V}{\sigma_1}} \right\}^2}$$

где σ_1 — удельная электропроводность объединенного слоя, μ — подвижность носителей, σ_2 — удельная электропроводность зерна, V — падение напряжения на барьере, d — размер зерна. В этой модели разница между ϵ и $\bar{\epsilon}$ в основном определяется отличием σ_1 и σ_2 . Разница проводимостей приводит к скапливанию зарядов на границах, что дает вклад в поляризацию. Время релаксации барьерного слоя можно представить в виде

$$\tau_0 = 2\tau_{me} \exp(-\Delta E/kT)$$

τ_m — максвелловское время релаксации, ΔE — энергия активации примеси. На рис. 1 приведена зависимость $\Delta \epsilon$ в процентах от ϵ для случая, когда $\sigma_1/\sigma_2 = 10$, $d = 1$ мкм, $V = 1$ В.

На рис. 2 показана зависимость $\bar{\epsilon}$ от напряжения на ба-
рье.

1. Барышников С. В., Бушмарина Г. С., Грузинов Б. Ф. и др. // Сб.: Электроны и фононы в сегнетоэлектриках. Л., 1979. С. 88—91.

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ФЕРРОНИОБАТА СВИНЦА

Н. Н. Большакова, Н. Н. Черешнева, В. М. Рудяк

ТГУ, Тверь

Сегнетоэлектрик феррониобат свинца $Pb_2(FeNb)O_6$ представляет значительный интерес для изучения природы свойств сегнетоэлектриков сложного состава с общей формулой $Pb_2(B_1B_2)O_6$, известных как сегнетоэлектрические релаксаторы.

Диэлектрические свойства стехиометрического состава $Pb_2(FeNb)O_6(PFN)$ были изучены в ряде работ. Особый научный и практический интерес представляет керамика феррониобата свинца с отступлениями от стехиометрии, диэлектрические характеристики которой мало исследованы.

Наиболее важными диэлектрическими характеристиками сегнетоэлектрических керамик являются диэлектрическая проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь.

В данной работе исследования тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg} \delta$ для керамики PFN проведены в широком интервале температур на частоте 1 МГц, а также изучено влияние поляризующего поля на диэлектрические потери.

Объектами исследования выбраны стехиометрические составы PFN и составы с различной степенью нестехиометрии по ионам железа, ниобия и свинца.

Результаты исследования диэлектрических потерь составов PFN показали, что для составов с точным стехиометрическим соотношением компонентов $\text{Pb}_2(\text{FeNb})\text{O}_6$ значения $\text{tg}\delta$ с ростом температуры при приближении к точке Кюри незначительно увеличиваются. В районе фазового перехода на кривых температурных зависимостей $\text{tg}\delta$ наблюдаются изломы, а при дальнейшем увеличении температуры значения $\text{tg}\delta$ резко возрастают. Характер зависимости $\text{tg}\delta(T)$ не изменяется и для составов с нестехиометрией по Nb^{5+} , Pb^{2+} и Fe^{3+} меняется лишь величина $\text{tg}\delta$. Поведение зависимости $\text{tg}\delta(T)$, объясняется тем, что происходит искажение кристаллической структуры, что приводит к уменьшению энергии активации, т. е. увеличению числа слабосвязанных ионов, а значит увеличению потерь и проводимости.

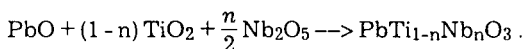
После дополнительной поляризации образца полем 9 кВ/см, для всех составов обнаружено, что $\text{tg}\delta$ возрастает, а изломы на кривой зависимости $\text{tg}\delta(T)$ в области фазового перехода носят более выраженный характер. Это может быть связано с влиянием инициированных электрическим полем носителей заряда. В литературе увеличение $\text{tg}\delta$ для полупроводниковой керамики связывается с возрастанием электропроводности.

МЕТОД ДВУХСТУПЕНЧАТОГО ЛЕГИРОВАНИЯ ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ С ПТКС

Ю. И. Гольцов, Л. А. Шпак, А. Е. Панич
НКТБ "Пьезоприбор", Ростов-на-Дону

Поликристаллические полупроводниковые элементы с положительным температурным коэффициентом сопротивления (ПТКС) — позисторы из титанитов бария и свинца $(\text{Ba}, \text{Pb})\text{TiO}_3$ используются как нагреватели с автотермостабилизацией. Однако сравнительно сильная зависимость их электросопротивления R от температуры T на начальном участке кривой $R(T)$ затрудняет их применение. На основе известных моделей собственного разупорядочения перовскитов BaTiO_3 и PbTiO_3 показано, что из-за одновременно образования в PbTiO_3 двукратно ионизированных вакансий V''_{Pb} и V_{O}'' примерно в равных количествах механизм влияния доноров Me на электропроводность PbTiO_3 существенно иной, чем в BaTiO_3 . При замещениях $\text{Me}^{3+} \rightarrow \text{Pb}^{2+}$ или $\text{Me}^{5+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$ вводимые в решетку PbTiO_3 электроны заполняют вначале уровни V_{Pb}^I , а затем V_{O}'' со сравнительно большой энергией активации. Это приводит к тому, что в PbTiO_3 невозможно получить высокую электропроводность n -типа, а в твердых растворах $(\text{Ba}, \text{Pb})\text{TiO}_3$ на кривой $R(T)$ образуется участок с ОТКС.

С целью уменьшения начального электросопротивления и сглаживания его температурной зависимости в сегнетофазе авторами предложен метод двухступенчатого легирования. На первой его стадии модификатор Nb^{5+} вводили в состав PbTiO_3 путем проведения термохимической реакции:



Затем титанат-ниобат свинца использовали как добавку при получении $(\text{Ba}, \text{Pb})\text{TiO}_3$ из BaCO_3 и TiO_2 . В результате второго синтеза Nb^{5+} диффузионным путем равномерно распределялся в решетке твердого раствора, занимая регулярные положения Ti. Количество Nb^{5+} в составе PbTiO_3 подбиралось таким, чтобы нейтрализовать действие глубоких уровней $\text{V}_\text{O}^{\cdot\cdot}$ и одновременно, при заданном составе твердого раствора, обеспечить в нем оптимальное содержание модификатора с целью получения минимального значения $R_{20^\circ\text{C}}$.

Вышеописанным методом были изготовлены позисторы с номинальным электросопротивлением 32, 65 и 130 Ом, кратностью увеличения сопротивления на рабочем участке $10^{2.5-3}$, максимальным ПТКС 12—19 %/град и рабочими температурами 140—280°C.

ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИЙ ВЗРЫВНОГО КОМПАКТИРОВАНИЯ ВТСП—КЕРАМИКИ ПО КРИТЕРИЮ СОХРАНЕНИЯ СВЕРХПРОВОДЯЩИХ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛА

**П. П. Сафронов, П. А. Сотников, В. Г. Писаренко,
А. И. Медовой**

Институт кибернетики НА Украины, Киев; РАЕН, Москва

Анализируются сравнительные достоинства и недостатки различных технологий изготовления конечного продукта из порошкообразных металлов, их сплавов и окислов: взрывное уплотнение, холодное прессование, горячее прессование, прокатка, ковка при температуре спекания, динамическое уплотнение. Специальное внимание уделяется важности сохранить для высокотемпературного сверхпроводящего (ВТСП) материала основные сверхпроводящие свойства (температура перехода и узкий температурный интервал перехода в сверхпроводящее состояние получае-

мого поликристаллического образца, величина критического тока и критического магнитного поля и др.)

Для взрывного уплотнения (компактирования) исходного порошкообразного ВТСП в поликристаллический образец анализируются важнейшие параметры технологического процесса взрывного компактирования по цилиндрической схеме: геометрические размеры цилиндрической камеры из пластичного металла; состав, вес и геометрия взрывчатого вещества (ВВ); гранулометрический состав порошка; различные физико-механические виды предварительного воздействия на порошок перед взрывом ВВ и др.

Предлагается ряд критериев для оптимизации технологии взрывного компактирования порошкообразного материала, включая критерий минимальности ухудшения взрывом сверхпроводящих свойств исходного ВТСП-порошка.

Предлагается ряд аналитических выражений для решений уравнений процесса детонации ВВ и воздействия квазиконической ударной волны в материале на прессование и спекание порошка в поликристаллический монолит и демонстрируется использование этих выражений для выбора указанных технологических параметров взрывного компактирования для ряда упомянутых критериев. Приводятся результаты экспериментальных работ авторов по взрывному компактированию ВТСП-материалов с контролем сверхпроводящих и структурных параметров компактированных взрывом образцов.

ОПТИМИЗАЦИЯ ВЫБОРА КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ АНИЗОТРОПНЫХ ОБОЛОЧЕК ДИРИЖАБЛЯ ПО КРИТЕРИЮ УСТОЙЧИВОСТИ И УСТАЛОСТНОЙ ПРОЧНОСТИ ПРИ АЭРОДИНАМИЧЕСКИХ НАГРУЗКАХ

**В. П. Кравченко, В. А. Красношарпка, А. Г. Полянкер,
В. Г. Писаренко, А. И. Медовой, Н. И. Шут**

Институт кибернетики НА Украины, Киев; РАЕН, Москва

Рассматривается тонкостенная осесимметричная оболочечная конструкция, характерная для перспективных дирижаблей с жесткой оболочкой. Для анализа воздействия на оболочку аэродинамических нагрузок оболочка аппроксимируется комбинацией расчетных фрагментов трех типов. Первый тип выбирается в виде оболочки вращения с различными механическими и теплофизическими характеристиками вдоль трех ортов; второй тип фрагмента представляет собой шпангоуты, имеющие в ненагруженном состоянии форму тел вращения; третий тип — это различные соединительные и конструктивные элементы всей конструкции, которые определяют собой вязкоупругие связи элементов первых двух типов.

Внутреннюю геометрию описываем первой квадратичной формой в системе координат, орты которой направлены вдоль главных линий кривизны. Для полученной дискретно-континуальной расчетной схемы рассматриваемой тонкостенной оболочечной конструкции задача сводится к решению краевой задачи системы обыкновенных дифференциальных уравнений. Для расчета напряженного состояния элементов третьего типа рассматривается смешанная или краевая задача. Решение каждой задачи строилось численно-аналитическим методом.

Для основных мод колебаний оболочки и конструктивных элементов получен спектр частот и максимальных

амплитуд колебаний для типовых видов аэродинамических нагрузок. Сформулирована задача оптимизации формы конструктивных элементов в области концентрации напряжений (места крепления gondoly, двигателя и элеронов к оболочке) и выбора материала этих элементов по критерию минимально возможного веса конструкции и наибольшей долговечности ответственных элементов по отношению к действию повторно-переменных и ударных аэродинамических нагрузок основных типов.

На нескольких классах употребляемых в авиастроении материалов проанализирована работа расчетной схемы. С учетом технологических и экономических ограничений близкими к оптимальным оказываются перспективные композитные материалы на основе стекловолокна, пропитанного синтетическими смолами, обеспечивающие большую прочность и невысокую плотность массы получаемого конструкционного материала.

ВЛИЯНИЕ ВЯЗКОУПРУГИХ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ КРУПНОГАБАРИТНЫХ КОНСТРУКЦИЙ КОСМИЧЕСКИХ АППАРАТОВ НА УПРАВЛЕНИЕ ОРИЕНТАЦИЕЙ И АКТИВНЫМ ГАШЕНИЕМ ВИБРАЦИЙ

**А. Г. Бойко, В. П. Кравченко, В. А. Красношапка,
В. Г. Писаренко, А. И. Медовой**

Институт кибернетики НА Украины, Киев; РАЕН, Москва

Делается краткий обзор основных задач космических исследований, для которых весьма актуально обеспечение высокого уровня стабилизации ориентации крупногабаритных космических конструкций и гашения вибраций на борту КА: эксперименты по астрономии, дистанционному зондированию Земли из космоса, по материаловедению, медико-биологические исследования, сборка и использование крупногабаритных антенн для изучения дальнего космоса, ис-

пользование радиointерферометров, крупных телескопов. При этом одно из важных требований к КА состоит в предельном снижении в лабораторных модулях результирующих ускорений. Достижение “силы тяжести” до миллионной доли от земного ускорения не представляется возможным из-за наличия лобового сопротивления, разного рода деятельности на борту, связанной с работой экипажа или систем управления. Действие этих факторов может приводить к длительной вибрации, требующей специальных мер их гашения. Перед разработчиками космических систем стоит задача свести к минимуму эти возмущения.

Проводится анализ применимости для данных задач известных в машиностроении методов пассивного демпфирования и сравнение с новыми методами активного гашения вибраций, развивающимися применительно к КА. Управляемая конструкция возникает из неуправляемой путем присоединения к последней системы активного гашения вибраций (САГВ), которая характеризуется обратной связью по скорости и динамикой исполнительного механизма.

Детальнее рассматривается модельная механическая система в виде твердого тела с прикрепленными к нему двумя вязкоупругими стержнями цилиндрической формы и с двумя прямоугольными пластинами с вязкоупругой заделкой одним концом в твердом теле каждого стержня и каждой пластины. На свободных концах названных стержней закреплены дополнительные массы. Эта модельная система аппроксимирует известный класс орбитальных космических конструкций, в которых стержни с массами на концах отвечают штангам, на концах которых размещаются приборы дистанционного наблюдения земной поверхности, магнитометры, антенны, датчики геоэлектрических полей и др. При этом пластины моделируют панели солнечных батарей.

Для описанной модели авторами доклада приводятся результаты рассчитанных ими функциональных зависимостей спектров частот и амплитуд колебаний пластин и стержней с массами. Используя полученную авторами функциональ-

ную зависимость от вязкоупругих свойств материалов элементов конструкции в условиях работы всей системы на орбите, в докладе даются рекомендации об оптимальном выборе твердотельных материалов ответственных элементов конструкций, обеспечивающем удовлетворительную работу космической системы.

В докладе для ряда известных моделей САГВ космической конструкции получено общее условие устойчивости работы данной САГВ в виде строгого неравенства, ограничивающего сверху величину квадрата коэффициента обратной связи некоторой полученной авторами неотрицательной функцией механических параметров этой системы. Из этого неравенства вытекает, что с ростом квадрата коэффициента обратной связи может наступить потеря устойчивости работы САГВ.

ИЗУЧЕНИЕ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ ТОЛСТЫХ ПЛЕНОК ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКОВ

**К. Я. Борман, М. Ж. Калнберга, М. Г. Ливиньш,
А. А. Патмалниекс, А. Р. Штернберг**

Институт физики твердого тела Латвийского университета, Рига

Тенденция миниатюризации сверхпроводящих устройств обуславливает актуальность изготовления высокотемпературных сверхпроводников в виде толстых и тонких пленок, сохраняя или улучшая эксплуатационные характеристики соответствующих объемных образцов. Это важно, например, когда необходимо увеличить плотность критического тока при одновременном уменьшении сечения проводника. Следовательно, в качестве объектов изучения в настоящей работе выбраны толстые пленки толщиной 50—100 мкм.

Сверхпроводящие свойства ВТСП (как объемных образцов, так и толстых пленок) существенно зависят от микро-

структуры материала, которая образуется в технологическом процессе обжига. Исследование микроструктуры и ее связи с физическими параметрами сверхпроводника позволяют целенаправленно оптимизировать технологию изготовления образцов.

Целью работы являлось изготовление ВТСП материалов на основе $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO) в виде толстых пленок и:

- изучение морфологии поверхностных слоев пленок с помощью электронного и оптического микроскопов;
- выявление роли материала подложки на структуру пленки;
- сопоставление особенностей микроструктуры с другими характеристиками ВТСП материалов, в том числе рентгеноструктурными.

Толстые пленки ВТСП материалов на основе купрата иттрия-бария, а также купрата неодима-бария изготовлены методом седиментации на подложках керамики SrTiO_3 и монокристаллического MgO . В качестве дисперсной среды использован изопропиловый спирт или бензол. Нанесенные слои ВТСП материала высушены на воздухе и кристаллизованы по модифицированной MTG (текстурированный рост из расплава) технологии [1, 2]. Соединения типа YBCO плавятся неконгруэнтно в области температур выше 1010°C . Обратная перитектическая реакция протекает лишь после сильного переохлаждения. Методами рентгенофазового анализа и электронной микроскопии установлено, что пленки многофазны и имеют текстурированную поликристаллическую структуру с размерами зерен до 100 мкм. При кристаллизации YBCO из расплава с сильным переохлаждением получен мелкокристаллический материал, в котором сверхпроводящую фазу представляют пластинчатые кристаллы. В случае использования керамических SrTiO_3 подложек плоскость (001) ВТСП пленки ориентирована перпендикулярно поверхности подложки. Морфология пластинчатых кристаллов указывает на присутствие образований типа макроступеней и холмиков роста. На подложках

из монокристаллического MgO структура пленки образуется более плотной.

Медленно охлажденные пленки от температуры $T_{\text{охл}}$, которая выше температуры перитектического перехода $T_{\text{пт}}$ ($T_{\text{охл}} > T_{\text{пт}}$), имеют характерный “рисунок”, состоящий из длинных (до 5 мм) игольчатых кристаллов, пространство между которыми заполнено более мелкими (до 30 мкм) пластинами.

Легирование YBCO небольшим количеством Ce или Nd способствует образованию крупноразмерных глобул. Анализ полученных микроструктур выявляет узкий интервал температур $T_{\text{охл}}$ (начала медленного охлаждения в процессе MTG), в котором образуются пленки с равномерной и ориентированной структурой.

1. *Murakami M.* Melt processed high-temperature superconductors. Singapore: World Scientific, 1992. 365 p.
2. *Kahnberga M., Livinsh M., Kundzinsh M. et al.* // Journal of Low Temperature Physics. 1996. 105 5/6. P. 1453—1438.

ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ НА СВОЙСТВА И ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В ПРОЗРАЧНОЙ СЕГНЕТОКЕРАМИКЕ ЦТСЛ

**А. Р. Штернберг, Л. А. Шебанов, Э. Х. Биркс, А. П. Спуде,
Х. Вебер, Х. Клима, Ф. Зауерцонф, У. А. Улманис**

*Институт физики твердого тела Латвийского университета,
Рига; Атомный институт Австрийских университетов, Вена;
Центр ядерных исследований, Саласпилс*

Цирконат-титанат свинца, модифицированный лантаном (ЦТСЛ), в виде керамики является известным материалом для оптических, электрооптических, диэлектрических, электромеханических и многофункциональных устройств [1, 2], а также перспективным составом сегнетоэлектрических тонких пленок [3].

Облучение различного типа и интенсивности: нейтронами — средняя энергия > 0.1 МэВ, доза $(0.5; 1; 2) \cdot 10^{18}$ н/см², температура при облучении $T_{\text{обл}} < 60^\circ \text{C}$; γ -лучами — энергия — 1.15 МэВ, доза — $9.23 \cdot 10^8$ рад; электронами — 4 МэВ, дозы $(3; 4; 8.4) \cdot 10^{17}$ электр./см². $T_{\text{обл}} < 30^\circ \text{C}$) было использовано при изучении изменений диэлектрических и оптических характеристик и фазового состояния в трех условных группах ЦТСЛ X/65/35 керамики:

(1) $X = 4.5—6.5$ — четкая ромбоэдрическая структура, прямоугольные петли гистерезиса, температура распада макроскопической поляризации T_1 выше $T_{\text{обл}}$;

(2) $X = 7—8.5$ — составы вблизи морфотропной фазовой границы со слабым ромбоэдрическим искажением и повышенной чувствительностью к внешним воздействиям $T_1 \approx T_{\text{обл}}$;

(3) $X = 10—11$ — без оптически детектируемых полярных областей и признаков остаточной поляризации при $T = 20^\circ \text{C}$; характерная узкая петля гистерезиса.

Предварительные результаты по изучению эффектов облучения в керамике ЦТСЛ и СНС даются в [4, 5].

В спектрах экстинкции керамики установлено некоторое расширение в области фундаментального края поглощения (с увеличением эффекта после облучения электронами по сравнению с γ -лучами).

После облучения керамики нейтронами (начиная с доз 10^{16} н/см²) имеет место постепенный с увеличением дозы облучения сдвиг края экстинкции в сторону длинных волн. При последовательном отжиге образцов выявляется существенная разница в экстинкционных спектрах для облученной изотропной керамики типа ЦТСЛ 10/65/35 и, например, ЦТСЛ 6.5/65/35, характеризующийся полярными микрообластями, деполяризующими свет в термически деполяризованном (ТД) состоянии образца и остаточной поляризацией в электрически поляризованном (ЭП) состоянии. Компонент рассеяния света для ЦТСЛ 6.5/65/35 значительно уменьшается после воздействия нейтронами, и образец ста-

новится более прозрачным по сравнению с начальным, необлученным.

Два характерных типа дефектов имеют место при облучении:

(1) перераспределение собственных внутренних дефектов индуцированными радиацией носителями заряда (электронами, дырками) — предположительно изменяющими состояние концентрации вакансий в подрешетках А и В — осуществляется в результате γ -облучения (Комптоновскими электронами), облучения электронами и γ -компонентой при смешанном нейтронно- γ -облучении;

(2) пары Френкеля в облученной нейтронами керамике, сохраняющиеся при отжиге вплоть до температуры 700—800°C (установлено по оптическим спектрам и диэлектрическим измерениям).

Значения поляризации, а также диэлектрической проницаемости, после облучения нейтронами дозой $> 10^{18}$ н/см² сильно уменьшаются независимо от состава ЦТСЛ. Отличия, однако, выявляются при отжиге облученных керамик: преимущественное влияние внутреннего поля сдвига или радиационно-индуцированного случайного поля, предопределяющих изменения диэлектрических характеристик образцов, обуславливаются концентрацией лантана X в них.

Выраженное размытие фазового перехода (ФП) является характерной чертой стимулированной радиационными дефектами (здесь после нейтронного облучения) фазовой трансформации в ЦТСЛ 6.5—8.5/65/35, которая подтверждается изменениями в оптических спектрах и характеристиках поляризации, а также рентгеноструктурными данными (структура облученной керамики становится “квазикубической”; угловое ромбоэдрическое искажение приближается к нулю). Увеличивая температуру отжига, размытие максимума $\epsilon(T)$ постепенно уменьшается, и кривая по форме стремится к $\epsilon(T)$ для опорного (необлученного) образца.

В ЦТСЛ 6.5/65/35 установлен выраженный сдвиг температуры максимума ϵT_m в сторону низких температур; величина сдвига относительно T_m для опорного образца уменьшается в процессе отжига. Температура T_1 при отжиге возрастает быстрее и, следовательно, размытие ФП уменьшается. Следует отметить, что установленный радиационно-стимулированный ФП в некоторой степени эквивалентен увеличению концентрации лантана X в ЦТСЛ X/65/35.

Показана линейная лог-лог зависимость электропроводности (в ЦТСЛ 8.5/65/35) от дозы гамма-нейтронного облучения (до 10^5 Гй/час).

1. Haertling G. H. // *Ferroelectrics*. 1992. 131. P. 1—12.
2. Sternberg A. // *Ferroelectrics*. 1992. 131. P. 13—23.
3. Auciello O., Ramesh R. (Guest Editors) // *MRS Bulletin*. 1996. 21. № 7. P. 29—65.
4. Sternberg A., Shebanov L., Birks E. et al. // *Ferroelectrics*. 1994. 153. P. 309—314.
5. Sternberg A., Shebanov L., Birks E. et al. // *Ferroelectrics*. 1996. 183. P. 301—310.

СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ КЕРАМИКА СКАНДОНИОБАТА СВИНЦА $Pb(Sr_{1/2}Nb_{1/2})O_3$, МОДИФИЦИРОВАННАЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

Л. А. Чакаре, М. Я. Дамбекалне, А. Р. Штернберг,
К. Я. Борман

Институт физики твердого тела Латвийского университета, Рига

В оптоэлектронных устройствах применяется главным образом сегнетоэлектрическая керамика цирконата-титаната свинца, модифицированная лантаном (ЦТСЛ). Однако этот материал не универсален в отношении многообразия возможностей применения прозрачной сегнетокерамики, и поэтому вопрос о создании новых материалов (помимо ЦТСЛ) является актуальным.

Интересным материалом с относительно высокими электрооптическими коэффициентами и расширенным тем-

пературным диапазоном применения в сторону низких температур является сегнетокерамика скандониобата свинца $Pb(Sc_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ [1], на основе которой нами впервые синтезированы твердые растворы:

1) $Pb_{0.9}Z_{0.1}Sc_{0.5}Nb_{0.5}O_3$, где Z — редкоземельные элементы: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Tm, Yb, Lu;

2) скандониобата свинца (СНС), модифицированные сверх стехиометрии 1—5 вес. % редкоземельного элемента. Целью работы являлось исследование:

1) возможностей получения вышеупомянутых твердых растворов;

2) влияния изоструктурного замещения иона свинца редкоземельными элементами на свойства сегнетокерамики;

3) возможностей получения различных новых электрооптических материалов на основе СНС.

Шихты модифицированных твердых растворов синтезированы методом твердофазных реакций. Все композиции характеризуются структурой перовскита, в которой дополнительно появляется и несегнетоэлектрическая фаза пирохлора. Чтобы отработать оптимальные режимы синтеза, приводящие к однофазному сегнетоэлектрическому материалу, детально изучена последовательность образования фаз в процессе твердофазового синтеза как отдельного соединения СНС, так и соответствующих твердых растворов. С целью получения однофазового материала проводили двукратный синтез.

Для спекания керамики применялся метод горячего прессования: при температуре 1050—1250°C в течение 1.5—7 часов. Предварительное вакуумное прессование улучшило светопропускание получаемых керамических образцов.

Измерения зависимостей диэлектрической проницаемости ϵ от температуры для горячепрессованных образцов проводились при частотах в интервале 0.1—100 кГц.

В районе фазового перехода наблюдается характерная дисперсия $\epsilon(T)$ и $\text{tg}\delta(T)$. Модификаторы, как правило, уменьшают значения ϵ , но тем не менее диэлектрическая проницаемость отдельных составов в максимуме достигает

20 000 (частота 1 кГц). Для чистого СНС (материал в разупорядоченном состоянии) при 102°C значение ϵ превышает 35 000.

Все полученные образцы имеют хорошие керамические свойства: незначительное водопоглощение (ниже 0.02 %), плотность, близкую к рассчитанной по рентгенографическим измерениям, и практически нулевую пористость. Светопропускание образцов достигает 30 % (при $\lambda = 633$ нм, толщина пластинок 300 мкм).

1. Dambekalne M., Sternberg A., Brante I. et al. // *Ferroelectrics*. 1986. 69. № 1/2. P. 21—32.

ГОРЯЧЕПРЕССОВАННАЯ КЕРАМИКА $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3\text{—PbTiO}_3$ С БОЛЬШИМИ КОЭФФИЦИЕНТАМИ ЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

А. И. Калване, М. К. Антонова, М. Г. Ливиньш,
М. А. Кундзиньш, А. П. Спуде, Л. А. Шебанов,
А.Р.Штернберг

Институт физики твердого тела Латвийского университета, Рига

Бинарная система скандониобата свинца $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ — титаната свинца PbTiO_3 (PSN—PT) вблизи морфотропной тетрагонально—ромбоэдрической фазовой границы характеризуется большими коэффициентами электромеханической связи [1].

Методом твердофазного синтеза получен порошок состава $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})_{0.58}\text{Ti}_{0.42}\text{O}_3$ (PSNT 58/42). Как исходные материалы использованы оксиды PbO , Sc_2O_3 , TiO_2 , Nb_2O_5 чистоты 99.9 %. Для компенсации потерь PbO при синтезе и рекристаллизации, использован состав с 5 %-ной добавкой PbO сверх стехиометрии. По данным рентгеноструктурного анализа, полученный порошок практически однофазный перовскит с тетрагональной структурой.

Обжиг керамики проводился методом горячего прессования при температуре 1140—1230°C, давлении 20 МПа и времени выдержки до 4 часов. В результате получена керамика с плотностью 99.5 % от рассчитанной по данным рентгеноструктурного анализа. Размер зерен 4—7 мкм. После горячего прессования керамика отжигалась на воздухе при 1000°C продолжительностью до 100 часов. Средний размер зерен в результате отжига меняется незначительно.

Диэлектрические и пьезоэлектрические измерения проводились на прямоугольных образцах 12×3×1 мм и тонких дисках Ø20×0.5 мм. Максимальная диэлектрическая проницаемость после 100-часового отжига увеличивается от 28 000 для неотожженного образца до 31 000 ($T_c = 273^\circ\text{C}$). Одновременно возрастают также значения остаточной поляризации от 39 мкКл/см² до 41 мкКл/см² и коэрцитивного поля от 6.7 кВ/см до 7 кВ/см.

Коэффициенты электромеханической связи радиальных, толщинных и поперечных колебаний керамики PSNT 58/42 после отжига увеличиваются до значений $k_p = 69\%$, $k_t = 54\%$, $k_{31} = 48\%$, соответственно. Главное отличие керамики PSNT от керамики PZT в том, что для PSNT коэффициент Пуассона вблизи морфотропной фазовой границы имеет минимальное значение ($\sigma_p = 0.17$), а для PZT — максимальное ($\sigma_p = 0.38$) [2].

1. Yamashita Y. // Jpn. J. Appl. Phys. 1993. 32. 5036—5040.

2. Yamashita Y. // Jpn. J. Appl. Phys. 1994. 33. 4652—456.

ПРИРОДНЫЕ МИНЕРАЛЫ

МЕТОДОЛОГИЯ КЛАССИФИКАЦИИ ПРОБ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ В ПРОЦЕДУРАХ ПОДСЧЕТА ЗАПАСОВ

В. А. Морохов

ВНИИСИМС, Александров

1. С позиций системного анализа и принятой в геологоразведке модельно-целевой концепции исследования недр методология ПЗ рудных месторождений имеет своим целевым назначением формирование моделей месторождений как технико-экономических систем по дискретным замерам свойств в точках пробоотбора с определением физических и геолого-экономических границ по совокупности критериальных функций, построение формализованных схем математических моделей, исследование численных методов их описания и реализацию последних. Структурная схема модели формируется в процессе геологоразведки на основании эмпирической элементаризации системы "месторождение". Под ней понимается первичное априорное разбиение объекта на множество W элементов $w \in W$ с установлением конструкции системы реализацией следующих операций:

- 1) заданием на множестве W проб $w \in W$ дополнительных условий (операций, отношений, топологии и пр.);
- 2) классификацией множества W по совокупности свойств с установлением отношений эквивалентности в классах: транзитивности, рефлексивности, антисимметричности;
- 3) созданием математической модели;
- 4) разработкой численных (статистических) решений по ее описанию.

2. С позиций теории измерений ПЗ представляет собой аддитивную процедуру формирования численных характеристик моделей месторождений, неявно, но фактически

связанную с использованием понятий система, структура, иерархия. Под системой понимается объединение ее элементов (например, проб) на основе установленных отношений по совокупности их свойств в единый объект. Элементы, однородные генетически, с установлением жесткой структуры объекта исследования в контурах развития полезной минерализации содержат определенную информацию о смежных и удаленных подсистемах их множества, что трактуется как наличие связей по горизонтали. В иерархическом плане свойства элементов низшего уровня неоднородности (проб) распространяются на элементы вышележащего яруса (пересечения, блоки), постулируя, таким образом, обеспечение связей по вертикали. Реализация правила аддитивности на основе фундаментальных измерений свойств объекта логически оправдана и корректна лишь для формирования модели запасов руды, но не полезного компонента. Основным параметр для оценки его запасов — продуктивность — из соображений экономии средств на разведку практически никогда не определяется. Ее эквивалентом является среднее содержание — нормированная опосредованная мера свойства “концентрация полезного компонента”, которая не является аддитивной величиной. Поэтому для доказательства связей по горизонтали и вертикали, обеспечивающих корректность процедуры ПЗ, необходимы дополнительные исследования. Наибольшую значимость они приобретают для поликомпонентных месторождений с высоким уровнем изменчивости в распределении полезной минерализации. Среди них к особенно сложным относятся объекты кристаллического сырья (пьезокварца, драгоценных камней), для которых основным отличительным признаком является гнездовой тип минерализации. Для этих месторождений корректная и эффективная реализация процедуры ПЗ традиционными методами практически невозможна.

3. Основными приемами исследования связей в признаковом пространстве системы являются методы корреляционного и регрессионного анализов совокупности геохимичес-

ких, петрофизических, геометрических свойств элементов множества, их продуктивностей и концентраций полезных компонентов. Эти методы совместно с приемами кластерного анализа, используемые как инструмент обработки геологоразведочной информации, решают не только задачи построения детерминистической модели многокомпонентного объекта, как показано на реальных примерах месторождений редкометального и кристаллического сырья. С их помощью выполняются следующие важнейшие классификационные функции методологии ПЗ: 1) обеспечение объективной и экономически обоснованной селекции полезного ископаемого на геолого-технологические типы, подлежащие отдельным оконтуриванию, учету и выемке; 2) органичное определение разработки численных (статистических) решений ПЗ месторождений кристаллического сырья на основании корреляций между геометрическими свойствами (размерами) рудных тел (гнезд — для месторождений горного хрусталя и аметиста) и вероятностными оценками их продуктивностей в сырье и продукции.

4. Построение формализованных схем математических моделей определяет численные методы их описания. Поскольку все замеры свойств объекта разведки являются дискретными, их значения в некоторых заданных шкалах рассматриваются как дискретные случайные величины. Кластеризация по свойству продуктивность (среднее содержание) выборки реальных проб конкретных месторождений приводит к очевидному выводу о закономерности появления в каждом их множестве нескольких классов. Принадлежность пробы к кластеру (классу, таксону) по этому свойству определяется установлением отношения эквивалентности. Учитывая положительную вероятность появления каждого значения признака из исследуемой совокупности в контурах модели объекта, а также неявное проявление (размытость) эффекта группировки, отметим, что функция распределения этих свойств испытывает “скачки” дискретности. Поэтому параметры проб по свойству продуктивность образуют, как правило, конечный набор функ-

ций распределения размытых множеств или дискретную смесь распределений. Таким образом, функция

$$F(x) = \sum_{i=1}^N p_i F_i(x)$$

в конкретном примере аппроксимации распределения конечного множества N продуктивностей (или содержаний) проб может быть названа дискретной конечной смесью функции распределения, поскольку случайная дискретная величина x удовлетворяет строгому неравенству $a < x < b$, где a и b — действительные числа (концы интервалов). При x , обозначающем продуктивность пробы, эта формула представляет собой математическое описание структурной схемы модели распределения полезного компонента в контурах запасов.

5. Исследование модели численными методами (статистическими решениями), т. е. реализация конечной целевой функции ПЗ, учитывая дискретность распределения основных аддитивных свойств, предусматривает классификацию элементов множества. Основными функциями классификации в реализации задач ПЗ являются прогнозирование и ретропрогнозирование. Под прогнозом в общем смысле понимаются свойства классификации в удовлетворении потребности в отсутствующих сведениях об объекте исследования, т. е. в переходе от дискретных замеров его свойств к численной оценке параметров объекта “целиком”. Разновидностью прогноза является структурное прогнозирование по построению схемы модели запасов приемами декомпозиции и интеграции. Ретропрогноз сопровождает весь период разведки и освоения месторождения. Его функции заключаются в формировании базы данных ИПС о свойствах объекта, степени его изученности, количественной и качественной оценке подтвержденности запасов. Необходимость ретропрогнозирования вызывается объективными причинами нормального функционирования технико-экономической системы “месторождение”, поскольку все ее свойства принадлежат единому признаковому пространству модели. Более того, как показано на конкретных примерах место-

рождений кристаллического сырья (изумрудов, горного хрусталя, аметиста), корректная реализация численных решений по описанию модели запасов без создания надежной базы ИПС, использующей информацию разведочных и эксплуатационных работ, практически невозможна. Математическая модель структуры объекта — дискретная смесь распределений по свойству продуктивность — определяет дальнейшие классификационные операции с признаковым пространством системы. Введение понятия о размытых классах, эквивалентных в определенных интервалах измеряемых свойств с нечеткими, размытыми границами смягчает требования к их дизъюнктивности, как условия их различимости. Реальность алгоритмизируемой процедуры классификации показана на конкретных примерах. Результаты кластеризации проб, рассматриваемой как процедура, предваряющая численное решение геопрогноза, формулируются следующим образом: 1) осуществлен выбор наилучшего варианта разбиения по значению критерия $I(g)$, получены состоятельные, обладающие минимальным смещением, эффективные оценки статистик для выборок продуктивностей (и содержаний) в кластерах; 2) установлены границы дискретности в распределении множества проб по свойству “продуктивность”; 3) определено расчетное значение показателя структуры запасов τ , функционально участвующего в селекции запасов полезного ископаемого. Выполнение этих трех операций создает базу для формирования численного (статистического) решения метода ПЗ, названного системным.

6. Системная методология ПЗ представляет собой единую технологическую последовательность геопрогноза рудных месторождений, отличающихся высоким уровнем изменчивости в распределении полезной минерализации. Она опирается на традиционные средства геологоразведки в исследовании недр, отличается от известных оригинальными концептуальными решениями в построении объектов исследований, методами и приемами обработки геологоразведочной информации. Методология исходит не только из кон-

цепции эмпирической элементаризации объекта на множество элементов и построения его структурной модели, но и из генетических предпосылок существования единого признакового пространства. Ее использование в практике геологоразведки позволяет решать вопросы блокировки запасов на уровнях более детальной, многофакторной селекции, учитывать технологичность, систему отработки, схемы складирования и усреднения руд. Такая методология отвечает требованиям комплексного освоения и ресурсосбережения минерального сырья. Системная методология ПЗ претендует на практическое применение. Она исходит из логического и генетического обоснования возможностей использования информации эксплуатационных работ для целей геопрогноза. Особо значима эта информация для ПЗ месторождений с гнездовым типом минерализации. Ее накопление и пополнение базы ИПС о месторождении, расширяя возможности эксплоразведки, значительно облегчает решение задач рудничной геологии.

МОДУЛЯЦИОННЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ЛАЗУРИТЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ПРИРОДА УСТОЙЧИВОСТИ МОДУЛИРОВАННЫХ СТРУКТУР

**В. Л. Таусон, А. Н. Сапожников, В. В. Акимов,
К. Е. Кузнецов**

ИГХ им. А. П. Виноградова, СО РАН, Иркутск

Природа несоизмерных модуляций в минералах группы сульфатного содалита (лазурит, нозеан, гаюин) остается не вполне ясной, несмотря на интенсивное изучение этого вопроса методами рентгеновской дифракции и электронной микроскопии высокого разрешения. Определенную роль в структурообразовании играют летучие компоненты, и прежде всего сера — важнейшая составляющая лазуритсодержащих пород. Однако вопрос о влиянии летучих на

структуру и устойчивость лазурита до сих пор экспериментально не изучался. Выполнено три серии опытов в условиях буфериванной летучести кислорода и контролируемой летучести серы в системе при температурах 550—700°C; исходным материалом служил Прибайкальский лазурит с трехмерной несоразмерной модуляцией и параметром модуляции $n=0.217$. При отжиге в различных условиях в большинстве случаев происходило снятие модуляции. При высоких активностях как O_2 , так и SO_2 наблюдалось разложение лазурита. При достаточно низких летучестях S_2 лазурит трансформировался в сульфидный содалит. Граница между полями устойчивости лазурита и S-содалита достаточно четко отбивается только по летучести SO_2 . Наиболее важными факторами, влияющими на фазовые превращения лазурита, являются летучесть SO_2 и температура. Диаграмма фазовых полей лазуритовой системы, построенная в соответствующих координатах, показывает, что область устойчивости лазурита с исходной несоразмерной модуляцией структуры является довольно узкой; это подтверждает уникальность данной разновидности минерала, устойчивой в области параметров $T < \sim 600^\circ C$, $\sim 10^{-2} > fSO_2 > \sim 10^{-5}$ бар. Показано, что fS_2 не является единственным фактором, контролирующим окраску лазурита. Лазурит обесцвечивается как при очень низких, так и при высоких fS_2 , причем в последнем случае — при достаточно высокой fS_2 . В гидротермальных условиях нижняя граница синей окраски лазурита сильно смещается в направлении более высоких fSO_2 . Условием сохранения синей окраски лазурита являются высокие или умеренные fS_2 , умеренные fSO_2 и низкие fH_2 .

Лазурит можно представить как промежуточный твердый раствор гаюина и полисульфидного содалита. В устойчивости лазурита, таким образом, должны проявляться тенденции, связанные, во-первых, с явлениями распада этого твердого раствора и, во-вторых — со взаимодействием полостных ионов и упорядочением кластеров, предшествующим разрушению алюмосиликатного каркаса. Для описания термодинамического состояния этой системы исполь-

зована теория вынужденных равновесий [1]. В определенных пределах изменения T и $f\text{SO}_2$ система способна реагировать на начинающиеся превращения путем частичного упорядочения кластеров [2] или формированием устойчивой микроструктуры кристаллов (в частности, доменной структуры). Если в некотором интервале параметров состояния системы выигрыш за счет энергии упорядочения или конденсации кластеров компенсируется увеличением энергии упругой деформации структуры, то превращение может быть полностью заблокировано, и в системе установится вынужденное равновесие вследствие баланса между двумя противоположными по знаку энергетическими термами. В соответствии с классификацией термодинамических состояний природных систем [3], данное равновесие является метастабильным вынужденным равновесием II типа; для него вынуждающий фактор (упомянутый энергетический баланс) вызывает компромиссное состояние с фиксированным внутренним параметром — определенным периодом модуляции. Выполнены численные расчеты, позволившие оценить устойчивость такого состояния и параметры, при которых оно может быть реализовано.

Авторы признательны Российскому фонду фундаментальных исследований за поддержку работы в рамках проектов №№ 94-05-16405, 96-05-64946.

1. Таусон В. Л., Акимов В. В. // Геология и геофизика. 1991. № 11. С. 3—13.
2. Hassan I., Buseck P. R. // Can. Miner. 1989. V. 27, 12. P. 173—180.
3. Таусон В. Л., Акимов В. В. // Геология и геофизика. 1993. № 5. С. 103—112. 1994. № 12. С. 57—74.

ЭЛЕКТРОННОМИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ ЧАРОИТА

Е. В. Бухтиярова, И. П. Хаджи

АОЗТ АКТ, Москва; ВНИИСИМС, Александров

Вопрос о кристаллохимической структуре чароита, главным породообразующем минерале уникальных щелочных метасоматитов (чароититов), в настоящее время остается нерешенным. Возможности изучения чароита классическими методами рентгеноструктурного анализа весьма ограничены, поскольку минерал представлен тонкодисперсным агрегатом, состоящим из тончайших волосовидных индивидов, поперечные размеры которых составляют первые десятки нанометров. Очевидно, методы микродифракции и электронной микроскопии высокого разрешения (ВРЭМ) являются практически единственным средством получения информации о структуре этого минерала.

Наиболее часто регистрировались точечные электронограммы с периодами повторяемости 1.73 нм (α) и 0.72 нм и углом между направлениями 85—86°. На соответствующих изображениях высокого разрешения расстояние между рядами светлых округлых пятен составляет ~ 1.7 нм, расстояние между их геометрическими центрами внутри ряда — 0.7 нм, что соответствует параметру "с" чароита. На электронограммах, соответствующих сечению обратной решетки b^* и c^* , фиксировались расстояния между рефлексами 3.2 нм (b) и 0.7 нм (c) с углами между направлениями 90°.

При наблюдении прямого контраста на изображениях ВРЭМ светлые участки соответствуют структурным единицам с малой электронной плотностью, которые можно интерпретировать как "пустоты"; темные полосы (пятна) получаются за счет большого рассеяния электронов от объектов с максимальной зарядовой плотностью. На проекции структуры, перпендикулярной оси α , прослежен период повторяемости ~ 3.2 нм. Вдоль четко выделяется два структурных фрагмента шириной ~ 1.3 нм и ~ 1.9 нм, различаю-

щихся характером и геометрией контраста. Структурный блок шириной 1.3 нм в целом более светлый, доминирующими являются две белые полосы, каждая шириной 2.5—3 Å. Во втором фрагменте главным элементом является “сетка”, состоящая из трех цепочек светлых и темных пятен округлых очертаний. Разделены фрагменты “очень черной” полосой шириной 2—2.5 Å.

Анализ изображений ВРЭМ позволяет высказать некоторые гипотезы о кристаллической структуре чароита. Прежде всего, следует отметить наличие двух систем крупных полостей (каналов), в которых могут размещаться молекулы воды типа цеолитной, ОН-группы или слабо рассеивающие электроны катионы щелочных металлов. “Сетка” из трех рядов светлых и темных пятен, располагающихся в шахматном порядке, напоминает строение четырехрядного ленточно-цепочечного силиката. Несиликатную основу кристаллической решетки чароита составляют, по-видимому, колонки кальциевых полиэдров, отвечающие за “очень черные” полосы вдоль направления *b*.

РЕДКИЕ ТИТАНОСИЛИКАТЫ ИЗ МЕТАСОМАТИТОВ МАЛОМУРУНСКОГО ЩЕЛОЧНОГО МАССИВА

Т. В. Соболева, А. А. Смирнов, Е. В. Бухтиярова

ВНИИСИИС, Александров; АКТ, Москва

Титаносиликаты — группа природных соединений, число которых за последнее время значительно возросло благодаря открытию целого ряда новых минералов.

В метасоматитах Маломурунского щелочного массива из группы титаносиликатов обнаружено 12 минералов: тинаксит, титанит, калиевый батисит, лоренценит, лабунцовит, фресноит, нарсарсукиит, даванит, юкспорит, мозандрит, одинцовит, лампрофиллит.

Большая часть мурунских титаносиликатов или впервые открыты в этом районе (тинаксит, даванит, одинцовит), или имеют ограниченное распространение в мире (калиевый батисит, лоренценит, мозандрит, юкспорит, фресноит, лабунцовит). Степень изученности этой минеральной ассоциации слабая, за исключением титанита, тинаксита и калиевого батисита. Частично это связано с ограниченным распространением данных минералов в породах массива и не позволяет получить достаточное количество материала для компетентных минералогических исследований.

Авторами при проведении специализированных работ на месторождении чароита "Сиреневый камень" выявлены значительные ореолы распространения лоренценита (уч. Северный, Якутский, Подснежник) и лабунцовита (уч. Северный), обнаружены новые точки проявления калиевого батисита (уч. Магистральный), получены дополнительные данные по химизму ниобийсодержащего лоренценита (содержание $Nb_2O_5 > 12$ мас. %).

Все вышеупомянутые титаносиликаты имеют оригинальные формы выделения. Это делает их исключительным коллекционным материалом, которому нет равного в мире.

Присутствие такого количества титаносиликатов в породах Маломурунского массива дает новую информацию для решения вопросов генезиса.

ПРИРОДНЫЕ ТИПЫ ЧАРОИТИТОВ МЕСТОРОЖДЕНИЯ "СИРЕНЕВЫЙ КАМЕНЬ" И ПЕТРОГЕННЫЕ ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ИХ ЮВЕЛИРНЫХ РАЗНОВИДНОСТЕЙ

А. А. Смирнов, Т. В. Соболева, Е. В. Бухтиярова
ВНИИСИМС, Александров; АКТ, Москва

Термин "чароит" применяется как коммерческое название ювелирно-поделочного чароитита (чароитовой породы)

и как минерала чароита, составляющего основу чароитовой породы.

Чароититы образуются при гидротермально-метасоматическом замещении фенитизированных осадочных пород и щелочных даек в южном экзоконтакте Маломурунского щелочного сиенитового массива нижнемелового возраста.

Чароитовые породы характеризуются крайней изменчивостью минерального состава, структурно-текстурных и цветовых показателей, петрогенных особенностей образования.

Задача классифицирования чароититов, как рисунчатого самоцвета, представляется довольно сложной. Ранее создано до семи классификаций чароититов, в основу которых были положены лишь структуры выделения чароита и текстурные особенности пород. Они базировались на ограниченном объеме фактического материала, не учитывали петрогенных особенностей чароититов и не могли в целом описать все их многообразие.

Авторами разработана наиболее полная и универсальная классификация природных типов и разновидностей чароититов [1]. На основании выбранных параметров (форма агрегатов чароита, структурно-текстурные показатели и петрогенные особенности образования) выделено семь природных типов и более пятидесяти основных разновидностей чароититов. Эта классификация явилась основой для выработки критериев оценки качества чароита: содержание минерала (Ч), цвет (Ц), структурно-текстурные характеристики (С) и минеральный состав (М) [2].

К ювелирным разновидностям относятся самоцветы с содержанием чароита более 90 %, насыщенными сиреневыми или фиолетовыми окрасками, хорошо проявленным шелковистым или перламутровым отливом и относительно высокими прочностными характеристиками. Последние находятся в прямой зависимости от структурно-текстурных показателей пород и, в том числе, от размеров минеральных индивидов.

Одним из существенных недостатков чароита как самоцвета являются в целом низкие прочностные показатели, что ограничивает возможности его использования для изготовления ювелирных вставок. Поэтому они должны обладать относительно небольшими размерами агрегатов чароита (не более 0,5—1 см) и массивными текстурами.

В таблице приводятся петрогенные особенности формирования основных ювелирных разновидностей чароититов.

Таблица

Петрогенные особенности	Природный тип (разновидность)
А. Метасоматическое замещение:	
крупно-зернистого кварца и микроклина	паркетовидный (пластинчатая)
средне-зернистых эгирин-калиевошпатовых пород	волокнистый (спутанно-волокнистая)
мелко-зернистых микроклинитов	сливной (массивная)
Б. Перекристаллизация:	
волокнистых чароититов	паркетовидный (пластинчатая и волокнистая), розетковидный (метельчато-лучистая)
сливных чароититов	розетковидный (метельчато-лучистая)
В. Гидротермальное отложение	паркетовидный (пластинчатая), волокнистый (спутанно-волокнистая), сливной (массивная), розетковидный (сферолитовая)

1. Смирнов А. А., Мамасва Е. И., Соболева Т. В. Петрогенетические особенности формирования чароитовых пород и их природные типы // Тез. докл. Годичного собрания ВМО при РАН. С.-Пб. 1994. С. 78—80.
2. Смирнов А. А., Соболева Т. В., Индушныи В. В. Геммологические показатели качества чароита месторождения "Сиреневый камень" // Труды II Межд. конф. "Реальная структура и свойства ацентричных кристаллов". Александров. 1995. С. 500—511.

О СВЯЗИ ФИЗИКО–ТЕХНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КРИСТАЛЛОВ ПРИРОДНОГО ПЬЕЗОКВАРЦА С ИХ МОРФОЛОГИЕЙ И СОСТАВОМ

Б. Н. Колодиев, Ю. А. Шатнов

ВНИИСИМС, Александров

Во ВНИИСИМС проводилось изучение природного пьезокварца ряда месторождений России с целью выяснения перспективности каждого из них для пьезотехники нового поколения (мембранные резонаторы гигагерцевого диапазона). Основное требование к кварцевому материалу для мембранных резонаторов: минимальная плотность каналов травления и микровключений, высокая добротность, безгистерезисное температурно–частотное поведение диэлектрических свойств, устойчивость к воздействию радиации и агрессивных химических сред. По сочетанию характеристик выделено три типа природных кристаллов. Для кристаллов I типа установлен следующий набор характеристик: минимальная плотность линейных дефектов (дислокаций) — первые единицы на 1 см^2 , максимальная добротность — $(2.2—2.5) \cdot 10^6$, низкая температура максимума диэлектрических потерь ($T_m = 185^\circ\text{C}$ на частоте 0.5 кГц), слабая интенсивность полос ИК–поглощения обусловленного примесными щелочными ионами, высокая однородность свойств в пределах пластины. Для кристаллов III типа отмечаются максимальные плотности дислокаций, низкая добротность (не выше $1.3 \cdot 10^6$), значение T_m в пределах $200—205^\circ\text{C}$, повышенная интенсивность указанных полос поглощения ИК–спектра, заметный разброс характеристик по образцу. Кристаллы II типа по основным характеристикам занимают промежуточное положение.

Рентгенотопографические исследования показали, что пьезокварцевый материал, удовлетворяющий необходимым требованиям пьезотехники нового поколения, может быть получен только из кристалла I типа, в редких случаях — II типа.

Полученные данные о связи физико-технических свойств с их морфологией и составом отражают следующее.

1. Кристаллы I типа преобладают на Астафьевском месторождении (более 70 % всего пьезосырья) и спорадически встречаются на некоторых объектах Якутии (месторождения Перекатное, М. Нихот). II тип характерен для месторождения Перекатного (60 %). На остальных из изученных объектов (Тонрак, Улахан. М. Нихот в Якутии, Желанное на П. Урале) преобладает сырье III типа.

2. Наиболее характерные морфологические особенности кристаллов I типа:

тригональный или гексагональный длинно- (реже — средне-) призматический габитус;

правильное сечение призмы и симметричное развитие граней ромбоэдров (при соизмеримости площади R и r);

более крупные размеры (среднее сечение 45×42 мм. для других типов — 35×30 мм);

развитие в кристаллах (за пределами монообласти) более крупных бразильских и дофинеиных двойников (для III типа обычны мелкие дофине);

3. Для кристаллов I и II типов характерны слабо-дымчатая и цитриновая окраска, для III типа бесцветная или густо-дымчатая; кристаллы I и II типов более устойчивы к γ -облучению по сравнению с типом III.

4. По результатам химико-спектрального анализа, намечается увеличение содержания Al (от 50 до $125 \cdot 10^{-4}$ %), Li (от 2 до 12) и Mg (от 1.8—4.4 до 9) в кристаллах от I типа к типу III при снижении содержания K (от 7 до $4 \cdot 10^{-4}$ %).

5. Для кристаллов I типа (месторождение Астафьевское) характерны двухфазные газово-жидкие включения (ГЖВ) с $V_r = 10—20$ %, для II и III типов (месторождение Желанное, Якутские объекты) — двухфазные ГЖВ с $V_r = 5—10$ % или 5—15 %. При этом для Перекатного обычны ГЖВ с твердой (игольчатой) фазой.

Необходимо обратить внимание на то, что вышеназванные признаки не следует использовать в качестве одно-

значных критериев определения типа кварца, поскольку объем выполненных исследований не является статистически представительным. Тем не менее при предварительном выделении кристаллов определенного (а именно — I) типа эти признаки могут оказаться полезными, а потому должны учитываться в процессе разведочных и эксплуатационных работ.

МИНЕРАЛЬНО—СЫРЬЕВАЯ БАЗА КРИСТАЛЛОВ ИСЛАНДСКОГО ШПАТА И ФЛЮОРИТА РОССИИ

А. Я. Зюзин, О. Л. Журавлева, Т. Г. Быдтаева

ВНИИСИМС, Александров

Исландский шпат. Известны 33 месторождения, 31 из которых относится к трапповой формации, в том числе 17 объектов принадлежат эффузивно-трапповому подтипу, 8 — к эксплозивно-трапповому, 6 — к интрузивно-трапповому, а два месторождения — к карбонатной формации.

Утвержденные запасы и прогнозные ресурсы сосредоточены исключительно на Средне-Сибирском плоскогорье, в пределах которого Е. Я. Киевленко (1970) выделена Сибирская кальцитоносная провинция, состоящая, по К. К. Атабаеву (1972), из лавовой и туфовой областей. Лавовая область разделена К. К. Атабаевым на непромышленный Сыверминский и промышленный Нижнетунгусский районы, а туфовая область, составляющая, по Е. Я. Киевленко, единый Ангаро-Вилюйский район, дифференцирована А. Н. Агеевым (1983) на промышленные Катангский и Вилюйский районы. Из 30 месторождений Сибирской провинции 9 отработаны, 5 содержат так называемые авторские запасы, а 16 фигурируют в Государственном балансе запасов исландского шпата и оптического кальцита, в том числе одно месторождение уникальное (Столбовое), два крупных (Крутое и Бабкино), одно среднее (Дылачады) и 12 мелких.

Основой минерально-сырьевой базы кристаллов исландского шпата России служат месторождения южной части Нижнетунгусского района, содержащие 94,7 % общероссийских запасов, в том числе 92,7 % категории C_1 , а также 60,2 % прогнозных ресурсов, в том числе 90,1 % категории P_1 и 85,1 % категории P_2 . В настоящее время эксплуатируются месторождения Столбовое, Крутое и Бабкинское, составляющие 49,23 % запасов исландского шпата и 64,92 % оптического кальцита страны. Выход оптического кальцита на месторождениях Столбовое и Крутое равняется соответственно 4,75 и 4,57 % (при среднем выходе 2,51 %), на Бабкинском месторождении — 1,98 %. Низкое качество сырья на последнем обусловлено широкой сетью приповерхностных разрывов, подновляющих Нижнетунгусский глубинный разлом.

Флюорит. Всего насчитывается 89 месторождений, из которых лишь 27 объектов содержат флюорит для плавки. В отечественной промышленности применяются только искусственные кристаллы оптического флюорита. В качестве шихты для синтеза (плавки) используется крупнокристаллический флюорит гранитоидной (месторождения Забайкалья и Магаданской области) и карбонатной (Амдерминское и Белогорское месторождения Севера) формаций.

Запасы флюорита для плавки Государственным балансом не учитываются. Потребности промышленности невелики и составляют первые десятки тонн. Следует согласиться с В. Л. Черепановым (1956), что содержание флюорита для плавки определяется общим содержанием флюорита в руде. Наиболее крупные флюоритоносные объекты для плавки находятся в Забайкальской провинции, включающей в себя 24 месторождения, в том числе 21 — с подсчетом “авторских” запасов. Провинция состоит из двух районов — Западнозабайкальского и Восточнозабайкальского. Последний является главным.

Основой минерально-сырьевой базы кристаллов флюорита для плавки служат пять крупных месторождений Забайкалья, вмещающих 71,9 % кристаллосырья и 70,3 %

флюорита России для плавки. Содержание флюорита в кристаллосырье пяти крупных месторождений близко к среднестатистическому (52.33 %), составляя на самом крупном Усуглинском месторождении 64.56 %. Преобладающим минеральным типом является кварц-флюоритовый с попутным компонентом — баритом.

В последнее десятилетие на Севере разведывались Амдерминское и Белогорское мелкие месторождения. Первое из них находится в известняках в северо-западной части Югорского полуострова, близ устья реки Амдермы. Кальцит-кварц-флюоритовый минеральный тип с попутными компонентами — сульфидами. Содержание флюорита колеблется от 21 до 81.8 %. Белогорское месторождение располагается в известняках и доломитах в юго-восточной части Таймырского полуострова, на южном берегу озера Белого. Объект отличается уникальной химической чистотой и самым высоким средним содержанием флюорита в России (80.75 %). В его трех телах были находки оптического флюорита. Кальцит-флюоритовый и собственно флюоритовый минеральные типы с присутствием редкоземельных элементов.

Творческим итогом авторского коллектива послужила количественно-качественная характеристика 17 кальцитоносных и 27 флюоритоносных месторождений, на основе которой определена последовательность (очередность) их освоения.

Авторы использовали труды Е. Я. Киевленко, К. К. Атабаева, А. В. Коплуса, Л. С. Пузанова, а также многочисленные производственные и обобщающие фондовые отчеты.

АНАЛИЗ МИНЕРАЛЬНО–СЫРЬЕВОЙ БАЗЫ ЦВЕТНЫХ КАМНЕЙ РОССИИ (ГРУППА КРЕМНЕЗЕМА)

И. В. Коваленко, Т. Г. Костелова, Л. Н. Шуляева
ВНИИСИМС, Александров

В данной работе рассмотрены минерально–сырьевые ресурсы России цветных камней группы кремнезема: аметист, благородный опал, агат, сердолик и халцедон. В ее основе лежат материалы авторов по составлению “Ресурсной карты цветных камней России (ультрамафиты и группа кремнезема)” масштаба 1:5 000 000. Базой данных послужили сведения о 292 объектах указанных выше цветных камней по состоянию на 01.01.1995 г. Оценка минеральных ресурсов, включающих запасы и прогнозные ресурсы, базировалась на известных классификационных схемах (Орлов, 1991), действующих в России. В дополнение нами использовались потенциальные (авторские) ресурсы, не учтенные действующими балансами.

Распространение объектов цветных камней на территории России не равномерно, и соответственно роль отдельных регионов в формировании минерально–сырьевой базы различна. Так, суммарное количество объектов в Карело–Кольском регионе — 12, Тиманском — 5, Уральском — 18, Кавказском — 3, Восточно–Сибирском — 30, Южно–Сибирском — 22, Дальневосточном — 61, Северо–Восточном — 141. При этом количественные соотношения объектов разных видов цветных камней выглядят следующим образом: аметист 51(11)¹ опал благородный 8(1), агат 123(11), сердолик 38(6), халцедон 68(3).

¹ В скобках выделено количество месторождений из общего объема объектов.

Ниже рассмотрим ресурсы отдельных видов камнесамоцветного сырья и их минерально-сырьевой потенциал в отдельных регионах страны.

Аметист. Балансовыми запасами и ресурсами аметиста располагают Уральский, Восточно-Сибирский, Дальневосточный и Северо-Восточный регионы; а аметистовых щеток — Карело-Кольский, Восточно-Сибирский и Северо-Восточные регионы. Наиболее эффективными для промышленного освоения аметиста являются месторождения Урала, а аметистовых щеток — объекты Карело-Кольской провинции.

Опал благородный. Единственное месторождение этого камня с предварительно оцененными запасами находится на Дальнем Востоке. Перспективы наращивания ресурсов опала связаны с Дальневосточным и Северо-Восточным регионами.

Агат. Основные ресурсы агата сосредоточены в Тиманской, Уральской и Дальневосточной провинциях. Значительные запасы ювелирно-поделочного сырья связаны с Уралом и Дальним Востоком. Перспективы расширения минерально-сырьевой базы агата возможны на Тимане и Северо-Востоке.

Сердолик. Самые крупные объекты сердолика находятся в Восточной Сибири, наибольшие запасы сортового сырья локализованы на месторождениях Дальнего Востока.

Халцедон. Запасами халцедона обладает Кавказская и Южно-Сибирская провинции, но ювелирно-поделочное сырье содержится в основном на объектах Северного Кавказа, которые и являются первоочередными для промышленного освоения этого камня.

В заключение отметим: сравнение запасов сортового сырья показало, что основная их часть падает на долю агатов, сердолика и халцедона, а ювелирные камни (аметист и опал) составляют всего 0.008 % от общего объема.

МИНЕРАЛЬНАЯ БАЗА ЦВЕТНЫХ КАМНЕЙ УРАЛА

И. В. Коваленко

ВНИИСИМС, Александров

Урал с давних времен является крупнейшим горнопромышленным районом и важной сырьевой базой страны. В данной работе рассмотрены минеральные ресурсы Урала цветных камней ультрамафитов и группы кремнезема, объединяющие класс ювелирных камней: демантоид, жадеит, корунд, хризолит, хризопраз, хромдиопсид, аметист, благородный опал; ювелирно-поделочных: нефрит, родингит, агат, сердолик, халцедон и поделочных: змеевик и кахолонг.

Из 15 разных видов указанных выше камней на Урале известны разномасштабные объекты 11 видов самоцветов, отсутствуют лишь объекты с хромдиопсидом, благородным опалом, сердоликом и кахолонгом. Минеральные ресурсы цветных камней ультрамафитов и группы кремнезема охарактеризованы 94 объектами, 19 из которых являются месторождениями, а из 75 проявлений 41 относится к крупным.

В Уральском регионе сосредоточены основные ресурсы (в том числе и запасы) страны следующих видов цветных камней: аметиста (73 %), демантоида (~ 42 %) с высоким выходом сортового, в том числе и ограночного, сырья, корунда, сортового агата и змеевика (~ 45 %), включая и ювелирно-поделочное сырье. Кроме того на Урале имеется ряд мелких месторождений нефрита, проявление хризопраза и родингита.

Промышленно значимые объекты локализованы преимущественно на Полярном, Среднем и Южном Урале. По насыщенности месторождений особо выделяется Средний Урал, на котором сконцентрированы все месторождения демантоида, корунда, крупные объекты змеевика, а также аметиста и агата. На Полярном Урале размещены месторождения жадеита, нефрита и проявления родингита, хризолита и корунда. Южный Урал располагает крупными

объектами змеевика, агата, а также проявлениями нефрита и хризопраза.

В заключение вышеизложенного необходимо отметить, что Уральский регион является уникальным по приуроченности к нему месторождений ограночных камней: аметиста, демантоида, рубина, сапфира, ювелирного жадеита; ювелирно-поделочного агата со значительными разведанными и разрабатываемыми запасами.

Ценно, что наибольшая часть месторождений находится на Среднем и Южном Урале — экономически высоко развитых легкодоступных районах с камнеобрабатывающими центрами.

Прирост ресурсов возможен путем переоценки имеющихся объектов, таких как хризопраз, нефрит и родингит, открытия месторождений новых видов цветных камней. Прирост запасов также возможен за счет максимальной утилизации сырья природных объектов путем облагораживания по разработанным во ВНИИСИМС методикам несортных и низкосортных корундов, жадеитов, хризопразов и перевод их в высокосортное сырье (Крылова, 1994; Коваленко и др., 1994), а также использование комплексной добычи цветных камней в поликамнесамоцветных площадях.

АГАТЫ И ЦВЕТНЫЕ ХАЛЦЕДОНЫ ДАЛЬНЕГО ВОСТОКА И СЕВЕРО-ВОСТОКА РОССИИ

Т. Г. Костелова, Л. Н. Шуляева
ВНИИСИМС, Александров

Агаты и цветные халцедоны благодаря своей красоте, легкости в обработке и способности принимать зеркальную полировку с древних времен до сегодняшнего дня пользуются спросом и не теряют популярности. Территория России богата месторождениями и проявлениями этих камней. Они сосредоточены в нескольких крупных регионах, имену-

емых авторами цветнокаменными провинциями: Тиманской, Уральской, Кавказской, Южно-Сибирской, Дальневосточной и Северо-Восточной. Из известных на сегодня 24 месторождений и 212 проявлений агатов и цветных халцедонов основная масса (14 месторождений и 168 проявлений) находится в пределах Дальневосточной (Хабаровский и Приморский края, Амурская и Сахалинская области) и Северо-Восточной (Магаданская и Камчатская области) провинций. При этом здесь находится единственное в России в настоящее время разрабатываемое месторождение агата Моне-ронское, 5 из шести месторождений сердолика (в том числе эксплуатируемая Бурундинская группа месторождений) и 51 из 68 проявлений халцедона.

Учитывая довольно значительное общее количество объектов, следует отметить, что на Госбалансе числятся запасы только 17 месторождений и проявлений, а прогнозные ресурсы подсчитаны только на тридцати двух. Тем не менее, 22 % общего объема балансовых запасов агатов и халцедонов России и почти 46 % запасов сортового камня находится в районах Дальнего Востока и Северо-Востока. Это указывает на большие потенциальные возможности данных территорий, особенно Северо-Восточной провинции, так как в настоящее время только на 29 объектах халцедоновой и агатовой минерализации из известных 129 проведен подсчет запасов и ресурсов.

Требуется доизучения и качество сырья. Если на Дальнем Востоке оценка качества самоцветов производилась на одном из трех объектов, то в Северо-Восточной провинции эта работа проведена лишь на каждом пятом. Известно, однако, что во многих случаях сырье по декоративным свойствам не уступает знаменитому тиманскому. В этих регионах есть агаты различной окраски от неярких серо-белых тонов до контрастной бело-черной и серовато-красной с линейно- и концентрически-зональным или неповторимым пейзажным рисунком, "бастионные" агаты с муаровым эффектом, моховые агаты. Для сердоликов характерна широкая гамма окрасок от желтой и медово-желтой до бурой и

буро-красной, зачастую камень просвечивает (бурундийские сердолики просвечивают в пластинах толщиной 3—4 см). Среди основной массы серых и темно-серых халцедонов встречаются синие, розовые, яблочно-зеленые, белые с перламутровым отливом.

В целом на территории Дальневосточной и Северо-Восточной провинций находится большое количество объектов агатовой и халцедоновой минерализации, различных по запасам и обладающих разнообразными декоративными (часто весьма редкими) качествами сырья. Эти объекты ожидают интереса со стороны геологов.

СОДЕРЖАНИЕ

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

ОСОБЕННОСТИ ПЕРЕНОСА КРЕМНЕЗЕМА И РОСТА КРИСТАЛЛОВ КВАРЦА В ВОДНЫХ ФЛЮИДАХ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 600—900°C И ДАВЛЕНИЯХ 0.02—0.5 МПа. <i>В. С. Балицкий, Л. В. Балицкая, Т. М. Бубликова, А. Г. Калинин, Х. Ивасаки, Ф. Ивасаки</i>	3
ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА $\text{CuAl}_2\text{Si}_2\text{O}_7(\text{F}, \text{OH})_2$. <i>П. Э. Изох, В. Йезвиг, Д. А. Фурсенко, А. В. Леонтьева, С. В. Восель, В. Г. Томас, Б. А. Фурсенко</i>	5
СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ КРИСТАЛЛЫ $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Ho}, \text{Tm}, \text{Lu}$): УСЛОВИЯ ВЫРАЩИВАНИЯ, МОРФОЛОГИЯ, ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА. <i>Л. П. Козеева, М. Ю. Каменева, Э. В. Сокол, А. Н. Лавров</i>	7
ВЫРАЩИВАНИЕ И СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$. <i>Н. А. Пыльнева, Н. Г. Кононова, И. А. Лисова, А. М. Юркин, В. И. Лисойван</i>	10
МОНОКРИСТАЛЛЫ СИНТЕТИЧЕСКОГО АЛМАЗА: РОСТ, РЕАЛЬНАЯ СТРУКТУРА, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ. <i>Ю. Н. Пальянов, Ю. М. Борздов, А. Ф. Хохряков, В. А. Гусев, А. Г. Сокол, В. А. Лаптев</i>	11
ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ РОСТА И РАСТВОРЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ ОТ ИХ РАЗМЕРОВ. <i>Н. К. Толочко, И. А. Ядройцев, В. А. Янусов, Н. В. Соболенко, С. Е. Мозжаров</i>	13
ТЕТРАКООРДИНИРОВАННЫЕ СТРУКТУРЫ В РАМКАХ ОБОБЩЕННОЙ КРИСТАЛЛОГРАФИИ. <i>А. Л. Талис</i>	15
СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ВИСМУТА СО СТРУКТУРОЙ СИЛЛЕНИТА. <i>Ю. Ф. Каргин</i>	17
КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ФОРМИРОВАНИЯ РЕАЛЬНЫХ КРИСТАЛЛОВ СО СТРУКТУРОЙ БЕРИЛЛА. <i>М. А. Михайлов, Т. В. Демина</i>	20

КАЛИБРОВОЧНАЯ ТЕОРИЯ ДИСЛОКАЦИЙ И ДИС – КЛИНАЦИЙ В КВАЗИКРИСТАЛЛАХ. <i>А. И. Мусиенко</i>	22
СТРУКТУРНОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ И КОМБИНАЦИОН – НОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ НИОБАТОВ – ТАНТАЛАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ ПЕРЕМЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО СОСТА – ВА. <i>Н. В. Сидоров, М. Н. Палатников, В. Т. Калинин</i>	25
НАСЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ НЕСОВЕРШЕНСТВ В УСЛОВИЯХ ПРОФИЛИРОВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ КАР – БИДА КРЕМНИЯ. <i>В. А. Карачинов</i>	27
ИСТОРИЯ И СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ТЕРМОДИ – НАМИКИ ГРАННЫХ ФОРМ КРИСТАЛЛОВ. <i>М. В. Про – воторов, Р. В. Казанцев</i>	30
ВЫЧИСЛЕНИЕ УПРУГИХ КОНСТАНТ КВАЗИИЗО – ТРОПНЫХ МОНОМИНЕРАЛЬНЫХ ПОРОД НА ОСНОВЕ ВЫСШИХ ИНВАРИАНТОВ МАТРИЦ МОДУЛЕЙ УПРУ – ГОСТИ. <i>К. С. Александров, П. П. Турчин, Г. Т. Продай – вога</i>	32
АКУСТИЧЕСКИЕ И УПРУГИЕ СВОЙСТВА АЗОТ – И КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ С КОМПЛЕКСНЫМИ ИОНАМИ. <i>В. Л. Ульянов, В. Н. Беломестных</i>	35
ФОНОННЫЕ СПЕКТРЫ ИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ В ОБ – ЛАСТИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ. <i>В. Л. Ульянов, А. А. Гурченко, А. И. Медовой</i>	37
КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СЕРИИ $KAlSi_3O_8$ — $KFeSi_3O_8$. <i>В. К. Тароев, В. Л. Таусон, Й. Готтлихер, Г. Кролл</i>	40
ЭЛЕКТРОЕМКОСТНЫЕ МЕТОДЫ ПАНОРАМНОЙ ДЕ – ФЕКТОСКОПИИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И ПОЛУПРО – ВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ. <i>В. П. Пропп</i>	41
АКУСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЬЕЗОКЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ЦИРКОНАТА И ТИТАНАТА СВИНЦА ПОД ДАВЛЕНИЕМ. <i>А. И. Медовой, В. Л. Ульянов, А. А. Бо – таки, А. А. Гурченко</i>	44

РОСТ КРИСТАЛЛОВ

ВЫРАЩИВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ КРЕМНЕСОДЕРЖАЩИХ МОНОКРИСТАЛЛОВ ДИОКСИДА ГЕРМАНИЯ СО СТРУКТУРОЙ КВАРЦА. <i>Д. В. Балицкий, Д. Ю. Пущаровский</i>	46
ВЫРАЩИВАНИЕ И ОСОБЕННОСТИ МОРФОЛОГИИ КРИСТАЛЛОВ КАЛЬЦИТА, ПОЛУЧЕННЫХ НА РАЗЛИЧНО ОРИЕНТИРОВАННЫХ ЗАТРАВКАХ <i>В. Л. Бородин, И. В. Нефедова</i>	48
ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛОВ БЕРЛИНИТА, ВЫРАЩЕННЫХ В СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ <i>В. И. Лютин, А. И. Мотчаный</i>	49
ОСОБЕННОСТИ РОСТА ЦИНКИТА НА ОБОРУДОВАНИИ ИЗ СПЕЦИАЛЬНЫХ СПЛАВОВ. <i>Е. В. Кортунова, В. И. Лютин, Д. В. Переверзев, М. С. Пыров, А. М. Штеренлихт</i>	51
ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ ИЗ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРОВ. <i>В. И. Лютин, Д. В. Переверзев, А. М. Штеренлихт</i>	53
ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ ИЗ ВЫСОКОАГРЕССИВНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ. <i>В. И. Лютин</i>	55
ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОМЫШЛЕННЫХ УСТАНОВОК ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО ВЫРАЩИВАНИЯ КВАРЦА. <i>А. М. Штеренлихт, Д. Г. Малова, Е. Ф. Докучкина</i>	57
ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ НА СВОЙСТВА СИНТЕТИЧЕСКОГО ГИДРОКСИЛАПАТИТА. <i>Т. Н. Кожбахтеева, В. С. Коваленко, И. П. Хаджи, Л. А. Шутова, Г. Л. Ахметова, Н. Н. Пестриков</i>	58
КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ ОРТОГЕРМАНАТА ВИСМУТА В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ. <i>Е. М. Кожбахтеев, А. А. Марьин</i>	60
ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ ЛЕЙКОСАПФИРА ИЗ РАСПЛАВА. <i>Л. И. Казакова, В. М. Дубовская, С. А. Смирнова</i>	61
ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ ТВЕРДОГО РАСТВОРА $Pb(W, Mo)_4$ И ИХ СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТ-	

НЫЕ СВОЙСТВА <i>Б. И. Заднепровский, В. А. Нефедов, И С Быков, А. А. Смирнов</i>	62
ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ РОСТА НА ВНЕШНЮЮ МОРФО – ЛОГИЮ КРИСТАЛЛОВ $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ <i>В. А. Нефедов, Б. И. Заднепровский</i>	64
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ ПАРАГЕНЕЗИС: ИЗУМРУД – СЛЮДА <i>В. П. Голенко, Е. В. Полянский, В. Г. Яроцкий</i>	67
ОСОБЕННОСТИ РОСТА КРИСТАЛЛОВ ПОЛУПРОВОД – НИКОВ ПРИ ТЕПЛОВЫХ И ВИБРАЦИОННЫХ ВОЗ – ДЕЙСТВИЯХ НА РАСПЛАВ <i>Б. Г. Захаров, Ю. А. Сереб – ряков, И. А. Прохоров, В. Г. Косушкин, В. С. Сигоров, В. Н. Власов</i>	68
КРИСТАЛЛЫ ТУГОПЛАВКИХ БОРАТОВ: ВЫРАЩИВА – НИЕ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ <i>Н. И. Леонюк</i>	71
РАСТВОР – РАСПЛАВНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ И СРАВ – НИТЕЛЬНАЯ МОРФОЛОГИЯ КОРУНДА. <i>Н. И. Леонюк, С. Н. Барило, Г. Л. Бычков, Л. А. Курневич, Ю. В. Кли – манова</i>	72
ПОЛУЧЕНИЕ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕ – РИСТИКИ КРИСТАЛЛОВ $\text{Ho:Al}_3(\text{VO}_3)_4$. <i>Е. В. Копорули – на, Н. И. Леонюк, Д. Хэнсен, К. Л. Брэй</i>	73
ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ СО СТРУКТУ – РОЙ ОЛИВИНА МЕТОДОМ ОПТИЧЕСКОЙ ЗОННОЙ ПЛАВКИ. <i>Е. В. Жариков, К. А. Субботин, В. А. Смир – нов, Г. М. Кузьмичева</i>	74
ВЫРАЩИВАНИЕ МЕТОДОМ ЧОХРАЛЬСКОГО МОНО – КРИСТАЛЛОВ МОЛИБДАТА ЛИТИЯ (Li_2MoO_4), АКТИ – ВИРОВАННЫХ ИОНАМИ ХРОМА. <i>А. В. Гайстер, Е. В. Жариков, Ю. М. Папин, Г. М. Кузьмичева</i>	76
ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$ С ПРИНУ – ДИТЕЛЬНЫМ ПЕРЕМЕШИВАНИЕМ МАТОЧНОГО РАС – ТВОР – РАСПЛАВА. <i>А. Е. Кох, В. А. Гец, О. С. Ильина</i>	77
ОСОБЕННОСТИ ВЫРАЩИВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ ПАРА – ТЕЛЛУРИТА АВТОМАТИЗИРОВАННЫМ МЕТОДОМ ЧОХРАЛЬСКОГО. <i>А. Е. Кох, О. Е. Ипатьева</i>	79

ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ BaF_2 ДЛЯ ФИЗИКИ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ. <i>А. И. Непомнящих, В. Ф. Ивашечкин, П. В. Фигура, А. А. Козлов</i>	81
ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ ФТОРИДА ЛАНТАНА. <i>А. И. Непомнящих, Е. А. Рагжабов, Б. А. Красин, В. Ф. Ивашечкин</i>	82
РОСТ И СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ ГЕКСААЛЮМИНАТА ЛАНТАНА. <i>М. И. Намталишвили, А. А. Микаберидзе, Т. Э. Тодрия, П. В. Магалашвили, Н. Г. Цорикишвили</i>	84
ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $AgCl - NaCl$ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ОПТИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ I^*K - ДИАПАЗОНА. <i>М. И. Намталишвили, Г. Г. Бродзели, П. В. Магалашвили, А. А. Микаберидзе, Г. С. Церетели, Б. Т. Жоржолиани</i>	86
ПОЛУЧЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ БИ- И ТРИКРИСТАЛЛОВ ЦИНКА. <i>В. Г. Сурсаева, С. Г. Протасова, С. Л. Круц</i>	87
ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ ЛИТИЙ-ГАЛЛИЕВОЙ ШПИНЕЛИ, ЛЕГИРОВАННЫХ ХРОМОМ. <i>С. А. Гурецкий, А. П. Гесь, А. М. Лугинец, А. С. Милованов, Н. А. Каланга, Н. В. Кулешов, В. Г. Щербицкий, В. П. Михайлов</i>	88
СЕЛЕНИТЫ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ, ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ, ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА, ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ. <i>И. С. Виноградова</i>	90
МОНОКРИСТАЛЛЫ $Bi_2Al_4O_9$ И $Bi_2Ga_4O_9$ — НОВЫЕ СЦИНТИЛЛЯТОРЫ. <i>В. В. Волков, А. В. Егорышева, Ю. Ф. Каргин</i>	92
СОЕДИНЕНИЯ СО СЛОИСТОЙ ПЕРОВСКИТОПОДОБНОЙ СТРУКТУРОЙ, ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ И ИХ СВОЙСТВА. <i>В. В. Бахурин, П. П. Сырников, И. П. Пронин</i>	95
НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ СПОНТАННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АЛМАЗА. <i>В. А. Муханов</i>	96
ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ СВЕРХВЫСОКИХ ГАЗОВЫХ ДАВЛЕНИЯХ. <i>В. А. Муханов</i>	99

ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ СВЕРХТВЕРДЫХ МАТЕ – РИАЛОВ ХИМИЧЕСКИМ ПУТЕМ. <i>В. А. Муханов</i>	101
ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА И СТРОЕНИЯ ЖАДЕИТОВЫХ СПЕКОВ. <i>В. А. Муханов, В. С. Коваленко, И. В. Коваленко</i>	103
БЕСПРЕССОВЫЕ АППАРАТЫ "РАЗРЕЗНАЯ СФЕРА" (БАРС) ДЛЯ ВЫРАЩИВАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ АЛ – МАЗА. <i>И. Ю. Малиновский, Я. И. Шуруп, Ю. Н. Палья – нов, Н. В. Соболев</i>	106
ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ ФУЛЛЕРЕНОВ ИЗ РАСТВОРОВ В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ. <i>А. В. Талызин, П. П. Сырников</i>	108
МЕХАНИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ — СПОСОБ ПОЛУЧЕ – НИЯ ПЕРЕСЫЩЕННЫХ РАСТВОРОВ. <i>Е. А. Гольдберг</i>	110
ПОЛУЧЕНИЕ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ 3D – ОПА – ЛОВЫХ МАТРИЦ. <i>С. М. Самойлович</i>	112
О ВОЗМОЖНОСТИ УПРОЧНЕНИЯ СЫПУЧИХ МИНЕ – РАЛЬНЫХ СТРУКТУР (НА ПРИМЕРЕ ЧАРОИТА, БИРЮ – ЗЫ, ОПАЛА) <i>С. Н. Ивичева, Н. В. Астафьева, Т. В. Со – болева, Л. К. Яхонтова, Л. А. Самойлович</i>	115
ПОЛУЧЕНИЕ КРУПНЫХ КРИСТАЛЛОВ С ПОМОЩЬЮ ВТОРИЧНОЙ РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ В СПЛАВАХ ТИПА Х30К15МЗТ <i>В. С. Шубаков, Н. В. Менушенкова, Б. А. Самарин</i>	117
ВЛИЯНИЕ КОНВЕКЦИИ НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕ – СИ В КРИСТАЛЛЕ ПРИ РОСТЕ МЕТОДОМ ОТФ1а. <i>Н. Г. Бурого, В. Д. Голышев, М. А. Гоник, В. И. Полежаев, В. Б. Цветовский</i>	118

РЕАЛЬНАЯ СТРУКТУРА, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ

СТРУКТУРНЫЕ АСПЕКТЫ ВЫРАЩИВАНИЯ КРИСТАЛ – ЛОВ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ ДЛЯ ЛАЗЕРОВ. <i>Е. В. Жару – ков, Г. М. Кузьмичева</i>	119
КЛАССИФИКАЦИЯ СТРУКТУРНЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕ – ХОДОВ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ НА ОСНОВЕ ИХ АКУСТИ – ЧЕСКИХ СПЕКТРОВ <i>В. Н. Беломестных, В. Л. Ульянов</i>	121
КРИТЕРИИ ПОИСКА ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕ – РИАЛОВ С НИЗКИМ ВНУТРЕННИМ ТРЕНИЕМ И ВЫ –	

СОКОЙ СТАБИЛЬНОСТЬЮ ФАЗОВОЙ СКОРОСТИ АКУСТИЧЕСКИХ ВОЛН. <i>М. А. Архипов</i>	123
ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕС – КИХ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ОДНО – ДОМЕННЫХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ ПРИ НЕСТАЦИО – НАРНОМ ТЕПЛООБМЕНЕ. <i>М. А. Архипов, Ю. В. Сияв – ский</i>	125
СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА И УГЛОВАЯ ДИСПЕРСИЯ ЧАСТОТ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ОПТИЧЕСКИХ ФОНОНОВ В КРИСТАЛЛАХ НИОБАТА ЛИТИЯ СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО И КОНГРУЭНТНОГО СОСТАВОВ. <i>Н. В. Сигоров, М. Н. Палатников, В. Т. Калининков</i>	126
ДЕФЕКТНАЯ СТРУКТУРА И ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ НИОБАТА ЛИТИЯ. <i>М. Н. Палатников, Н. В. Сигоров, С. Ю. Стефанович, В. Т. Калининков</i>	127
К ВОПРОСУ О ПОЛИМОРФНЫХ ПЕРЕХОДАХ В СИС – ТЕМЕ Cd – Te. <i>И. Х. Аветисов, А. В. Зорин</i>	129
ПРИМЕНЕНИЕ КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКОГО ПОДХОДА К СИНТЕЗУ ПРОСТЫХ СИЛЛЕНИТОВ. <i>С. Ю. Царева, Н. Г. Горашенко, Ж. С. Кучук, А. А. Майер</i>	131
ПРИМЕНЕНИЕ КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКОГО ПОДХОДА К СИНТЕЗУ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ СИЛ – ЛЕНИТА И СИЛЛЕНИТОВ СЛОЖНОГО СОСТАВА. <i>Н. Г. Горашенко, С. Ю. Царева, Ж. С. Кучук, А. А. Майер</i>	132
ПРИРОДА ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ И СТРУКТУРА СТЕКЛА SiO ₂ В СВЕТЕ НОВОЙ АКСИОМАТИЧЕСКОЙ КОНЦЕПЦИИ ФИЗИКИ. <i>К. П. Семенов</i>	133
ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ, МОЛЕКУЛЯР – НОЙ СТРУКТУРЫ И ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ ОР – ГАНОГЕРМАНОВ Cl ₃ GeCH ₂ CH ₂ SOR (ГДЕ R = NH ₂ , CH ₂ , OH). <i>Н. В. Алексеев, А. И. Медовой</i>	135
КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АЛМАЗОПО – ДОБНЫХ СТРУКТУР. <i>М. И. Миронов, А. Л. Талис, М. И. Самойлович</i>	137
О ТРАНСФОРМАЦИИ ДЕФЕКТНО – ПРИМЕСНОЙ СТРУКТУРЫ МОНОКРИСТАЛЛОВ СИНТЕТИЧЕСКОГО	

АЛМАЗА В ОБЛАСТИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР И ДАВ – ЛЕНИЙ <i>И. Н. Куприянов, В. А. Гусев, В. Д. Анцыгин, Ю. Н. Пальянов, Ю. М. Борздов, А. Г. Сокол, А. Ф. Хохряков, Г. М. Рылов, А. А. Калинин</i>	138
ИЗУЧЕНИЕ РЕАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ РАЗЛИЧНЫХ МО – ДИФИКАЦИЙ НИТРИДА БОРА. <i>В. А. Муханов, В. Г. Ба – лакирев, В. А. Соложенко</i>	140
НЕСТЕХИОМЕТРИЯ ДИСУЛЬФИДОВ РЗЭ: КРИСТАЛ – ЛОХИМИЧЕСКИЙ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АС – ПЕКТЫ. <i>Н. В. Подберезская, И. Г. Васильева, С. В. Бо – рисов, С. А. Магарилл, Н. В. Первухина</i>	141
ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ МЕТОД АНАЛИЗА РЕАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОВ ZnS:Mn <i>М. Ф. Буланый, С. А. Омельченко, Б. А. Полежаев, Т. А. Прокофьев</i>	142
СТИМУЛИРОВАННОЕ ИЗМЕНЕНИЕ РЕАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОВ ZnS. <i>М. Ф. Буланый, С. А. Голиков, В. И. Клименко, С. А. Омельченко</i>	144
РЕАЛЬНАЯ СТРУКТУРА И СОРЕБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МЕХАНИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННЫХ ПОЛЕВЫХ ШПА – ТОВ. <i>В. В. Акимов, И. Ю. Пархоменко</i>	145
МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ Bi – Tm ФЕР – РИТ – ГРАНАТОВ И ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ДОМЕНОВ. <i>В. В. Феготова, А. П. Гесь, А. П. Стогний</i>	147
ИССЛЕДОВАНИЕ ЧАСТОТНЫХ И ТЕМПЕРАТУРНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИС – ТИК КРИСТАЛЛОВ $KTiOPO_4$. <i>А. А. Богомолов, Р. М. Гречишкин, С. В. Посагова, В. А. Маслов, В. В. Щербаков</i>	149
ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРЕХОДНЫХ ПРОЦЕССОВ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ КРИСТАЛЛОВ. <i>В. В. Иванов</i>	150
ВЛИЯНИЕ ГРАДИЕНТОВ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ПРОЦЕ – СЫ ПЕРЕСТРОЙКИ ДОМЕННОЙ СТРУКТУРЫ МОНО – КРИСТАЛЛОВ ЧИСТОГО И ПРИМЕСНОГО ТРИГЛИ – ЦИНСУЛЬФАТА. <i>Н. Н. Большакова, В. М. Рудяк, Н. Н. Черешнева</i>	153
ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА НЕЛИНЕЙНЫЙ ПИРООТКЛИК В УНИПОЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛАХ ДТГС. <i>А. А. Богомолов, О. В. Малышкина, А. В. Солнышкин</i>	154

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ В МОНОКРИСТАЛЛАХ ТИТАНАТА БАРИЯ. <i>В. В. Иванов, М. В. Кольшева</i>	156
СТАЦИОНАРНЫЕ ТОЧКИ, ОТВЕЧАЮЩИЕ КОНГРУЭНТНОМУ ПЛАВЛЕНИЮ, НА ПОВЕРХНОСТЯХ ЛИКВИДУСА ТРОЙНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ. <i>П. П. Фегоров, И. И. Бучинская, В. А. Стасюк, Н. А. Устьянцева</i>	158
ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ, ОБЛАСТИ СУЩЕСТВОВАНИЯ И ПОЛУЧЕНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМЕ $Zn - Cd - P - As$. <i>В. М. Трухан</i>	161
ТЕМПЕРАТУРНОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПРЕЛОМЛЕНИЯ И ДИСПЕРСИИ КРИСТАЛЛОВ $LiNbO_3$. <i>И. Т. Богнар, В. П. Яруничев</i>	162
ИЗМЕНЕНИЕ МАГНИТООПТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ОРТОФЕРРИТОВ ПУТЕМ ИЗОВАЛЕНТНЫХ ЗАМЕЩЕНИЙ. <i>Т. К. Соловях, А. П. Гесь</i>	163
ИНДУЦИРОВАНИЕ ИНВЕРСНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ В ПРИПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ КРИСТАЛЛОВ ГРУППЫ ТГС ВНЕШНИМ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ПОЛЕМ. <i>А. А. Богомолов, О. В. Малышкина</i>	165
ВЛИЯНИЕ УТЕ – ОБРАБОТКИ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ С ПРИМЕСЬЮ ХРОМА. <i>Б. Б. Педько, Э. В. Лебедев</i>	167
ИССЛЕДОВАНИЕ УГЛОВЫХ И ТЕМПЕРАТУРНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ ИНТЕНСИВНОСТИ МАЛОУГЛОВОГО РАССЕЯНИЯ В КРИСТАЛЛЕ $CsPbCl_3$. <i>О. Ю. Маркова, Ю. Г. Кубарев, С. Б. Кругляшов, А. Н. Филаткин</i>	169
ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМЫ ВКЛЮЧЕНИЙ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ФАЗЫ В ИСХОДНУЮ ПРИ КУБИЧЕСКО – ТЕТРАГОНАЛЬНОМ ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ В $BaTiO_3$. <i>С. Б. Кругляшов, Ю. Г. Кубарев</i>	170
ПРОСТРАНСТВЕННО – ВРЕМЕННЫЕ СТРУКТУРЫ ВБЛИЗИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ. <i>Ю. Г. Кубарев, О. Ю. Маркова, С. Б. Кругляшов</i>	171
ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ НА СВОЙСТВА ГЕТЕРОФАЗНЫХ СОСТОЯНИЙ В КРИС –	

ТАЛЛЕ CsPbCl ₃ . <i>О. Ю. Маркова, Ю. Г. Кубарев, С. Б. Кругляшов</i>	173
ВЛИЯНИЕ ДЕФЕКТОВ НА ЭФФЕКТИВНЫЙ АНГАРМО – НИЗМ МОНОКРИСТАЛЛОВ КВАРЦА. <i>Б. П. Сорокин, Д. А. Глушков, П. П. Турчин</i>	174
АЛГОРИТМ РЕШЕНИЯ ОБРАТНОЙ ЗАДАЧИ КРИСТАЛ – ЛОАКУСТИКИ. <i>В. А. Сапожников, И. С. Олейник, С. И. Бурков, Б. П. Сорокин</i>	175
АНИЗОТРОПИЯ ПОТОКА ЭНЕРГИИ ОТТЕКАЮЩИХ ПОВЕРХНОСТНЫХ АКУСТИЧЕСКИХ ВОЛН В КРИСТАЛЛАХ ГРУППЫ СИММЕТРИИ 32. <i>Б. П. Сорокин, С. И. Бурков, Р. Р. Абушаев</i>	177
ОСОБЕННОСТИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ АКУСТИЧЕСКИХ ВОЛН В ПЬЕЗОЭЛЕКТРИКЕ La ₃ Ga ₅ SiO ₁₄ В УСЛОВИЯХ ОДНОРОДНЫХ ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ. <i>К. С. Александров, Б. П. Сорокин, П. П. Турчин, С. И. Бурков, Д. А. Глушков</i>	178
О МЕХАНИЗМЕ ВЗАИМОСВЯЗИ ПРОЧНОСТНЫХ И АКУСТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ. <i>А. В. Шарко, С. А. Бабичев, В. Л. Ульянов</i>	180
УПРУГИЕ И АКУСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АНИЗО – ТРОПНЫХ ИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ ПРИ ГИДРОСТАТИЧЕСКОМ СЖАТИИ. <i>А. А. Гурченко, В. Л. Ульянов, А. И. Меговой</i>	182
АКУСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ ПРИ ТЕПЛОМ, РАДИАЦИОННОМ ВОЗДЕЙСТВИИ И НАВОДОРОЖИВАНИИ. <i>В. Л. Ульянов, А. А. Ботаки</i>	185
АНОМАЛИИ ЗАВИСИМОСТИ СКОРОСТИ ЗВУКА ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ СМЕШАННОГО ТИПА. <i>А. А. Мокеев, Ан. А. Мокеев</i>	187
АНОМАЛИИ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ТЕПЛОЕМКОСТИ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ СМЕШАННОГО ТИПА. <i>А. А. Мокеев, Ан. А. Мокеев</i>	189
РАЗМЫТИЕ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА РАСПАДОМ МОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛЯ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ СМЕШАННОГО ТИПА. <i>А. А. Мокеев, Ан. А. Мокеев</i>	190

ОЦЕНКА ПРЕДЕЛОВ ВХОЖДЕНИЯ ЗОЛОТА В КРИСТАЛЛЫ МИНЕРАЛОВ. <i>В. А. Таусон, А. Г. Миронов, Н. Г. Бугаева, Т. М. Пастушкова</i>	192
ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ НА ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ СИЛЛЕНИТОВ. <i>Т. В. Панченко</i>	194
ТЕРМОДЕПОЛЯРИЗАЦИЯ КРИСТАЛЛОВ $Bi_{12}SiO_{20}$, ЛЕГИРОВАННЫХ ИОНАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ. <i>Т. В. Панченко, Л. М. Карпова</i>	196
ДИНАМИКА ИОННОЙ ОБЪЕМНО – ЗАРЯДОВОЙ ДЕПОЛЯРИЗАЦИИ СЛОЕВ SiO_2 НА ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНИЯ. <i>Е. И. Гольдман, А. Г. Жган, А. И. Меговой, Г. В. Чучева</i>	198
О ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ КРИСТАЛЛОВ БЕРЛИНИТА. <i>Б. Н. Колодцев, В. И. Лютин, А. И. Мотчаный, П. П. Шванский</i>	199
ИССЛЕДОВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ ЦИНКИТА, ЛЕГИРОВАННЫХ ПРИМЕСЯМИ. <i>В. М. Дубовская, Е. В. Кортунова, В. И. Лютин</i>	200
О ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ТЕРБИЯ В МОНОКРИСТАЛЛАХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ОРТОТАНТАЛАТОВ. <i>И. С. Быков, А. Б. Дубовский, Л. И. Казакова</i>	201
ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛЕГИРОВАННЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА. <i>В. А. Лаптев, А. В. Пономчалов, С. А. Мартынов, Ю. Н. Пальянов, Ю. М. Борзгов, А. Ф. Хохряков</i>	202
ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГАЗОФАЗНЫХ СЛОЕВ АЛМАЗА И СТРУКТУР НА ИХ ОСНОВЕ. <i>В. А. Лаптев, С. А. Мартынов, В. П. Варнин, И. Г. Теремецкая, С. Ли, М. Г. Бонгаренко, В. Г. Балакирев, Ю. Н. Пальянов, Ю. М. Борзгов, А. Ф. Хохряков</i>	203
СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА АЛМАЗА ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ И АЛМАЗА ГАЗОФАЗНОГО. <i>В. Г. Балакирев, В. А. Лаптев, В. П. Варнин, И. Г. Теремецкая</i>	204
РАСЧЕТ ЭНЕРГИИ РЕШЕТКИ ДВОЙНИКА КРИСТАЛЛОВ ВИСМУТА. <i>С. В. Ланкин, Ю. Т. Левицкий, А. И. Меговой</i>	205

ТЕПЛОЕ РАСШИРЕНИЕ ТВЕРДЫХ ТЕЛ СОГЛАСНО КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ. <i>А. А. Пинский, А. И. Медовой</i>	207
ПИРОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В ТОНКИХ СЕГНЕ – ТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПЛЕНКАХ <i>Е. Ф. Певцов, М. И. Малето, А. С. Сигов</i>	208
ВЫРАЩИВАНИЕ И СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ НИОБАТА И ТАНТАЛАТА ЛИТИЯ. <i>А. А. Мусихин, Н. И. Козин, В. Ф. Сазонова, В. Т. Габриэлян, В. В. Антипов, Н. Г. Сорочкин</i>	209
ТРАВЛЕНИЕ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ТЕТРАБО – РАТА ЛИТИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ МАННИТА. <i>И. Н. Лукина, В. А. Нефедов, Б. И. Заднепровский</i>	211
ИНТЕГРИРОВАННЫЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ УСТ – РОЙСТВА <i>А. С. Сигов, К. А. Воротилов, А. И. Мего – вой, Е. Ф. Певцов</i>	213
ТЕПЛО – И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ТРЕБОВАНИЯ К СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАМ КАК РАБОЧИМ ТЕЛАМ ЭЛЕКТРОКАЛОРИЧЕСКИХ ХОЛОДИЛЬНЫХ АГРЕГА – ТОВ <i>Ю. В. Синявский</i>	214
НОВЫЕ ЭФФЕКТЫ ПАМЯТИ В КРИСТАЛЛАХ LiNbO_3 . <i>Б. Б. Педько, Э. В. Лебедев, И. Л. Кислова, Т. Р. Волк</i>	216
ФИЛЬТРЫ И РЕЗОНАТОРЫ НА ОСНОВЕ МОНОКРИС – ТАЛЛИЧЕСКОГО ТЕТРАБОРАТА ЛИТИЯ <i>К. В. Шесто – палов, В. А. Нефедов, Б. И. Заднепровский</i>	218
ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ТЕТРАБОРАТА ЛИТИЯ <i>В. Н. Колобанов, D. Vesker, S. Downes, Б. И. Заднепровский, И. А. Каменских, А. Karl, В. В. Михайлин, В. А. Нефедов, M. Runne, D. Teehan, И. Н. Шпиньков, G. Zimtiger</i>	219
ЭРОЗИОННОЕ РАЗМЕРНОЕ ПРОФИЛИРОВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ КАРБИДА КРЕМНИЯ <i>В. А. Карачинов</i>	223
ЭЛЕКТРОЕМКОСТНЫЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ПА – НОРАМЫ ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННОГО ЗАРЯДА В КРИСТАЛЛАХ. <i>М. И. Лобачев, К. Г. Нестеров, С. А. Петьков, В. П. Пронин, Т. Ю. Сурицкая</i>	225
СООТНОШЕНИЕ ПРОЧНОСТИ И МОРФОЛОГИИ МЕ – ТАЛЛИЗИРОВАННЫХ АЛМАЗНЫХ ПОРОШКОВ. <i>О. В. Репина, Э. М. Длинных</i>	227

РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ ОБРАЗЦОВ АЛМАЗОВ С ТИТАНОВЫМ ПОКРЫТИЕМ, ПОЛУЧЕННЫМ МЕТОДОМ КИБ. <i>Т. Ф. Горева, О. Ф. Репина</i>	228
ВОЗМОЖНОСТЬ ПОЛУЧЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО АЛМАЗА ПРИБОРНОГО КАЧЕСТВА. <i>В. А. Крячков</i>	229
ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ АЛМАЗНЫЕ ТЕРМОСЕНСОРЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ. <i>С. Е. Хряпленков, В. А. Крячков, Ю. А. Детчуев, Н. Г. Санжарлинский, М. И. Самойлович, Е. Б. Филипова, В. Н. Устюжанинов, В. И. Кирасирова</i>	232
АМОРФИЗАЦИЯ ГРАФИТА В ПРОЦЕССЕ ВНЕДРЕНИЯ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ В ПРИСУТСТВИИ ОКИСЛИТЕЛЕЙ. <i>С. Г. Ионов, О. К. Кулиш, А. И. Меговой, Л. А. Скипетрова</i>	234
ДАТЧИКИ РАСХОДА ЖИДКОСТИ И ГАЗА НА ОСНОВЕ ПРОФИЛИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛОВ КАРБИДА КРЕМНИЯ. <i>В. А. Карачинов</i>	235
ЯЧЕЙКА ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ МАТЕРИАЛА В ПРОЦЕССЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ И В АГРЕССИВНЫХ СРЕДАХ. <i>С. Г. Ионов, О. К. Гулиш, А. И. Меговой, Л. А. Скипетрова</i>	236
УЧЕТ ПОГЛОЩЕНИЯ ИЗ ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ ПРИ ПОИСКЕ НОВЫХ ЛАЗЕРНЫХ СРЕД НА ОСНОВЕ КРИСТАЛЛОВ, АКТИВИРОВАННЫХ ИОНАМИ С ОБОЛОЧКОЙ d^5 . <i>Т. Ф. Веремейчик, П. В. Конарев</i>	237
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В СИСТЕМАХ $H:LiMO_3$ ($M = Nb, Ta$). <i>И. Саватинова, К. К. Зилинг, В. В. Атучин</i>	239
ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВОЛНОВОДНЫХ СЛОЕВ $Ti:H:LiTaO_3$. <i>В. В. Атучин, К. К. Зилинг, И. Саватинова</i>	241
ОСОБЕННОСТИ ДИФРАКЦИИ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ В НЕКОТОРЫХ СЛОИСТЫХ НЕОДНОРОДНО НАГРЕТЫХ КРИСТАЛЛАХ, ВЫРАЩЕННЫХ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ. <i>Е. В. Зайцева, В. Е. Гораздов, В. Н. Портнов, М. А. Фаддеев, Е. В. Чупрунов</i>	243
К ВОПРОСУ О СИСТЕМЕ СВОЙСТВ. <i>Н. Л. Смирнова</i>	245

ИССЛЕДОВАНИЕ АМПЛИТУДНО – ЧАСТОТНЫХ ХА – РАКТЕРИСТИК ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КРУГЛЫХ ПЛАСТИН ПРИ СВЯЗАННЫХ КОЛЕБАНИЯХ. <i>А. М. Ал – лавердиев</i>	246
МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ НАПРЯЖЕННОГО СОСТОЯ – НИЯ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ В ДИНАМИЧЕСКОМ И СТАТИЧЕСКОМ ЭЛЕКТРОМЕХА – НИЧЕСКОМ НАГРУЖЕНИЯХ. <i>А. М. Аллавердиев</i>	248
МЕТОД РАСЧЕТА ЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКИХ ПАРА – МЕТРОВ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПРЕОБРАЗОВАТЕ – ЛЕЙ В НЕУСТАНОВИВШЕМСЯ РЕЖИМЕ. <i>А. М. Алла – вердиев</i>	249
МЕТОД ОПТИМИЗАЦИИ ФОРМЫ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИ – ЧЕСКИХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ, СОВЕРШАЮЩИХ КО – ЛЕБАНИЯ. <i>А. М. Аллавердиев</i>	250
МЕТОД РАСЧЕТА И ОПТИМИЗАЦИИ ЭЛЕКТРОФИЗИ – ЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ МНОГОСЛОЙНЫХ (СЛОЙНО – СТУПЕНЧАТЫХ) ПРИЕМО – ИЗЛУЧАЮЩИХ ПЬЕЗО – ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ. <i>А. М. Аллавердиев</i>	252
СУПЕРИОННЫЕ ДЕФЕКТНЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКИ $A_{2-x}B^VI$ <i>В. В. Горбачев</i>	254

СВОЙСТВА СЕГНЕТО- И ПЬЕЗОКЕРАМИКИ

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ И СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $PbZrO_3 -$ $Pb(Mg_{0.5}W_{0.5})O_3$. <i>В. В. Шварцман, Е. Д. Политова, С. Ю. Стефанович</i>	256
СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КЕРАМИКИ В СИСТЕМАХ $(Ba, La)PbO_3$ И $(Ba, La)(Pb, Ag)O_3$. <i>К. И. Фуралева, А. В. Митин, С. Г. Прутченко, Е. Д. Политова</i>	257
СТРУКТУРА И СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ $Pb(Zr, Sn, Ti)O_3$. <i>С. Е. Аксенов, Е. В. Ловко – ва, Е. Д. Политова, С. Ю. Стефанович</i>	258
ФАЗОВЫЕ СОСТОЯНИЯ В СИСТЕМЕ $PbZrO_3 -$ $Pb(Mg_{0.5}Te_{0.5})O_3$. <i>Е. В. Ловкова, Е. Д. Политова, С. Ю. Стефанович</i>	260
СИНТЕЗ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В СВЧ – ДИАПАЗОНЕ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ	

РАСТВОРОВ $\text{BiMnO}_3 - \text{SrTiO}_3$ И $\text{BiCrO}_3 - \text{SrTiO}_3$. <i>В. В. Гагулин, Ю. А. Шевчук, В. В. Иванова</i>	261
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СЕГНЕТОМАГНЕТИКОВ $\text{Sr}_2\text{CoMoO}_6$ И $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_6$. <i>В. В. Гагулин, С. К. Корчагина, В. В. Иванова, Ю. А. Шевчук</i>	262
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В СИСТЕМЕ $\text{BiFeO}_3 - \text{DyMnO}_3$. <i>В. В. Иванова, В. В. Гагулин, С. К. Корчагина, Ю. А. Шевчук, В. В. Богатко</i>	263
ПОИСК ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СЕГНЕТОМАГНЕТИКОВ В СИСТЕМЕ $\text{BiFeO}_3 - \text{LaTmO}_3$. <i>С. К. Корчагина, Ю. А. Шевчук, В. В. Гагулин, В. В. Богатко</i>	264
СОХРАНЕНИЕ ЗАРЯДА ЛЕЙДЕНСКИМИ БАНКАМИ И ЭЛЕКТРЕТНЫЙ ЭФФЕКТ. <i>В. Х. Козловский</i>	265
МЕТАСТАБИЛЬНЫЕ ПЕРОВСКИТНЫЕ ФАЗЫ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ ЗАМЕЩЕНИЯ С ВЫЧИТАНИЕМ $\text{PbZrO}_3 - \text{BaNb}_2\text{O}_6$ И $\text{PbTiO}_3 - \text{BaNb}_2\text{O}_6$. <i>Н. П. Вышатко, Н. М. Олехнович, Н. В. Пушкарев, А. Н. Салак, А. Д. Халявин, А. Д. Шилин</i>	267
РАСЧЕТ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ ГЕТЕРОГЕННЫХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СИСТЕМ. <i>С. В. Барышников, А. Ф. Барапов, А. И. Медовой</i>	269
ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ФЕРРОНИОБАТА СВИНЦА. <i>Н. Н. Большакова, Н. Н. Черешнева, В. М. Рудяк</i>	271
МЕТОД ДВУХСТУПЕНЧАТОГО ЛЕГИРОВАНИЯ ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ С ПТКС. <i>Ю. И. Гольцов, Л. А. Шлак, А. Е. Панич</i>	273
ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИЙ ВЗРЫВНОГО КОМПАКТИРОВАНИЯ ВТСП-КЕРАМИКИ ПО КРИТЕРИЮ СОХРАНЕНИЯ СВЕРХПРОВОДЯЩИХ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛА. <i>П. П. Сафронов, П. А. Сотников, В. Г. Писаренко, А. И. Медовой</i>	274
ОПТИМИЗАЦИЯ ВЫБОРА КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ АНИЗОТРОПНЫХ ОБОЛОЧЕК ДИРИЖАБЛЯ ПО КРИТЕРИЮ УСТОЙЧИВОСТИ И УСТАЛОСТНОЙ	

ПРОЧНОСТИ ПРИ АЭРОДИНАМИЧЕСКИХ НАГРУЗ – КАХ. <i>В. П. Кравченко, В. А. Красношапка, А. Г. Полян – кер, В. Г. Писаренко, А. И. Меговой, Н. И. Шут</i>	276
ВЛИЯНИЕ ВЯЗКОУПРУГИХ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ КРУПНОГАБАРИТНЫХ КОНСТРУКЦИЙ КОСМИЧЕС – КИХ АППАРАТОВ НА УПРАВЛЕНИЕ ОРИЕНТАЦИЕЙ И АКТИВНЫМ ГАШЕНИЕМ ВИБРАЦИЙ. <i>А. Г. Бойко, В. П. Кравченко, В. А. Красношапка, В. Г. Писаренко, А. И. Меговой</i>	277
ИЗУЧЕНИЕ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ ТОЛСТЫХ ПЛЕНОК ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОД – НИКОВ. <i>К. Я. Борман, М. Ж. Калнберга, М. Г. Лу – виньш, А. А. Патмалниекс, А. Р. Штернберг</i>	279
ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ НА СВОЙСТВА И ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В ПРОЗРАЧНОЙ СЕГНЕТОКЕРАМИКЕ ЦТСЛ. <i>А. Р. Штернберг, Л. А. Шебанов, Э. Х. Биркс, А. П. Спуле, Х. Вебер, Х. Клима, Ф. Зауерцонф, У. А. Улманис</i>	281
СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ КЕРАМИКА СКАНДОНИО – БАТА СВИНЦА $Pb(Sc_{1/2}Nb_{1/2})O_3$, МОДИФИЦИРОВАН – НАЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ. <i>Л. А. Чака – ре, М. Я. Дамбекалне, А. Р. Штернберг, К. Я. Борман</i>	284
ГОРЯЧЕПРЕССОВАННАЯ КЕРАМИКА $Pb(Sc_{1/2}Nb_{1/2})O_3 –$ $PbTiO_3$ С БОЛЬШИМИ КОЭФФИЦИЕНТАМИ ЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКОЙ СВЯЗИ. <i>А. И. Калване, М. К. Антонова, М. Г. Ливиньш, М. А. Кундзиньш, А. П. Спуле, Л. А. Шебанов, А. Р. Штернберг</i>	286

ПРИРОДНЫЕ МИНЕРАЛЫ

МЕТОДОЛОГИЯ КЛАССИФИКАЦИИ ПРОБ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ В ПРОЦЕДУРАХ ПОДСЧЕТА ЗА – ПАСОВ. <i>В. А. Морохов</i>	288
МОДУЛЯЦИОННЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ЛАЗУРИТЕ И ФИЗИКО – ХИМИЧЕСКАЯ ПРИРОДА УСТОЙЧИВОСТИ МОДУЛИРОВАННЫХ СТРУКТУР. <i>В. Л. Таусон, А. Н. Сапожников, В. В. Акимов, К. Е. Кузнецов</i>	293
ЭЛЕКТРОННОМИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ ЧАРОИТА. <i>Е. В. Бухтиярова, И. П. Хаджи</i>	296

РЕДКИЕ ТИТАНОСИЛИКАТЫ ИЗ МЕТАСОМАТИТОВ МАЛОМУРУНСКОГО ЩЕЛОЧНОГО МАССИВА <i>Т. В. Соболева, А. А. Смирнов, Е. В. Бухтиярова</i>	297
ПРИРОДНЫЕ ТИПЫ ЧАРОИТИТОВ МЕСТОРОЖДЕНИЯ "СИРЕНЕВЫЙ КАМЕНЬ" И ПЕТРОГЕННЫЕ ОСОБЕ – НОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ИХ ЮВЕЛИРНЫХ РАЗНОВИД – НОСТЕЙ. <i>А. А. Смирнов, Т. В. Соболева, Е. В. Бухтия – рова</i>	298
О СВЯЗИ ФИЗИКО – ТЕХНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КРИС – ТАЛЛОВ ПРИРОДНОГО ПЬЕЗОКВАРЦА С ИХ МОРФО – ЛОГИЕЙ И СОСТАВОМ <i>Б. Н. Колодиев, Ю. А. Шатнов</i>	301
МИНЕРАЛЬНО – СЫРЬЕВАЯ БАЗА КРИСТАЛЛОВ ИС – ЛАНДСКОГО ШПАТА И ФЛЮОРИТА РОССИИ <i>А. Я. Зюзин, О. Л. Журавлева, Т. Г. Быдтаева</i>	303
АНАЛИЗ МИНЕРАЛЬНО – СЫРЬЕВОЙ БАЗЫ ЦВЕТНЫХ КАМНЕЙ РОССИИ (ГРУППА КРЕМНЕЗЕМА). <i>И. В. Ко – валенко, Т. Г. Костелова, Л. Н. Шуляева</i>	306
МИНЕРАЛЬНАЯ БАЗА ЦВЕТНЫХ КАМНЕЙ УРАЛА <i>И. В. Коваленко</i>	308
АГАТЫ И ЦВЕТНЫЕ ХАЛЦЕДОНЫ ДАЛЬНОГО ВОСТО – КА И СЕВЕРО – ВОСТОКА РОССИИ. <i>Т. Г. Костелова, Л. Н. Шуляева</i>	309

**Тезисы докладов III Международной конференции
"Кристаллы: рост, свойства,
реальная структура, применение"**

Редактор Ю. А. Белякова

Сдано в набор 21.03.1997. Подписано в печать 25.06.1997.

Гарнитура журнальная. Тираж 200 экз.

ТОО "Александровская типография",
г. Александров Владимирской обл., Красный пер., 13.

