



МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ РФ  
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК  
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК

# ТРУДЫ

III МЕЖДУНАРОДНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ

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

ТОМ 1

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**

**Научные редакторы:**

Академик РАЕН

*А. И. Медовой*

Заместитель генерального

директора ВНИИСИМС

по научной работе,

кандидат геолого-

минералогических наук

*Е. В. Полянский*

Труды III Международной конференции "Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение". г. Александров, 20—24 октября 1997 г. Том 1. 512 с.

# ОСОБЕННОСТИ РОСТА МОНОКРИСТАЛЛОВ $\alpha\text{-GeO}_2$ В РЕЦИРКУЛЯЦИОННЫХ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРАХ

Д. В. Балицкий, Д. Ю. Пушаровский, В. С. Балицкий

Монокристалльный диоксид германия со структурой кварца (далее  $\alpha\text{-GeO}_2$ ), наряду с другими кварцеподобными природными и синтетическими соединениями ( $\text{AlPO}_4$ ,  $\text{GaPO}_4$ ,  $\text{AlAsO}_4$ ,  $\text{BaSO}_4$  и др.), является перспективным пьезоэлектриком [1]. Однако до настоящего времени пьезоэлектрические константы его не изучены, поскольку в природе это соединение не встречается вообще, а выращивание его монокристаллов в искусственных условиях имеет ряд принципиальных ограничений. Не изучены до настоящего времени и возможности выращивания монокристаллов  $\alpha\text{-GeO}_2$ , допированных кремнием. Очевидно, что подобные кристаллы могут представлять интерес как для геохимии и кристаллохимии германия и кремния, так и для использования в пьезотехнике.

Известно [2, 3, 4, 5], что диоксид германия может существовать в четырех формах: гексагональной, со структурой кварца ( $\alpha\text{-GeO}_2$ ), тетрагональной, со структурой рутила ( $\beta\text{-GeO}_2$ ), кубической, со структурой  $\beta$ -кристобалита и аморфной "стекловидной". Тетрагональная (рутиловая) модификация диоксида германия стабильна до  $1033 + 10^\circ\text{C}$  [2]. При более высокой температуре она переходит в стабильную гексагональную (кварцевую) фазу, которая плавится при температуре порядка  $1116^\circ\text{C}$ . Область температурной устойчивости диоксида германия со структурой кристобалита до сих пор не определена. Кроме того, гексагональная фаза может существовать в метастабильном состоянии при невысокой (до  $180^\circ\text{C}$ ) температуре. Выше  $180^\circ\text{C}$  в присутствии воды она полностью переходит в стабильную фазу со структурой рутила [2].

Основные физико-химические характеристики и свойства различных модификаций диоксида германия приведены в табл. 1.

Таблица 1

Основные физико-химические характеристики и свойства диоксида германия различных модификаций [6]

Параметр	Форма			Лит. источник
	Растворимая	Нерастворимая	Стекловидная (аморфная)	
Сингония	Гексагонального типа (низкотемп. кварца)	Тетрагонального типа (рутила)		[2]
Форма кристаллов	Ромбоэдры	Короткие тетрагональные призмы		[4]
Параметры элементарной ячейки, кх	$a=4.972$ $c=5.648$	$a=4.395$ $c=2.852$		[4]
Плотность, г/см <sup>3</sup> (25°C)	4.228	6.239	3.637	[2]
Твердость (по Моосу)	Не определена	Не определена	4.5—5	[4]
Температура плавления, °C	1116 ± 4	1086 ± 5		[2]
Показатели преломления	$n_o = 1.695$ $n_e = 1.735$	$n_o = 1.99$ $n_e = 2.05$	$n=1.603$	[4]
Осность	Одноосный положительный	Одноосный положительный	Изотропный	[4]
Растворимость, мг/100 г	453 (25°C)	0.23 (25°C)	518.4 (30°C)	[2]
Действие HF	Растворяет	Почти не действует	Легко растворяет	[2]
Действие HCl	Растворяет	Почти не действует	Легко растворяет	[2]
Действие NaOH	Растворяет	Почти не действует	Легко растворяет	[2]

Поскольку данная статья связана с выращиванием и изучением монокристаллов  $\alpha$ -GeO<sub>2</sub> (беспримесных и допи-

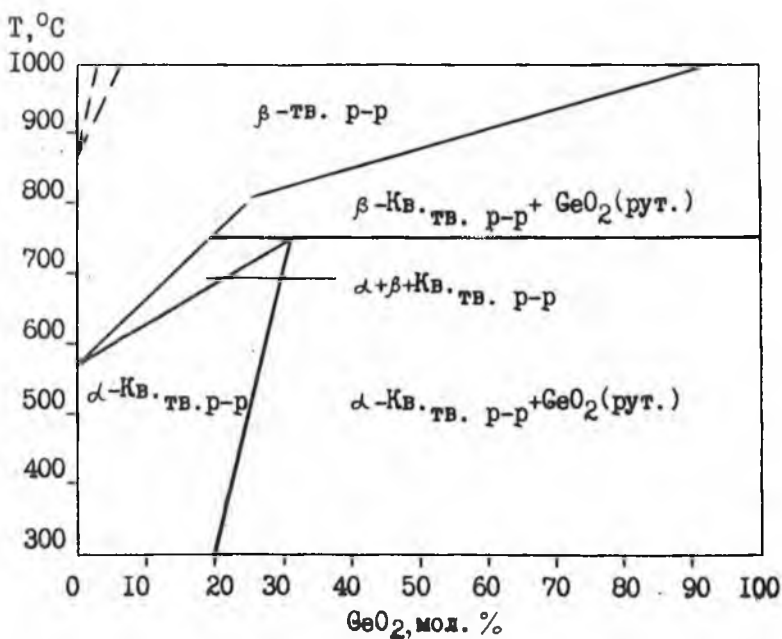


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы  $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$  [2, 3, 4, 5].

рованных примесью кремния), приводимые ниже данные будут касаться только этой модификации. Она относится к структурной группе низкотемпературного кварца —  $\alpha\text{-SiO}_2$  (пространственная группа  $\text{P3}_12$ ) с параметрами элементарной ячейки при нормальных условиях [5]:  $a = 4.9844 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.6477 \text{ \AA}$ . Соответствующие параметры низкотемпературного кварца равны [4]:  $a = 4.921(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 5.4163 \text{ \AA}$ .

Указанные соединения изоструктурны и имеют очень близкие значения параметров элементарных ячеек. Но, тем не менее, как следует из диаграммы фазовых соотношений в системе  $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$  (рис. 1), они не образуют непрерывных твердых растворов. Максимальное содержание  $\text{GeO}_2$  (31 мол. %) было зафиксировано в  $\text{SiO}_2$ , полученном из смеси соответствующих порошков в присутствии воды при

температуре 700°C и давлении 0.7 кбар [7]. В монокристаллах кварца, выращенных во фторидных растворах в присутствии германия на базисных затравках при температурах 250—300°C и давлении порядка 0.3 кбар, установлено до 0.15 мол. %  $\text{GeO}_2$  [8]. При выращивании монокристаллов кварца из щелочных растворов при температуре 670°C и давлении 1 кбар были получены кристаллы с содержанием  $\text{GeO}_2$  до 14 мол. % [9]. Изоморфное вхождение германия в структуру  $\alpha\text{-SiO}_2$  было однозначно доказано методом оптической и ЭПР-спектроскопии, а также закономерным изменением показателей преломления и параметров элементарной ячейки. В частности, у кристаллов  $\alpha\text{-SiO}_2$ , содержащих 14 мол. %  $\text{GeO}_2$ , параметр  $a$  увеличился до 4.9227 Å и параметр  $c$  — до 5.4237 Å. Вместе с тем, вопросы, касающиеся вхождения примесных элементов, в том числе кремния, в монокристаллы  $\alpha\text{-GeO}_2$ , до настоящего времени не рассматривались. Вырастить монокристалл  $\alpha\text{-GeO}_2$  в области его термодинамической устойчивости, т. е. выше 1033+10°C, до настоящего времени никому еще не удалось. В спеклах же смесей  $\text{SiO}_2$  и  $\text{GeO}_2$  были получены только тонкокристаллические агрегаты твердых растворов  $\alpha\text{-SiO}_2\text{—}\beta\text{-GeO}_2$  и  $\beta\text{-SiO}_2\text{—}\beta\text{-GeO}_2$  (см. рис. 1).

Введение в структуру монокристаллов  $\alpha\text{-GeO}_2$  кремния в гидротермальных условиях представляет сложную задачу, поскольку в гидротермальных условиях это соединение является метастабильным и уже вблизи 180°C переходит в тетрагональную модификацию. Но тем не менее, величины растворимости  $\alpha\text{-GeO}_2$  в воде и водных растворах при температурах ниже 180°C допускают возможность использования метода температурного перепада для выращивания монокристаллов  $\alpha\text{-GeO}_2$  (табл. 2).

При этом следует иметь в виду [15], что при температурах выше 100°C полученные значения концентрации германия нельзя относить к значениям истинной растворимости  $\alpha\text{-GeO}_2$ , поскольку в опытах длительностью более 30 суток в твердой фазе, помимо  $\alpha\text{-GeO}_2$ , фиксировалось наличие

**Таблица 2**

Растворимость  $\text{GeO}_2$  гексагональной модификации  
в воде [10]

t, °C	T, K	мас. %	моль/л
0	273.15	0.27	$2.3 \cdot 10^{-3}$
25	296.15	0.50	$4.3 \cdot 10^{-3}$
50	323.15	0.75	$6.8 \cdot 10^{-2}$
75	348.15	0.98	$1.0 \cdot 10^{-1}$
100	373.15	1.19	$1.4 \cdot 10^{-1}$

стабильной тетрагональной фазы  $\text{GeO}_2$ , количество которой возрастало с увеличением длительности эксперимента. Этот факт позволяет заключить, что температура перехода  $180^\circ\text{C}$ , приводимая в литературе, достаточно условна и переход  $\alpha\text{-GeO}_2$  в стабильную тетрагональную фазу определяется кинетикой процесса.

Данные по растворимости  $\alpha\text{-GeO}_2$  в растворах электролитов весьма ограничены. Известно [10, 11], что в растворах кислот ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) растворимость его понижается с увеличением их концентрации. Однако в соляной кислоте при концентрации выше 5.3 М растворимость  $\alpha\text{-GeO}_2$  возрастает вследствие образования хлоркомплексов германия. В растворах едкого кали растворимость  $\alpha\text{-GeO}_2$  равномерно возрастает; в едком натре достигает максимума при 2.5 М  $\text{NaOH}$ , в аммиаке (156 г  $\text{GeO}_2$  в 1 л) — при 1.2 %  $\text{NH}_3$  [13, 14]. При более высоких концентрациях  $\text{NaOH}$  или  $\text{NH}_4\text{OH}$  начинают выпадать германаты натрия или аммония [6].

Как было отмечено выше, трудность разработки методики выращивания монокристаллов  $\alpha\text{-GeO}_2$  состоит в том, что  $\alpha\text{-GeO}_2$  стабилен как фаза при температуре  $1033^\circ\text{C}$  [2], а выше  $1150^\circ\text{C}$  переходит в расплав. Это исключает возможность получения монокристаллов  $\alpha\text{-GeO}_2$  из собственного расплава и высокотемпературных раствор-расплавов. В то же время, возможность существования  $\alpha\text{-GeO}_2$  в виде

метастабильной фазы при обычной температуре и структурное подобие его и кварца позволило ряду исследователей осуществить выращивание кристаллов  $\alpha$ - $\text{GeO}_2$  на монокристалльные кварцевые затравки в метастабильной области, используя обычный гидротермальный метод температурного перепада. Так, Рой и Тиокритов [15] осуществили выращивание кристаллов  $\alpha$ - $\text{GeO}_2$ , наращивая слои  $\alpha$ - $\text{GeO}_2$  на кварцевые подложки, ориентированные параллельно граням пинакоида  $\{0001\}$  и отрицательного ромбоэдра  $\{01\bar{1}1\}$ . В качестве шихты они использовали аморфный и кристаллический (гексагональный) порошок диоксида германия. Растворителем служила дистиллированная вода. Температура кристаллизации не превышала  $160^\circ\text{C}$ , а давление — первых сотен атмосфер. При повышении температуры интенсивность перекристаллизации существенно падала, а выше  $180^\circ\text{C}$  рост кристаллов практически прекращался. Это было связано с резким уменьшением (примерно на три порядка) растворимости диоксида германия вследствие перехода его в труднорастворимую тетрагональную фазу. При температуре ниже  $130^\circ\text{C}$  интенсивность роста кристаллов  $\alpha$ - $\text{GeO}_2$  также заметно уменьшалась, но уже в связи с существенным уменьшением его растворимости за счет понижения температуры.

Выращенные кристаллы были весьма дефектными. Наросший слой на пинакоидальной затравке представлял собой совокупность правильно ориентированных тесно прилегающих друг к другу ромбоэдрических пирамидок совместного роста. Нарост на ромбоэдрической затравке был подвержен интенсивной трещиноватости.

В последующих работах ряд авторов [10, 16, 17] пытался интенсифицировать процесс перекристаллизации  $\alpha$ - $\text{GeO}_2$  и получить более совершенные монокристаллы. С этой целью в работе [16] в качестве растворителя вместо воды использовали фторид аммония, хлорид лития, соляную и плавиковую кислоты. Температура кристаллизации составляла  $130$ — $150^\circ\text{C}$ . Скорости роста кристаллов  $\alpha$ - $\text{GeO}_2$  на пинакои-

дальних и ромбоэдрических затравках при этом возросли в несколько раз. Кроме того, была показана возможность выращивания монокристаллов в указанных растворах на кварцевых затравках, ориентированных параллельно граням положительного ромбоэдра  $\{10\bar{1}1\}$ , положительной тригональной призмы  $\{11\bar{2}0\}$ , отрицательной тригональной призмы  $\{1\bar{1}20\}$ , положительной тригональной дипирамиды  $\{11\bar{2}1\}$  и гексагональной призмы  $\{10\bar{1}0\}$ . При этом было установлено, что скорости роста в направлении  $[0001]$  в 2—5 раз превышают скорости роста в других направлениях.

Позднее [10] для эпитаксиального наращивания  $\alpha\text{-GeO}_2$  на кварцевые подложки были использованы водные растворы фторидов щелочных металлов (KF, RbF, LiF). Скорости роста кристаллов на базисной  $(0001)$  затравке достигали в этом случае порядка 0.2 мм/сут. На гранях других кристаллографических направлений скорости роста были существенно ниже и подчинялись неравенству:  $V_{(0001)} > V_{(10\bar{1}1)} > V_{(10\bar{1}0)}$ . Ростовая поверхность базисной грани выращенных кристаллов была также сложена совокупностью ромбоэдрических пирамидок, а ромбоэдрические поверхности покрыты вициналями в виде холмиков роста. Наросший слой был крайне неоднородным.

В целом предшествующие исследования показали, что, хотя кристаллы  $\alpha\text{-GeO}_2$  и могут быть выращены из гидротермальных растворов методом прямого температурного перепада, однако рост их ограничен во времени, а качество — весьма несовершенное.

### **Выбор и обоснование метода выращивания кристаллов $\alpha\text{-GeO}_2$ в рециркуляционных условиях**

Наиболее приемлемым для осуществления процесса выращивания монокристаллов  $\alpha\text{-GeO}_2$  представляется метод выращивания их из рециркуляционных гидротермальных растворов [18]. Метод основан на создании в системе непрерывной и многократной рециркуляции исходного растворителя по схеме:

жидкость (нагрев)  $\rightarrow$  пар (охлаждение)  $\rightarrow$  жидкость (растворение шихтового  $\alpha\text{-GeO}_2$ )  $\rightarrow$  жидкость (нагрев)  $\rightarrow$  рост кристаллов  $\alpha\text{-GeO}_2$   $\rightarrow$  пар (охлаждение)  $\rightarrow$  жидкость (нагрев)...

Рост кристаллов  $\alpha\text{-GeO}_2$  происходит в связи с постоянным поступлением в исходный раствор новых порций конденсата, насыщенного шихтовым  $\alpha\text{-GeO}_2$ , и частичным испарением раствора.

Очевидно, что многие стороны подобного процесса определяются параметрами теплообмена (ТМО). В частности, для контролируемого влияния на процесс выращивания кристаллов необходимо знать, каким образом конструктивные и режимные параметры кристаллизатора влияют на температуру и концентрацию раствора в любой его точке. Форма и размеры кристаллизатора показаны на рис. 2. Режимными параметрами являются температура дна ( $T_{\text{д}}$ ) и температура конденсатора ( $T_{\text{к}}$ ).

Для оценки характеристических параметров и понимания процессов ТМО в кристаллизаторе с рециркуляцией растворителя, а также выбора соответствующей конструкции кристаллизатора, мы предприняли упрощенные расчеты теплообмена применительно к чистой воде. Это допущение в данном случае правомерно, т. к. температурная зависимость давления паров для слабokonцентрированных растворов NaOH, LiF и т. п. близка к таковой для чистой воды. Существуют, однако, принципиальные трудности экспериментального изучения тепло- и особенно массообмена в выбранном типе кристаллизатора. Они заключаются в том, что, во-первых, в течение всего цикла кристаллизации аппарат должен быть герметичен и, во-вторых, в возможности выбора различных вариаций его внутренней конструкции ( $h/H$  и  $d/D$ ). Поэтому поставленная задача решалась, главным образом, путем математического моделирования процесса. Но вместе с этим, массовый поток представлялось целесообразным определять экспериментально для оценки расчетных данных.

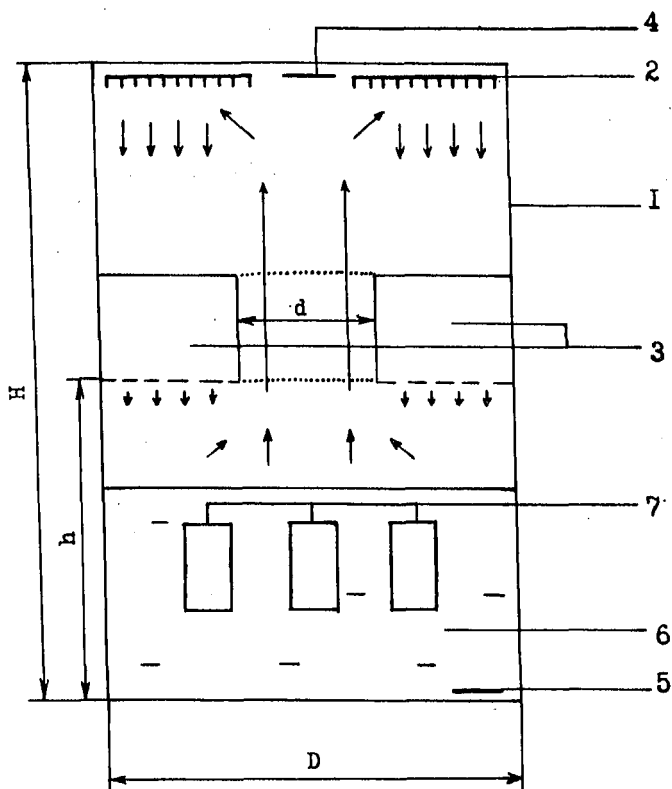


Рис. 2. Принципиальная схема кристаллизатора рециркуляционного типа:

1 — корпус кристаллизатора; 2 — холодильник; 3 — шихтовая камера; 4, 5 — контролируемые термометры; 6 — исходный раствор; 7 — заправки;  $\rightarrow$  — направление массопереноса (жидкость — пар — жидкость).

## Расчет параметров теплообмена

Очевидно, что теплоперенос в кристаллизаторе между горячей (160°C) нижней зоной и крышкой-конденсатором (100°C) осуществляется: 1) свободной конвекцией пара; 2) конденсацией конвектирующего пара из смеси; 3) лучистой радиацией. Отвод тепла от конденсатора осуществляется протоком воды, подвод тепла к зоне кристаллизации — электронагревателем.

В стационарных условиях процесс характеризуется постоянными значениями температур в различных точках по высоте аппарата и постоянством циркуляции воды в тепловом контуре. В связи с тем, что внутри аппарата теплообмен обусловлен несколькими процессами, целесообразно рассмотреть количественный вклад каждого из них в общий процесс.

**Свободная конвекция.** Расчет ведется по [19] при допущении, что конвекция осуществляется в прослойках (для конструкции экспериментального кристаллизатора, см. рис. 2).

Эквивалентный коэффициент теплопроводности прослойки, при неучете теплоотдачи излучением от одной стенки к другой, определяется по формуле:  $\alpha_{\text{конв}} = \varepsilon \cdot \alpha_K$ , где  $\varepsilon$  — коэффициент конвекции,  $\alpha_{\text{конв}}$  — коэффициент конвективной интенсификации теплообмена и  $\alpha_K$  — коэффициент молекулярного теплопереноса.

Согласно [20], могут быть приняты следующие расчетные формулы для вычисления коэффициента конвекции  $\varepsilon$ :

$$\varepsilon = 0.062 \cdot (3 \cdot Ra)^{1/3} \quad (1)$$

для ламинарной области  $10^7 > Ra > 10^4$ ,

$$\varepsilon = 0.22 \cdot (3 \cdot Ra)^{1/4} \quad (2)$$

для турбулентной области  $10^{10} > Ra > 10^7$ , где  $Ra$  — критерий Релея, равный:  $Ra = Gr \cdot Pr$ . Соответственно:  $Gr$  — критерий Грасгофа и  $Pr$  — критерий Прандтля, определяемые как:

$$Gr = \frac{g\beta_T\delta^3}{\nu^2}, \quad Pr = \frac{\nu}{a}$$

Подставляя:  $g = 9.8 \text{ м/с}^2$  — ускорение свободного падения,  $\beta_T = 1/273 \text{ град}^{-1}$  — коэффициент объемного расширения,  $\delta = 0.15 \text{ м}$  — расстояние между горячей и холодной поверхностями,  $\Delta t = 60^\circ\text{С}$  — температурный перепад,  $\nu = 25 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$  — коэффициент кинематической вязкости для пара воды,  $a = 10 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$  — коэффициент температуропроводности воды, получим  $Ra = 5 \cdot 10^6$ , т. е. тепломассообмен попадает в ламинарную область. Расчет по (1) дает  $\varepsilon = 15$ .

Согласно теории тепломассообмена величина эффективного коэффициента конвективной теплоотдачи равна:

$$\alpha_{\text{конв}} = \varepsilon \cdot \alpha_K = \varepsilon \cdot \left( \frac{\lambda}{\sigma} \right),$$

где  $\lambda = 6.6 \cdot 10^{-6} \text{ ккал}/(\text{м} \cdot \text{с} \cdot ^\circ\text{С})$  — коэффициент теплопроводности. Тогда:

$$\alpha_{\text{конв}} = 6.6 \cdot 10^{-4} \text{ ккал}/(\text{м} \cdot \text{с} \cdot ^\circ\text{С})$$

Рассчитаем величину коэффициента конвективного массообмена пара, т. к. эта величина потребуется в дальнейшем для оценки вклада конденсации в теплообмен.

Тепломассообмен может быть охарактеризован критериями Нуссельта  $Nu$  (теплообмен) и Шервуда  $Sh$  (массообмен), которые описываются уравнениями:

$$Nu = \frac{\alpha\delta}{\lambda} = Sh = \frac{\beta\delta}{D},$$

где  $\beta$  (м/с) — коэффициент массообмена, а  $D$  ( $\text{м}^2/\text{с}$ ) — коэффициент молекулярной диффузии паров воды в воздухе. Откуда, используя  $Nu = \varepsilon = 15$  и подставляя:

$$t_{\text{сред}} = \frac{160 + 100}{2} = 130 \text{ } (^\circ\text{С}) \text{ и}$$

$$D_{\text{H}_2\text{O}} (130^\circ\text{С}) = a_{\text{H}_2\text{O}} (130^\circ\text{С}) = 22 \cdot 10^{-6} \text{ (м}^2/\text{с)},$$

получим:

$$\beta = \varepsilon \cdot D_{\text{H}_2\text{O}}(130^\circ\text{C}) / 0.15 = \frac{15 \cdot (22 \cdot 10^{-6})}{0.15} = 2.2 \cdot 10^{-3} \text{ (м/с)}.$$

По величине  $\beta$  можно рассчитать: а) массовый поток  $m_n$  конденсирующегося пара, б) тепловой поток  $q_{\text{конд}}$  (и эффективное значение  $\alpha_{\text{конд}}$ ), обусловленный массопереносом, сопровождающимся конденсацией:

$$m_n = \beta \cdot (C_{\text{п}}(160^\circ\text{C}) - C_{\text{п}}(100^\circ\text{C})), \quad (5)$$

где  $C_{\text{п}}(160^\circ\text{C})$  и  $C_{\text{п}}(100^\circ\text{C})$  — концентрации насыщенного водяного пара ( $P_{\text{нп}}$ ) вблизи поверхности кристаллизатора и конденсатора. По [19]  $C_{\text{п}}(160^\circ\text{C}) = 3.33 \text{ кг/м}^3$ ,  $C_{\text{п}}(100^\circ\text{C}) = 0.597 \text{ кг/м}^3$ . Откуда:

$$m_n = 2.2 \cdot 10^{-3} \cdot (3.33 - 0.597) = 6 \cdot 10^{-3} \text{ (кг/(м}^2 \cdot \text{с))}$$

**Конденсация конвектирующего пара.** Тепловой поток  $q_{\text{конд}}$  и эффективный коэффициент теплообмена  $\alpha_{\text{конд}}$  будут равны:

$$q_{\text{конд}} = m \cdot r,$$

где  $r = 540 \text{ ккал/кг}$  — скрытая теплота конденсации. Получим:

$$q_{\text{конд}} = 3.24 \text{ ккал/(м}^2 \cdot \text{с)},$$

$$\alpha_{\text{конд}} = \frac{m_n r}{\Delta t} = \frac{q_{\text{конд}}}{\Delta t} = 5.4 \text{ ккал/(м}^2 \cdot \text{с)}.$$

$\alpha_{\text{конд}}$  больше  $\alpha_{\text{конв}}$  почти в 80 раз, следовательно, перенос тепла осуществляется, в основном, паром, а теплообмен происходит за счет его конденсации.

**Лучистая радиация.** Оценим, в заключение, лучистую составляющую, а также сопротивление теплопередаче, обусловленное жидкой пленкой (конденсатом), присутствующей на поверхности конденсатора:

$$\alpha_{\text{луч}} = \frac{q_{\text{луч}}}{\Delta t \cdot 3600} = \varepsilon \tau \cdot 4.9 \cdot \frac{\left(\frac{T_{\text{кр}} \cdot K}{100}\right)^4 - \left(\frac{T_{\text{конд}} \cdot K}{100}\right)^4}{3.6 \cdot 10^3 \cdot (T_{\text{кр}} - T_{\text{конд}})}, \quad (6)$$

где  $E_r$  — степень черноты излучающей поверхности

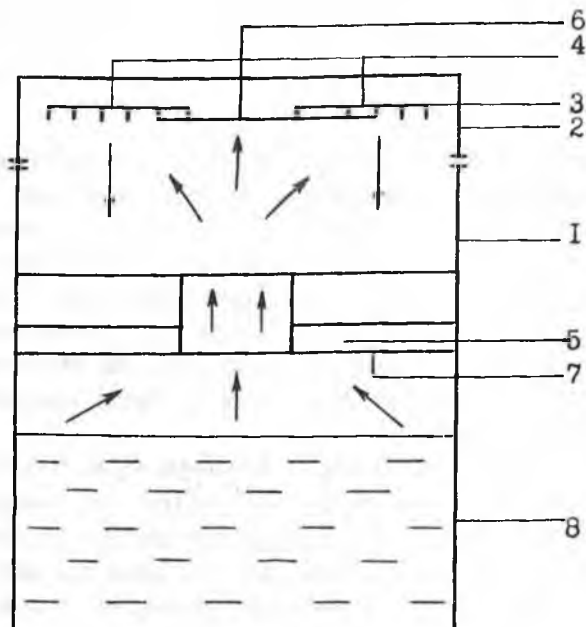
$$\alpha_{\text{луч}} = E_r \cdot 0.002 \text{ (ккал/(м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{°C))}$$

Очевидно, что даже при достаточно больших величинах  $E_r$  (0.5—0.8) лучистый компонент не будет превышать 15—25 % от величины, обусловленной конденсацией и конвекцией. На деле наличие экранов (корзина с шихтой и др.), а также низкие величины степени черноты жидкой пленки, обусловят еще меньший вклад радиации в общий тепловой поток.

### **Экспериментальное определение массового потока пара в кристаллизаторе рециркуляционного типа**

Для оценки расчетных значений параметров теплообмена (коэффициентов эффективного теплообмена и массообмена, величины массового потока воды и др.) и использования их для характеристики реального кристаллизатора нами были проведены опыты по определению массового потока конденсирующегося пара для случая, описанного в предыдущем разделе.

Эксперименты осуществляли в лабораторном кристаллизаторе с рабочим объемом  $1.96 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$  (рис. 3), представляющим собой сборную конструкцию, состоящую из двух частей: кристаллизационной камеры (1) и крышки (2), герметично соединяющихся с помощью фланцевого соединения. Общая высота кристаллизатора в сборке 0.25 м, диаметр 0.10 м. В крышку кристаллизатора вмонтирован водяной конденсатор (холодильник) (3) с оливками (4). На высоте 0.15 м от дна кристаллизатора расположена корзина с глубоким дном (5), имеющая центральное отверстие для выхода пара. В процессе опытов использовали корзины с диаметром отверстия 0.026, 0.036, 0.046 м. Перегородка (корзина) выполняет функцию пробоотборника. Кристаллизатор до уровня 0.01 м заливали водой, герметично закрывали и устанавливали в электропечь. Температуру дна поддерживали постоянной и равной  $160 \pm 1^\circ\text{C}$ . Температура верхней крышки с помощью конденсатора поддерживалась равной



**Рис. 3.** Схема рециркуляционного кристаллизатора, используемого для экспериментального определения массового потока пара:

1 — корпус кристаллизатора; 2 — крышка; 3 — холодильник с устройством для стока конденсата; 4 — оливки для подачи холодной воды; 5 — пробоотборник; 6, 7, 8 — контролирующиетермопары; → — направление потока пара и конденсата.

$100 \pm 1^\circ\text{C}$ . Замеры температуры осуществляли с помощью термомпар.

В результате непрерывного процесса испарения воды в горячей зоне и конденсации пара на холодильнике часть конденсата попадала в пробоотборник. Через определенные промежутки времени конденсат сливали и измеряли его объем. Продолжительность опытов составила 15, 30, 45 и 60 минут.

Площадь пробоотборника была равна  $1.4 \cdot 10^{-3}$ ,  $2.1 \cdot 10^{-3}$ ,  $3.0 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$ .

Результаты опытов приведены в табл. 3 и, как видно, находятся в удовлетворительном соответствии с расчетными данными, приведенными в предыдущем разделе.

**Таблица 3**

Экспериментальное определение массового потока ( $m_n$ ) в лабораторном кристаллизаторе при различном диаметре ( $d$ ) отверстия в шихтовой корзине.

Температура горячей зоны  $160^\circ\text{C}$ , температура холодной зоны  $100^\circ\text{C}$ ,  
 $t$  — длительность опыта,  $V$  — объем воды в пробоотборнике

№	t, мин.	$d = 0.026 \text{ м}$		$d = 0.036 \text{ м}$		$d = 0.046 \text{ м}$	
		V, мл	$m_n, \times 10^{-3} \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$	V, мл	$m_n, \times 10^{-3} \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$	V, мл	$m_n, \times 10^{-3} \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$
1	15	30	11.2	27	15.0	20	16.0
2	15	24	8.7	24	13.3	23	18.3
3	15	26	10.0	30	16.7	25	20.0
4	30	46	8.7	47	13.1	42	17.0
5	30	46	8.7	51	14.2	40	16.0
6	30	50	9.5	48	13.3	39	15.7
7	45	72	9.3	75	13.9	60	15.3
8	45	76	9.5	75	13.9	65	17.2
9	45	73	9.3	77	14.3	63	16.7
10	60	102	9.7	108	15.0	85	16.6
11	60	104	9.8	105	14.6	88	17.5
12	60	94	9.1	99	13.8	91	18.0

## Выращивание монокристаллов $\alpha$ -GeO<sub>2</sub>

Выращивание монокристаллов  $\alpha$ -GeO<sub>2</sub> осуществляли в стальном кристаллизаторе емкостью около двух литров. В нижнюю часть кристаллизатора заливали раствор таким образом, чтобы поверхность жидкости не касалась расположенной над ней шихтовой камеры. В растворе размещали пластинки из монокристаллического синтетического кварца различной кристаллографической ориентировки, размером 70×20×2 мм. Шихтовую камеру, имеющую центральное отверстие для прохождения пара и перфорированное дно для стока конденсата, загружали порошком  $\alpha$ -GeO<sub>2</sub>. При выращивании кристаллов  $\alpha$ -GeO<sub>2</sub>, допированных кремнием, на дно кристаллизатора помещали обломки кварцевого стекла или порошок аморфного кремнезема. Над шихтовой камерой устанавливали холодильник с направляющими ребрами для стока конденсата в шихту. Нагрев нижней и верхней частей кристаллизатора вели отдельно с одновременным подключением охлаждающей системы. Заданные температуры поддерживали в автоматическом режиме с помощью терморегуляторов ТУР 01-74 (0-1200°C/NiCr-Ni) и постоянно контролировали на ленте шестиканального самописца КСП-4.

В качестве растворителей использовали чистую воду и водные растворы NaOH, NH<sub>4</sub>F, LiCl, Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> и других минерализаторов. Температура в зоне роста кристаллов в различных опытах составляла от 120 до 170°C, а в зоне растворения шихты — от 70 до 120°C.

Выращенные кристаллы  $\alpha$ -GeO<sub>2</sub> изучали с использованием бинокулярного микроскопа МБС-9 и поляризационного микроскопа AMPLIVAL pol. d. Состав кристаллов определяли на микрозонде Camebax MBX с энергодисперсионным спектрометром Link 860/500 и на энергодисперсионном рентгено-флуоресцентном спектрометре Tracor X-ray Scetrace 5000. Рентгеновские исследования провели на установке ДРОН УМ-1, спектроскопические — на приборе Perkin Elmer 983. Дифференциально-термический анализ

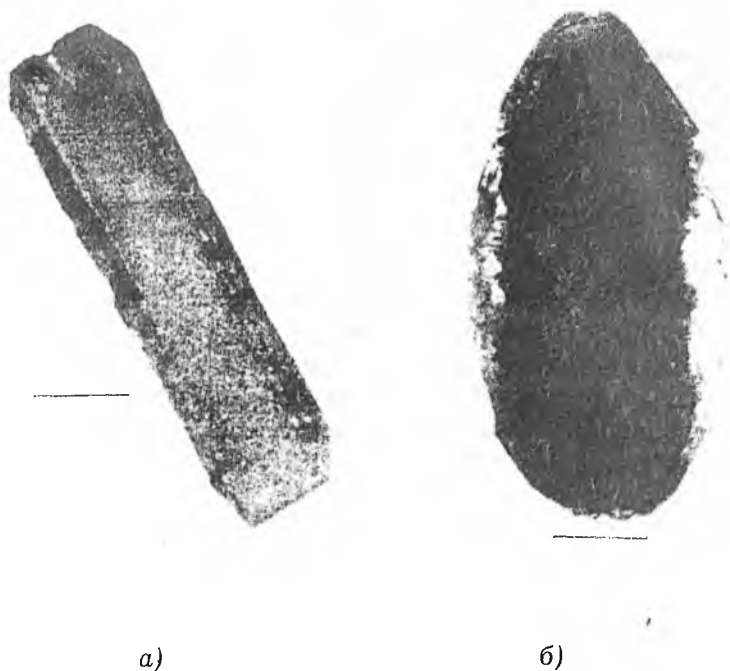


Рис. 4. Типичные кристаллы  $\alpha$ - $\text{GeO}_2$ , выращенные на кварцевых затравках, параллельных грани  $\{0001\}$  (а) и грани  $\{1121\}$  (б) во фторидном растворе. Масштаб: длина черты 15 мм.

(ДТА) выполнили на приборе TAG 24S16 фирмы "SETARAM". Микротвердость определяли с помощью прибора ПМТ-3, а оптические константы — иммерсионным методом.

В общей сложности проведено более 40 опытов продолжительностью от 10 до 90 суток и выращено 125 кристаллов  $\alpha$ - $\text{GeO}_2$  с максимальной толщиной нароста 10—12 мм на одну сторону от затравки (рис. 4). Ни в одном из опытов шихтовой  $\alpha$ - $\text{GeO}_2$  не претерпел трансформацию в труднорастворимую тетрагональную модификацию. Максимальные

скорости роста кристаллов (до 0.2 мм/сут) отмечаются на базисных затравках при использовании в качестве растворителя водных растворов гидроксида натрия и фторида аммония, а минимальные ( $n \cdot 10^{-3}$  мм/сут) — на затравочных пластинах, параллельных грани гексагональной призмы  $\{10\bar{1}0\}$  при выращивании кристаллов в чистой воде. Скорости роста кристаллов  $\alpha$ -GeO<sub>2</sub> на затравках одной ориентации в растворах хлорида лития ниже, чем в растворах гидроксида натрия и фторида аммония, но выше, чем в чистой воде. При концентрации гидроксида натрия более 1 мас. % и фторида аммония более 3 мас. %, помимо кристаллов  $\alpha$ -GeO<sub>2</sub>, на дне и стенках кристаллизатора выпадают, соответственно, германаты натрия и германаты аммония, подтвержденные рентгенофазовым и микросондовым анализами. В целом скорости роста кристаллов (V) на затравках различной кристаллографической ориентации отвечают соотношению:

$$V_{\{0001\}} > V_{\{11\bar{2}1\}} > V_{\{11\bar{2}0\}} > V_{\{11\bar{2}0\}} \approx V_{\{11\bar{2}1\}} > V_{\{01\bar{1}1\}} \approx V_{\{10\bar{1}1\}} > V_{\{1010\}},$$

где подстрочными индексами обозначены соответствующие грани.

Морфология выращенных кристаллов определяется кристаллографической ориентировкой затравочных пластин, их формой и соотношением скоростей роста различных граней. Затравки, параллельные грани пинакоида  $\{0001\}$ , обрастают  $\alpha$ -GeO<sub>2</sub> с формированием рельефа, сложенного совокупностью мелких (от десятых долей до первых миллиметров) тесно примыкающих друг к другу пирамидок, близких индексам тригональных дипирамид  $\{11\bar{2}1\}$ ,  $\{11\bar{2}2\}$ ,  $\{11\bar{2}3\}$  (рис. 5) или положительного  $\{01\bar{1}1\}$  и отрицательного ромбоздров  $\{01\bar{1}1\}$  (рис. 6). Наросший слой кристаллов, выращенных на затравках, параллельных граням пинакоида  $\{0001\}$  и тригональной дипирамиды  $\{11\bar{2}1\}$  при относительно невысокой (< 10°C) разнице температур в зонах растворения шихты и роста кристаллов, сохраняет однородность (рис. 7). Однако по мере увеличения пересыщения элементы рельефа начинают укрупняться и наросший слой преобра-

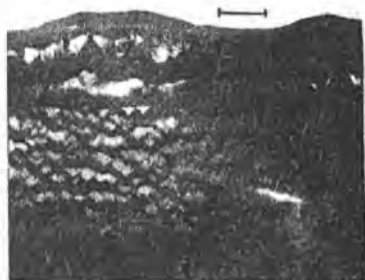


Рис. 5. Деталь рельефа базисной поверхности кристалла  $\alpha$ - $\text{GeO}_2$ , сложенной совокупностью мелких тригональных пирамидок.  $\{11\bar{2}1\}$ . Масштаб: длина черты 3 мм.

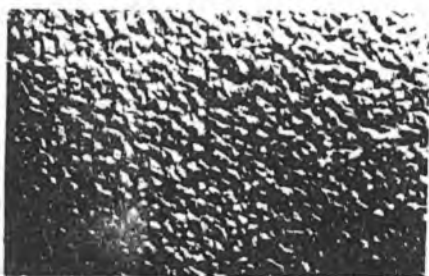


Рис. 6. Вырожденный рельеф поверхности кристалла  $\alpha$ - $\text{GeO}_2$  (срез  $ZY$ ), сложенный совокупностью пирамидок, образованных ромбоэдрическими гранями.

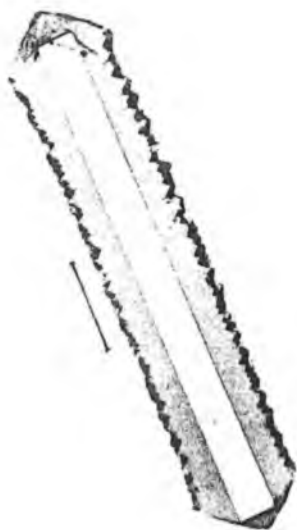


Рис. 7. Пластика кристалла  $\alpha$ - $\text{GeO}_2$ , выращенного во фторидных растворах на кварцевой затравке, параллельной грани  $\{0001\}$ . Срез  $ZY$ . Масштаб: длина черты 4 мм.

зуются в гребенчатый агрегат с хорошо проявленным геометрическим отбором слагающих его ромбоэдрических индивидов. В нарощенном слое таких кристаллов нередко присутствуют игольчатые и щелевидные газово-жидкие включения и незаращенные каверны.

Кристаллы, выращенные на затравках параллельных граням  $\{11\bar{2}0\}$  и



Рис. 8. Ярковыраженный полярный рост кристалла  $\alpha\text{-GeO}_2$  на кварцевой затравке, параллельной грани  $\{11\bar{2}0\}$ . Срез ZY. Масштаб: длина черты 4 мм.

$\{11\bar{2}1\}$ , обнаруживают полярный рост, проявляющийся в заметном (в 2—3 и более раз) превышении скоростей роста в направлениях  $[11\bar{2}0]$  и  $[11\bar{2}1]$  по сравнению с направлениями  $[11\bar{2}0]$  и  $[11\bar{2}1]$  (рис. 8). Они также сложены совокупностью регенерационных пирамид роста, близких по ориентировке основным ромбоэдрам и тригональным дипирамидам.

Рост кристаллов  $\alpha\text{-GeO}_2$  на затравках, параллельных граням  $\{01\bar{1}1\}$ ,  $\{01\bar{1}1\}$  и  $\{10\bar{1}0\}$ , происходит с образованием относительно гладких поверхностей роста. Ромбоэдрические грани покрываются вицинальными холмиками роста, часто имеющими спиральное строение, или последовательными слоями роста с плавными границами. Рельеф граней призмы  $\{10\bar{1}0\}$  представлен комбинацией слоев роста и плоских асимметричных вициналей. Подобные кристаллы сложены более однородными слоями роста, чем кристаллы, выращенные на срезах, параллельных граням  $\{0001\}$ ,  $\{11\bar{2}0\}$  и  $\{11\bar{2}1\}$ . Однако, они подвержены тонкой трещиноватости (рис. 9).

Одновременно с ростом кристаллов на затравках в зоне контакта поверхности раствора со стенкой кристаллизатора формируются друзовидные агрегаты мелких (до 3—4 мм) короткопризматических, часто пустотелых (“футлярных”) кристаллов  $\alpha\text{-GeO}_2$  с асимметричным развитием ромбоэдров (рис. 10). Кроме того, непосредственно на поверхности раствора образуются скелетные кристаллы  $\alpha\text{-GeO}_2$  уплощенной формы. Зарождение их происходит во-

круг фторопластовых нитей, на которых крепятся затравочные пластины.

Кремнийсодержащие кристаллы  $\alpha$ - $\text{GeO}_2$  удалось вырастить только при введении в систему кремнезема в виде кварцевого стекла, поскольку порошок аморфного кремнезема осаждался на растущие грани и блокировал их рост. Растворимость кварцевого стекла при температуре опытов в воде и выбранных растворах составляла порядка 0.4—0.5 г/л [21], а  $\alpha$ - $\text{GeO}$  — в 3—5 раз выше [10]. Кварц в качестве добавки не использовали, поскольку растворимость его в тех же условиях ничтожно мала.

Содержание кремнезема в выращенных кристаллах варьировало от 0.74 до 7.5 мас. %. На их внешнюю морфологию и кинетику роста граней вхождение кремния практически не влияет. Распределение кремния имеет неравномерный характер, что обусловлено, в основном, зонально-секториальным строением кристаллов и присутствием в них неструктурной примеси, главным образом, маточного раствора, который фиксируется по характерным ИК-спектрам поглощения в области  $3000\text{—}3700\text{ см}^{-1}$  [22]. Тем не менее, замечено, что почти во всех случаях содержание кремния уменьшается в направлении от затравки к периферии кристалла.

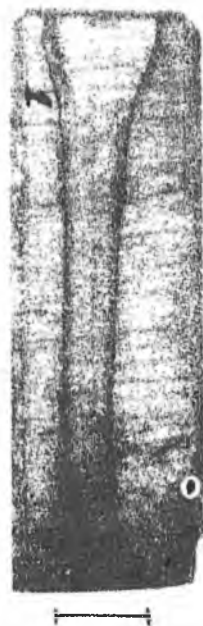


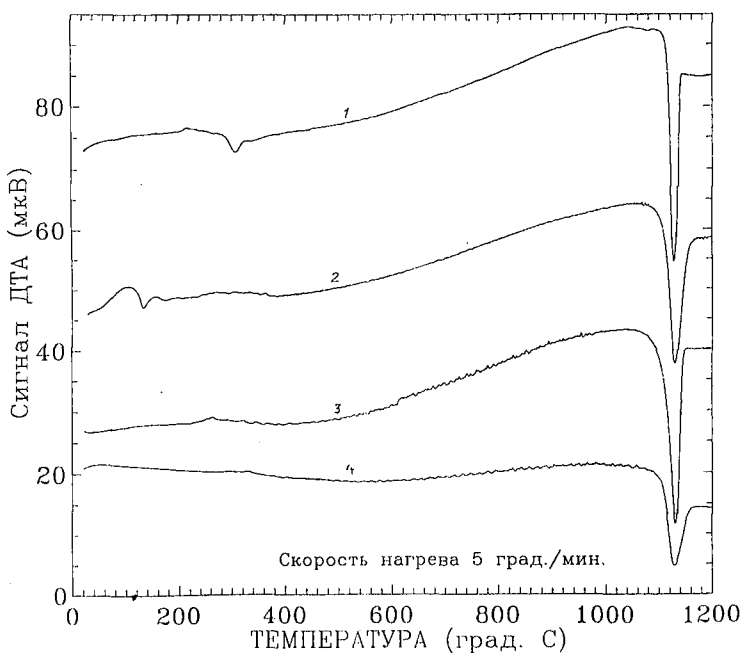
Рис. 9. Кристалл  $\alpha$ - $\text{GeO}_2$ , выращенный на кварцевой затравке, параллельной грани {1010}. Наросший слой поражен тонкой трещиноватостью. Масштаб: длина черты 10 мм.



Рис. 10. Футлярные кристаллы  $\alpha$ - $\text{GeO}_2$  спонтанного зарождения. Масштаб: длина черты 4 мкм.

При этом в одном и том же кристалле максимум содержания кремния (до 6.2 мас. %) связан с секторами роста ромбоэдров  $\{10\bar{1}1\}$  и  $\{01\bar{1}1\}$  и призмы  $\{10\bar{1}0\}$ . Меньшие концентрации его (до 5.6 мас. %) обнаруживаются в секторах роста тригональной дипирамиды  $\{11\bar{2}1\}$  и минимальные (до 3.8 масс. %) — в секторах роста тригональной призмы  $\{11\bar{2}0\}$  и пинакоида  $\{0001\}$ . Влияние скоростей роста на захват примеси кремния установить не удалось, поскольку разброс их в различных опытах был небольшим.

Дифрактометрические исследования кристаллов беспримесного и кремнийсодержащего  $\alpha$ - $\text{GeO}_2$  с расчетом параметров элементарных ячеек (программа KRIST.EXE) свидетельствуют о закономерном уменьшении их по мере увели-



**Рис. 11.** ДТА — кривые для исходного (шихтового) диоксида германия со структурой кварца (1) и выращенных на его основе кристаллов  $\alpha$ -GeO<sub>2</sub>: беспримесный (2) и кремнийсодержащие (3, 4).

чения содержания в кристаллах кремния. Эта зависимость имеет линейный характер и указывает на вероятность существования, с учетом ранее опубликованных данных [9, 23, 24], непрерывного ряда твердых растворов в системе  $\alpha$ -GeO<sub>2</sub>— $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>.

Вхождение кремния в структуру  $\alpha$ -GeO<sub>2</sub> заметно влияет на характер его фазовых превращений, фиксируемых при дифференциально-термическом анализе. В беспримесном шихтовом  $\alpha$ -GeO<sub>2</sub> наблюдаются три (при 192, 1035 и 1150°C) обычных перехода, которые связаны, соответственно, с трансформацией метастабильной гексагональной модификации в тетрагональную, тетрагональной в стабильную гексагональную и последующим плавлением (рис. 11). В

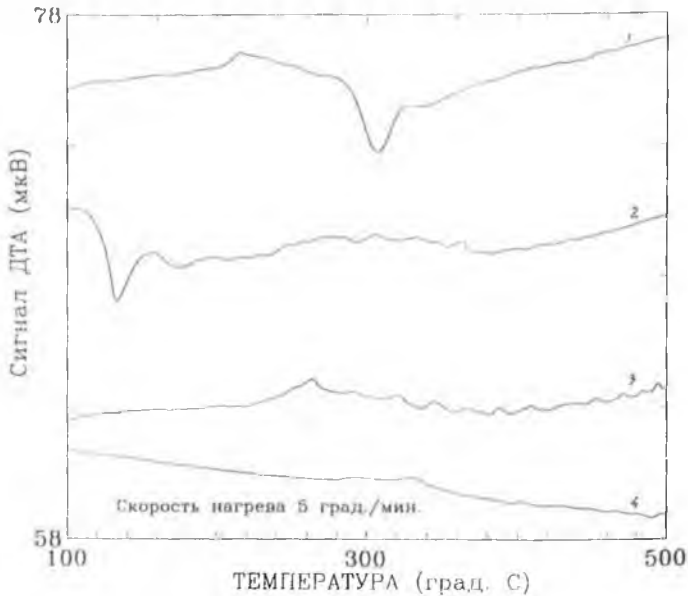


Рис. 12. Часть кривой ДТА для области трансформации метастабильной (кварцеподобной) фазы диоксида германия в стабильную (рутиловую): 1 — исходный диоксид германия; выращенные кристаллы  $\alpha$ - $\text{GeO}_2$ : беспримесный (2) и допированные примесью кремния (3, 4).

$\alpha$ - $\text{GeO}_2$ , содержащем кремний (первые мас. %), температура перехода метастабильной гексагональной модификации в тетрагональную повышается на 100—150°C (рис. 12). При этом фиксируется четкое структурирование кривой этого теплового эффекта на несколько пиков, соответствующих количеству зон в кристалле с различным содержанием кремния. Температура перехода тетрагональной модификации  $\text{GeO}_2$  в стабильную гексагональную также повышается, но точно установить ее невозможно из-за сглаживания кривой эндозффекта в связи с наложением на нее теплового эффекта, обусловленного плавлением твердой фазы.

В ИК-спектрах беспримесных и допированных кремнием кристаллов  $\alpha\text{-GeO}_2$  в области  $3800\text{--}2900\text{ см}^{-1}$  фиксируется диффузная полоса поглощения со слаборасщепленным максимумом вблизи  $3445\text{ см}^{-1}$ , указывающая на присутствие в кристалле молекулярной воды (рис. 13). В то же время, в области  $1200\text{--}100\text{ см}^{-1}$ , помимо обычных для беспримесного  $\alpha\text{-GeO}_2$  полос поглощения в ИК-спектрах кремнийсодержащих кристаллов, появляются дополнительные полосы с максимумами вблизи  $1040, 915, 665, 400$  и  $380\text{ см}^{-1}$  (рис. 14). Первые четыре полосы, занимающие промежуточное положение между частотами колебаний беспримесного и допированного кремнием  $\alpha\text{-GeO}_2$ , по-видимому, отвечают колебаниям мостиков  $\text{Si-O-Ge}$ , а полоса вблизи  $380\text{ см}^{-1}$  обусловлена колебаниями пары  $\text{Si-Ge}$  [22].

Беспримесный монокристаллический  $\alpha\text{-GeO}_2$  характеризуется показателями преломления  $n_e = 1.70$  и  $n_o = 1.73$ . Влияние присутствия примеси кремния до первых массовых процентов на значения показателей преломления во втором знаке после запятой еще не сказывается, а более точные определения ограничены возможностями выбранного метода.

Микротвердость беспримесных кристаллов  $\alpha\text{-GeO}_2$  изменяется в пределах от  $685$  до  $810\text{ кг/мм}^2$ . Наибольшими

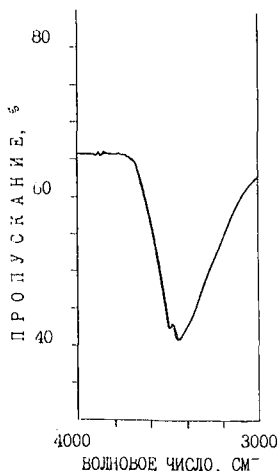


Рис. 13. Типичные ИК-спектры поглощения кристалла  $\alpha\text{-GeO}_2$  в области  $3000\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ .

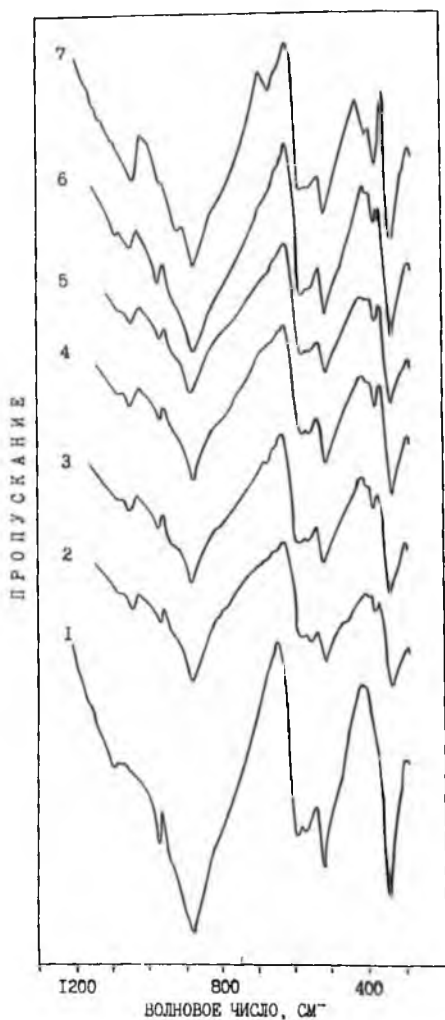


Рис. 14. ИК-спектры поглощения кристаллов  $\alpha$ - $\text{GeO}_2$ , беспримесного (1) и допированного примесью кремния: 2 — сектор  $\langle 11\bar{2}1 \rangle$ ; 3 — сектор  $\langle 0001 \rangle$ ; 4 — сектор  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ ; 5 — сектор  $\langle 01\bar{1}1 \rangle$ ; 6 — сектор  $\langle 10\bar{1}1 \rangle$  и 7 — кристалл спонтанного зарождения.

значениями микротвердости характеризуются гладкорастущие грани {1010}, {1011} и {0111}, а наименьшими — грани {1000}, {1120} и {1121}, с регенерационным характером роста. Незначительное (на 60—100 кг/мм<sup>2</sup>) увеличение микротвердости отмечается у кристаллов  $\alpha$ -GeO<sub>2</sub>, допированных кремнием.

### Заключение

Таким образом, проведенные исследования позволили впервые разработать методику воспроизводимого и непрерывного во времени роста монокристаллов  $\alpha$ -GeO<sub>2</sub>, в том числе допированных кремнием (содержание SiO<sub>2</sub> до 7.5 мас. %). Наиболее совершенные кристаллы представляется возможным выращивать в метастабильной области существования  $\alpha$ -GeO<sub>2</sub> из рециркуляционных слабощелочных и нейтральных фторидных и хлоридных растворов при температурах 90—130°C и давлении насыщенного пара на кварцевых затравках ориентаций {0001}, {11 $\bar{2}$ 0} и {11 $\bar{2}$ 1}. Введение примеси кремния в структуру  $\alpha$ -GeO<sub>2</sub> заметно расширяет температурную область его устойчивости. Размеры и совершенство выращенных кристаллов позволят в ближайшее время определить их пьезоэлектрические и другие полезные свойства и решить перспективы использования в науке и технике.

### Список литературы

1. Микельская Е. К. К вопросу о пьезоэлектричестве минералов // Труды ВНИИСИМС. Т. XII. Александров, 1970. С. 28—44.
2. Laibengauer A. W., Morton D. S. O. // Amer. Chem. Soc. 1932. V. 54. P. 2303.
3. Шигина Л. Н., Литвинова И. Ю., Андреева В. М. // Изв. АН СССР. Неорган. минералы. 1966. 2. С. 1229.
4. Винчел А. Н., Винчел Г. Оптические свойства искусственных минералов. М: Мир, 1967. С. 85.
5. Glinneman O., King H. E., Schulz H., et al. Crystal structures of the low-temperature quartz-type phases of SiO<sub>2</sub> and GeO<sub>2</sub> at elevated pressure // Zeitschrift fur Kristallographie. 1992. 198. P. 177—212.
6. Назаренко В. А. Аналитическая химия германия. М: Наука, 1973.
7. Miller W. S., Dacheille F., Shafer E. C., Rustum R. // Amer. Mineral. 1963. V. 48. № 9—10. P. 1024.
8. Балицкий В. С. Экспериментальное изучение процессов хрусталеобразования, М.: Недра, 1987.

9. Балицкий В. С., Сорокина С. Л., Чичагов А. В., Бондаренко Г. В. Синтез и основные физико-химические характеристики германий содержащего кварца // Докл. АН СССР. 1990. Т. 314. № 16. С. 1480.
10. Косова Т. Б., Демьянец Л. Н. Гидротермальная химия и рост гексагонального диоксида германия. // Сб. Рост кристаллов. М.: Наука, 1988. Т. 19. С. 73—87.
11. Brauer G., Muller H. // Z. anorg. allg. Chem. 1956. 287. P. 71.
12. Pugh W. O. // Chem. Soc. 1929. P. 1537.
13. Лях О. Д., Щека И. А., Перфильев А. И. // Доповиди АН УССР. 1966. № 12. 1603.
14. Лях О. Д., Щека И. А., Перфильев А. И. // Ж. неорг. химии. 1969. 14. 807.
15. Roy H., Theokritoff S. // J. Crystal Growth. 1972. V. 12. 1. P. 69—72.
16. Балицкий В. С., Махина И. Б. Способ выращивания монокристаллов германия гексагональной модификации. Авт. свидетельство № 461551. 1974.
17. Demianets L. N. Hydrothermal synthesis of new compounds // Cryst. Growth and Character. 1990. V. 21. P. 299—355.
18. Балицкий Д. В. Эпитаксиальное выращивание монокристаллов —  $\text{GeO}_2$  на кварцевых подложках из рециркуляционных гидротермальных растворов // ДАН (в печати).
19. Кутателадзе С. С., Борищанский В. М. Справочник по теплопередаче. М.: Гос. энергетическое издательство, 1958.
20. Боярищев Д. М. Теплопередача через жидкостные и газовые прослойки // ЖТФ. В. 9. 1950.
21. Айлер Р. К. Коллоидная химия кремнезема и силикатов. М.: Госиздат литературы по строительству, 1959.
22. Лазарев А. Н., Миргородский А. П., Игнатьев И. С. Колебательные спектры сложных окислов. Л.: Наука, 1975. С. 175—178.
23. Пуцаровский Д. Ю., Вяткин С. В., Ямнова Н. А., Сорокина С. Л. Сравнительная кристаллохимия Ge-содержащего синтетического кварца // Кристаллохимия. 1990. Т. 35. Вып. 5. С. 1172.
24. Дэна Дж., Дэна Э. С., Фрондель К. Система минералогии, т. 3. Минералы кремнезема. М.: Мир, 1966.

# ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛОВ БЕРЛИНИТА, ВЫРАЩЕННЫХ В СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ

В. И. Лютин, А. И. Мотчаный

В последние годы монокристаллы берлинита неизменно привлекают к себе внимание исследователей. Близость кристаллической структуры и физических свойств  $\alpha$ -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).

Нами изучены некоторые особенности гидротермального роста 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 данной температурной области берлинит имеет обратную растворимость, выращивание проводили с обратной схемой 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, которые помещали в электрические печи сопротивления. Температура в зонах роста и растворения контролировалась хромель-копелевыми термопарами с точностью  $\pm 3^\circ\text{C}$ . Затравками служили пластины, ориентированные перпендикулярно и параллельно оси  $z$ . Для предотвращения растворения затравочных пластин в процессе

ввода в режим роста раствор предварительно насыщали реактивом  $\text{AlPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и максимально быстро разогревали печь.

В этих условиях были выращены монокристаллы берлинита псевдопирамидального габитуса с усеченными вершинами, образованными 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  $(10\bar{1}0)$  и тригональной  $(11\bar{2}0)$  призмами. Площадь гексагональной призмы, как правило, невелика. Часто на кристаллах  $\text{AlPO}_4$ , выращенных на базисных затравках, присутствуют только грани пинакоида и ромбоэдров, как медленно растущих граней. Морфологическими исследованиями монокристаллов берлинита 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  $\text{H}_2\text{SO}_4$  6 М 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.

Изучая зависимости скоростей роста  $V_x$  и  $V_z$  от температуры кристаллизации при концентрации растворителя 6 М, установили, что до температуры  $195—200^\circ\text{C}$   $V_x < V_z$ , а затем заметнее растет скорость роста грани  $(11\bar{2}0)$  (см. рисунок).

Основным отличием кристаллов берлинита, выращенных в растворах  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , по сравнению с кристаллами, полученными в растворах  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , является качество выросшего слоя в пирамиде роста X. Если при выращивании в  $\text{H}_3\text{PO}_4$  в результате естественного травления при выводе автоклавов из режима вся поверхность становилась одинаково матовой, то в  $\text{H}_2\text{SO}_4$  поверхность пинакоида, образованная за счет быстро растущей X-грани, после окончания опыта оставалась гладкой, блестящей и оптически прозрачной, а образованная пирамидой роста базиса изменялась от полупрозрачной (почти "молочной") до прозрачной при изменении

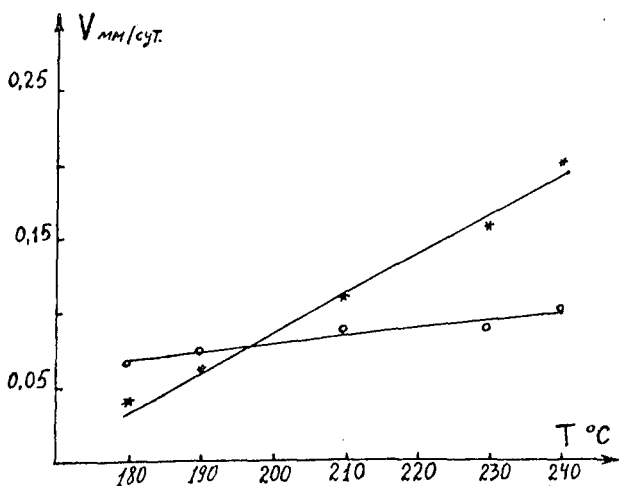


Рис. Зависимость скоростей роста  $V_{z(o)}$  и  $V_{x(*)}$  от температуры кристаллизации в 6 М  $H_2SO_4$  при  $\Delta T = 10^\circ C$ .

концентрации растворителя от 4 до 9 М, наследуя от затравки "ячеистость", но размеры "ячеек" увеличивались. Скорость роста X-граней в 2—2.5 раза выше скорости роста пинакоида и она быстро выклинивается, поэтому для получения монокристаллов с областями, пригодными для практического использования, затравочные пластины должны иметь необходимые размеры.

Исследования физических свойств кристаллов берлинита показали перспективность применения нового растворителя. В частности, пьезоэлектрические коэффициенты заметно повысились, особенно на образцах, вырезанных из пирамиды X. Очевидно, связано это прежде всего с улучшением качества кристаллов и уменьшением содержания гидроксильных групп в нарощенном слое.

### Список литературы

1. Philippot E., Goiffon A., Jumas J. C., et al. // Proc. 42<sup>nd</sup> Annual Frequency Control Symposium, 1988. P. 138.
2. Philippot E., Goiffon A., Maurin M., et al. // J. Cryst. Growth. 1990. V. 104. № 3. P. 713.

# АППАРАТУРА ДЛЯ ВЫРАЩИВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ ИЗ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРОВ

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

Выращивание многих монокристаллов происходит при высоких термобарических параметрах: температура растворов достигает 550—600°C и выше, а рабочее давление — 150—200 МПа. К тому же, все технологические растворы, используемые для выращивания кристаллов, становятся при вышеуказанных рабочих параметрах коррозионно-активными. Все это не позволяет применять для создания высокотемпературных сосудов технические решения, разработанные и хорошо зарекомендовавшие себя в автоклавном оборудовании для синтеза кристаллов кварцевой группы (температура стенки сосуда до 450°C). Так, применяемые в “кварцевых” сосудах высокопрочные низко- и среднелегированные стали не могут работать при температурах свыше 400—500°C (в зависимости от марки стали). Поэтому одной из основных проблем при создании высокотемпературных автоклавных установок является подбор оптимальных жаропрочных материалов для несущих деталей сосуда.

Известные по публикациям конструкции лабораторных высокотемпературных сосудов имеют весьма маленькие внутренние размеры и очень ограниченный ресурс эксплуатации, что не позволяет рекомендовать их для целенаправленного использования в качестве типовых лабораторных (и тем более опытно-промышленных) установок гидротермального синтеза при высоких термобарических параметрах.

Во ВНИИСИМС создана типовая высокотемпературная автоклавная установка для проведения поисковых исследовательских работ по гидротермальному синтезу новых минералов, таких как изумруд, циркон, касситерит, КТП и др. Установка предназначена для эксплуатации с агрессивны-

ми средами при температурах до 600—650°C и давлении до 150—200 МПа.

Одним из существенных этапов создания установки явились работы по выбору материалов для высокотемпературного автоклава. Выбор проводился по литературным данным, по рекомендациям специализированных организаций и результатам собственных исследований и испытаний. Основными критериями выбора материалов для создания высокотемпературного автоклава являлись:

- оптимальное сочетание служебных механических характеристик (как длительных, так и кратковременных, прочностных и пластических свойств при комнатной и рабочих температурах);
- промышленный выпуск материала в сортаменте до 400 мм;
- высокие жаростойкие свойства;
- относительно низкая стоимость материала.

С учетом этих требований для дальнейших исследований были рекомендованы жаропрочные сплавы на никелевой основе. Выбор конкретной марки сплава проводился совместно с основным отечественным изготовителем таких сплавов — заводом “Электросталь”. В качестве основных характеристик для проведения поиска были приняты:

- ударная вязкость при 20 и 700°C не менее 5 кгс·м/см,
- относительное удлинение при разрыве при 20 и 700°C не менее 10 %,
- длительная прочность при 700°C на базе 10 000 часов не менее 30 кгс/мм,
- технологичность сплава, обеспечивающая изготовление из него поковок диаметром до 400 мм и его механическую обработку.

Исходя из этого, было выбрано восемь жаропрочных никелевых сплавов: ЭП199, ЭИ698, ЭК57, ЭП708, ВЖ153, ЭК79, СЖЛ800 и ЭК61, для каждого из которых определялись:

- механические свойства при комнатной и рабочей температурах,

- длительная прочность при 700°C,
- технологическая пластичность,
- микроструктура,
- структурная стабильность,
- служебные и технико-экономические показатели.

Установлено, что наиболее оптимальное сочетание механических, технологических и технико-экономических характеристик у сплава ЭИ698 (ХН73МВТЮ). Этот сплав выпускается в наиболее широком сорimente, достаточно хорошо изучен и имеет самую низкую цену. Поэтому жаропрочный сплав на никелевой основе ЭИ698 был выбран для создания высокотемпературных исследовательских автоклавов.

С целью получения оптимального сочетания кратковременных и длительных механических характеристик проведено изучение влияния различных режимов термической обработки на свойства этого материала. По результатам исследования рекомендован следующий режим термической обработки сплава ЭИ698:

- закалка с температуры 1100°C с выдержкой в печи 8 часов и охлаждение на воздухе,
- первое старение при температуре 1000°C с выдержкой в печи в течение 1 часа и охлаждение на воздухе,
- второе старение при температуре 775°C с выдержкой в печи в течение 16 часов и последующим охлаждением на воздухе.

Поскольку сплав обладает достаточно высокими жаростойкими показателями, его термообработка проводилась без применения вакуума и защитных сред. В табл. 1 приведены механические свойства сплава ЭИ698 (поковка диаметром 200 мм) до и после термообработки.

Из приведенной таблицы явно видно, что после выбранного режима термической обработки немного возрастают кратковременные прочностные показатели (предел прочности при разрыве образца и условный предел текучести), пластичность материала (остаточное относительное удлине-

Таблица 1

Влияние термообработки (ТО)  
на механические свойства сплава ЭИ698

№	Состояние металла	Механические свойства при 20°C				Время до разрушения при температуре 700°C и нагрузке 724 МПа, час
		Предел прочности, МПа	Условный предел текучести, МПа	Остаточное удлинение при разрыве образца, %	Сужение площади поперечного сечения, %	
1	Без ТО (исходное)	1108	674	25.2	30.9	56
		1218	721	30.4	30.6	51
2	После ТО	1250	795	23.6	32.2	114
		1275	815	24.0	31.1	113
		1302	825	24.0	31.1	105

Таблица 2

Механические свойства сплава ЭИ698

Температура испытания, °C	Предел прочности при разрыве образца, МПа	Условный предел текучести, МПа	Остаточное удлинение при разрыве образца, %	Сужение площади поперечного сечения образца при разрыве, %
20	1160	780	22.0	29.0
650	1070	760	13.5	21.5
	970	670	16.5	23.0

ние образца при разрыве и относительное сужение площади поперечного сечения образца при разрыве) практически не изменяется, а показатель длительной прочности (в данном случае время до разрушения при испытании на растяжение при температуре 700°C под нагрузкой 724 МПа) возрастает в два раза.

Поскольку сосуды высокого давления относятся к оборудованию с большим сроком службы, особое внимание было уделено изучению фактических длительных механических свойств сплава ЭИ698. Испытывались образцы, отобранные от поковки диаметром 200 мм, термообработанной по вышеприведенному режиму. Механические свойства поковки приведены в табл. 2.

Испытания проводились в соответствии с ГОСТ 10145—81 “Металлы. Методы испытания на длительную прочность”, ГОСТ 3248—81 “Металлы. Методы испытания на ползучесть”, ОСТ 108. 901. 102—78 “Котлы, турбины и трубопроводы. Методы определения жаропрочности металлов” на машинах АИМА-5-2 и 2147П-20/1000 на стандартных образцах с расчетной длиной 60 мм. Целью испытания явилось определение предела длительной прочности и предела 1 % ползучести сплава ЭИ698 при температуре 650°С при базовом времени 50000 часов. Для значительного ускорения работы в соответствии с ОСТ 108. 901. 102—78 (далее ОСТ) испытания проводились по плану сокращенных испытаний. Результаты испытаний приведены в табл. 3.

Таблица 3

Результаты испытаний сплава ЭИ698  
на длительную прочность

№ опыта	Уровень напряжения	Температура испытания, °С	Напряжение, кгс/мм <sup>2</sup>	Время до разрушения, час	Время достижения 1 % ползучести, час	Остаточное удлинение при разрыве, %	Сужение площади поперечного сечения, %
158	$\sigma_1$	650	71.2	340	222	0.0300	0.0460
165	$\sigma_1$		71.39	200	173	0.0134	0.0171
160	$\sigma_2$		66.60	448	118	0.0183	0.0184
175	$\sigma_2$		65.84	580	502	0.0158	0.0083
168	$\sigma_3$		62.23	900	867	0.0125	0.0181
173	$\sigma_3$		60.00	746	741	0.0016	0.0280
176	$\sigma_4$	700	54.92	159	118	0.0225	0.0183
177	$\sigma_4$		54.95	99	49	0.0375	0.0791
170	$\sigma_5$		29.94	307	271	0.0183	0.0133
171	$\sigma_5$		49.98	249	188	0.0282	0.0366
172	$\sigma_6$		44.99	678	384	0.0282	0.0366
174	$\sigma_6$		45.01	814	434	0.0400	0.0561

По результатам этих испытаний была проведена обработка результатов по ОСТ и построена условная параметрическая диаграмма длительной прочности сплава ЭИ698. Построенная диаграмма изображена на рис. 1.

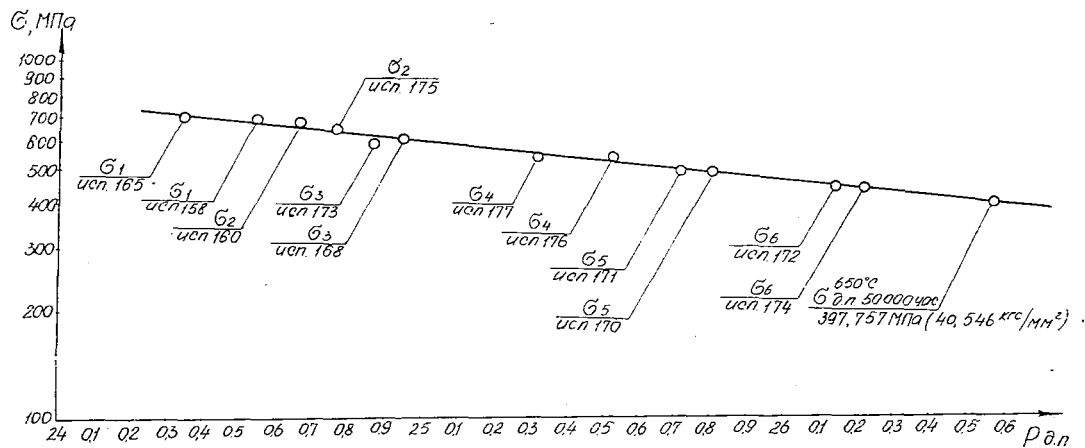


Рис. 1. Условная параметрическая диаграмма длительной прочности сплава ЭИ 698.

Результаты проведенных испытаний были обработаны на ПК по программам “Жаропрочность-1А”, “Жаропрочность-2А” “Жаропрочность-3А”.

Было установлено, что при заданном ресурсе работы 50 000 часов и температуре 650°C предел прочности составляет 35.7 кгс/мм, и предел 1 % ползучести — 35.7 кгс/мм.

По результатам проведенных испытаний можно сделать следующие выводы:

- сплав ЭИ698 имеет достаточно высокие прочностные свойства при температуре 650°C;
- сплав имеет низкие пластические свойства при этой температуре;
- равенство предела длительной прочности при температуре 650°C и заданным временем до разрушения 50000 часов с пределом 1 % ползучести при этих же температуре и заданном времени до разрушения означает, что материал разрушается, не достигая деформации более 1 %.

Полученные результаты исследования жаропрочных характеристик сплава ЭИ698 подтвердили его пригодность для создания высокотемпературных автоклавов, позволили выполнить необходимые прочностные расчеты и разработать конкретную конструкцию такого автоклава со следующими характеристиками:

- рабочая температура до 600—650°C,
- рабочее давление: при  $T = 600^\circ\text{C}$  до 200 МПа, при  $T = 650^\circ\text{C}$  до 150 МПа,
- срок службы, 50 000 час,
- вместимость 0.5 л,
- отношение внутреннего диаметра рабочего пространства к его высоте 1 : 15,
- габаритные размеры, 180×720 мм,
- масса 60 кг.

Общий вид и конструктивное устройство автоклава показаны на рис. 2.

Автоклав состоит из корпуса 1. Корпус выполнен в виде толстостенной трубы с коэффициентом толстостенности (от-

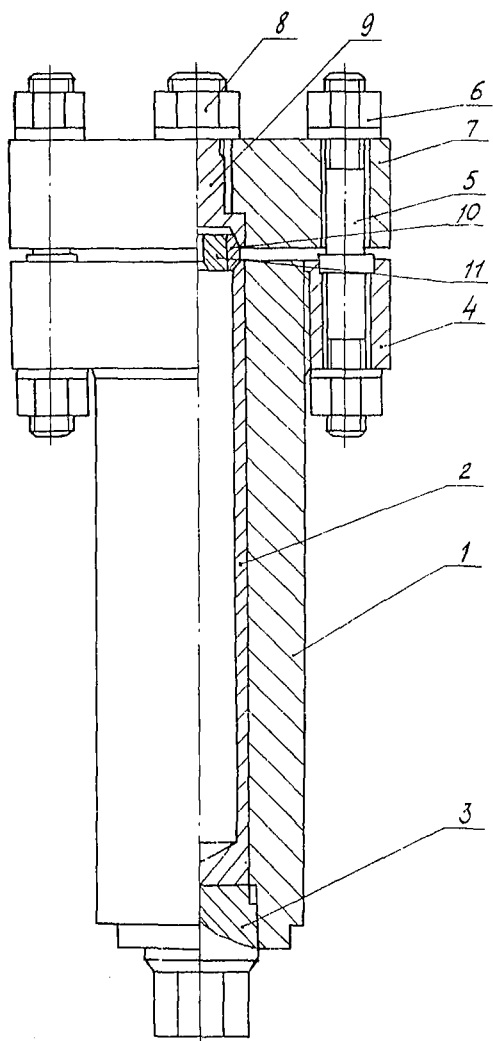


Рис. 2. Высокотемпературный лабораторный автоклав емкостью 0.5 л.

ношению наружного диаметра к внутреннему) равным 2.0. Для повышения долговечности корпус имеет минимальное количество концентраторов напряжений, как на внутренней, так и на наружной поверхностях. Внутри корпуса на ходовой посадке вставлена футеровка 2, выполненная в виде стакана. Снизу футеровка фиксируется в корпусе упорной втулкой 3. На верхнюю часть корпуса наворачивается фланец 4, который с помощью шпилек 5 и гаек 6 соединяется с крышкой 7. В крышке с помощью гайки 8 крепится вставка 9, между ней и футеровкой помещается обтюратор 10, внутрь которого вставлено опорное кольцо 11. Детали, контактирующие с агрессивной технологической средой, изготовлены из коррозионностойкого материала, например, стали аустенитного класса 12х18Н10Т. Все остальные детали автоклава изготовлены из жаропрочных сплавов на никелевой основе (в основном ЭИ698), что обеспечивает длительный срок службы данного автоклава.

Основными преимуществами созданного автоклава, по сравнению с известными конструкциями, являются:

Во-первых, возможность прямого измерения давления, в том числе и в случае использования агрессивных технологических сред. В этом случае в крышку вместо вставки устанавливается специальная вытяжка с разделительным устройством, которая присоединяется к манометрической коммуникации. В качестве разделительного устройства использована тонкостенная мембрана, изготовленная из коррозионностойкого материала и размещаемая между обтюратором и футеровкой. В данном случае манометрическая коммуникация полностью заполняется дистиллированной водой, а для уменьшения внутреннего объема коммуникации, внутрь ее вставляется проволочный вытеснитель. Возникающая при эксплуатации разность давлений внутри автоклава и в манометрической системе компенсируется свободным перемещением мембраны до выравнивания давлений в обеих системах. Тем самым давление, показываемое манометром, практически соответствует давлению внутри автоклава.

Во-вторых, удобство монтажа и демонтажа коррозионно-защитной футеровки. Это достигается тем, что наружная поверхность футеровки и внутренняя поверхность корпуса сопрягаются друг с другом по конической поверхности.

В-третьих, обеспечение дополнительной герметизации затвора при разогреве автоклава. Это достигается использованием в конструкции автоклава материалов с различными коэффициентами линейного расширения. С одной стороны, футеровка и вставка изготавливаются из материала с коэффициентом линейного расширения большим, чем у остальных деталей автоклава, в том числе корпуса и крепежных элементов. С другой стороны, крепежные элементы, то есть шпильки и гайки, изготавливаются из материала (жаропрочного сплава на никелевой основе) с коэффициентом линейного расширения меньшим, чем у материала остальных деталей автоклава. При разогреве автоклава происходит дополнительная герметизация затворного узла в месте контакта футеровки с обтюратором и обтюратора со вставкой, связанная с тем, что футеровка и вставка удлиняются больше, а крепежные элементы — меньше остальных деталей автоклава из-за различных коэффициентов линейного расширения.

В автоклаве предусмотрена возможность измерения распределения температур по высоте рабочего пространства. В этом случае в крышке вместо вставки размещается специально разработанный карман термомпар.

Собранный автоклав помещается в нагревательную камеру, конструктивное устройство которой показано на рис. 3. Нагревательная камера состоит из корпуса 1 и крышки 2, заполненных ультралегкой теплоизоляцией (базальтовым волокном). Внутри корпуса размещается быстроразъемный двухсекционный нагреватель 3. Через стенку корпуса проходят радиально расположенные термомпарные вводы 4.

Нагревательная камера имеет следующие технические характеристики:

- рабочая температура до 750°C,

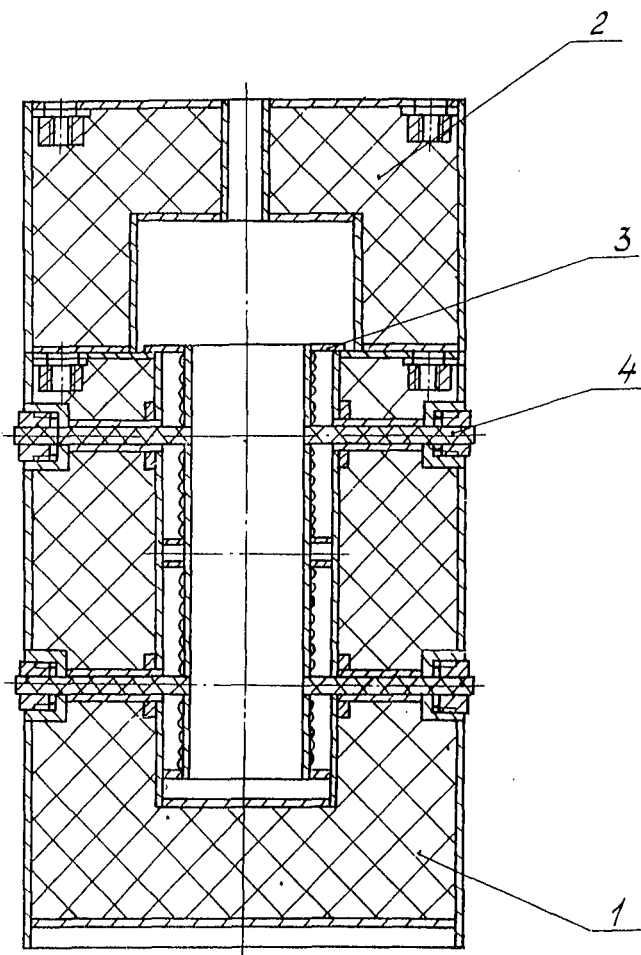


Рис. 3. Нагревательная камера для высокотемпературного автоклава.

- количество секций нагревателя 2 шт,
- мощность каждой секции 15 кВт.

Для обеспечения безопасной эксплуатации автоклав вместе с нагревательной камерой помещаются в защитную камеру.

Автоклав, нагревательная и защитная камеры и представляют собой типовую высокотемпературную автоклавную установку.

Изготовлены и находятся в эксплуатации несколько автоклавных установок вместимостью 0.5 л. На их основе разработаны укрупненные установки вместимостью от 1.0 до 3.0 л на температуру до 650°C и давление до 200 МПа.

Первые технологические испытания высокотемпературного автоклава проводились в опытах по выращиванию касситерита ( $\text{SnO}_2$ ). 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. Длительный опыт эксплуатации свидетельствует о надежной работе высокотемпературных автоклавов предложенной конструкции.

# ОСОБЕННОСТИ РОСТА ЦИНКИТА НА ОБОРУДОВАНИИ ИЗ СПЕЦИАЛЬНЫХ СПЛАВОВ

Л. М. Штеренлихт, Д. В. Переверзев, В. И. Лютин,  
Е. В. Коргунова, М. С. Пыров

Монокристаллы цинкита ( $ZnO$ ) вызывают большой интерес благодаря наличию целого ряда уникальных свойств. “Сильный” пьезоэлектрик ( $k = 0.41$  для продольной волны), полупроводник (ширина запрещенной зоны  $E_g \leq 3.43$  эВ) — цинкит обладает стабильными свойствами в интервале температур  $300—700^\circ C$ , 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 защиты стенок автоклава от их коррозионного воздействия. С этой целью реагенты помещают в специальные герметичные вкладыши (футеровки) из фторопласта или благородных металлов [1, 2]. Во ВНИИСИМС выращивание цинкита проводилось в платиновых вкладышах объемом 2—4 л, помещаемых в 24-литровые автоклавы [3].

Следует отметить, что применение фторопласта не позволяет повышать температуру в рабочем объеме выше  $300^\circ C$ , 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 коррозионностойких материалов, обладающих высо-

кими прочностными характеристиками, уделялось постоянное внимание.

Поиск подходящего конструкционного материала для создания опытно-промышленного, а в перспективе, и промышленного автоклавного оборудования для гидротермального выращивания цинкита был сосредоточен на титановых сплавах по следующим причинам:

- во ВНИИСИМС накоплен положительный опыт использования титановых сплавов для гидротермального выращивания некоторых кристаллов, в частности оптического кальцита, из коррозионноактивных растворов ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Br}$ );
- отечественной промышленностью освоен широкий ассортимент титановых сплавов различных характеристик и сортамента;
- титановые сплавы наряду с высокой коррозионной стойкостью обладают хорошими прочностными характеристиками при температурах до  $350^\circ\text{C}$  и выше (в зависимости от марки сплава).

К сожалению, наиболее изученный и хорошо себя зарекомендовавший в качестве материала для коррозионностойких автоклавов гидротермального синтеза сплав СТ-1 был снят с производства на заводе-изготовителе титановых сплавов в 80-е годы из-за технологических трудностей.

Для изучения перспектив использования был отобран ряд сплавов, обладающих приемлемым сочетанием механических свойств, химического состава, стоимости и выпускаемого сортамента.

Работа по подбору оптимального материала и созданию из него автоклавного оборудования для гидротермального выращивания цинкита проводилась в несколько этапов:

1) проведение предварительных коррозионных испытаний образцов отобранных сплавов в технологических циклах выращивания цинкита (в платиновых или фторопластовых футеровках);

2) изготовление из наиболее перспективных (по результатам первого этапа) сплавов герметичных вкладышей ем-

костью 2—3 л, устанавливаемых внутри имеющихся стальных лабораторных автоклавов емкостью 24 л и проведение технологических циклов в этих вкладышах;

3) разработка конструкции и изготовление укрупненных автоклавов емкостью 8—10 л для гидротермального выращивания цинкита из материала, выбранного по двум предыдущим этапам;

4) отработка технологии выращивания цинкита и конструкции автоклава в технологических циклах.

Такая последовательность выполнения работ позволила в достаточно короткий срок определить подходящие марки материала, требования к конструкции автоклава и особенности технологии выращивания кристаллов цинкита в титановых автоклавах. Кроме того, такое поэтапное внедрение автоклавного оборудования позволило обеспечить максимальную безопасность проведения экспериментальных циклов на опытных автоклавах, что существенно, учитывая повышенную опасность эксплуатации сосудов высокого давления из новых материалов.

В качестве критерия для отбора исходной группы титановых сплавов были использованы следующие требования:

1) материал должен обладать длительной работоспособностью при 350—400°C;

2) материал должен иметь следующий уровень основных механических показателей:

при 20°C	при 400°C
$\sigma_6 > 800$ МПа	$\sigma_6 > 600$ МПа
$\sigma_{0.2} > 700$ МПа	$\sigma_{0.2} > 500$ МПа
$\sigma_5 > 5$ %	$\sigma_5 > 8$ %
$\chi > 20$ %	$\chi > 20$ %
KCU > 300 кДж/м	

3) материал должен хорошо свариваться.

Эти требования основаны на результатах анализа имевшегося опыта создания и эксплуатации автоклавов из титанового сплава СТ-1 для гидротермального выращивания кристаллов.

Было отобрано 5 марок титановых сплавов, в целом удовлетворяющих вышеуказанным требованиям: Т1, Т2, Т3, Т4, Т5 (обозначения условны и приняты в настоящей статье для удобства изложения). Основные характеристики этих сплавов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Механические свойства отобранных титановых сплавов при 20 °С

Сплав	$\sigma_b$ , МПа	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\sigma_5$ , %	$\chi$ , %	КСУ, кДж/м	Примечание
Т1	250—300	200—250	20—25	50—55	900—1200	Для оснастки
Т2	1000—1200	850—1100	10—16	25—40	300—600	Для сильно нагруженных деталей автоклава
Т3	900—1000	800—900	10—15	30—45	400—800	
Т4	1000—1150	800—1050	9—16	30—55	300—600	
Т5	1250—1450	1100—1200	4—6	—	400—600	

Для каждой марки сплава проводились коррозионные испытания на напряженных и ненапряженных образцах. Испытания ненапряженных образцов проводились по следующей методике:

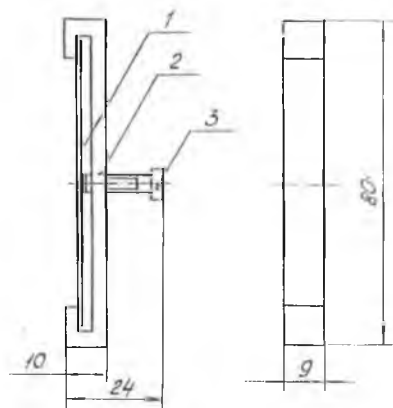
1) из заготовок (поковок) отобранных сплавов изготавливались образцы размером 5×10×20 мм или диаметром 16×5 мм,

2) исследовалась исходная макро- и микроструктура каждого сплава,

3) образцы взвешивались с точностью до четвертого знака после запятой,

4) образцы помещались в различные зоны реакционной камеры при проведении технологических циклов выращивания цинкита (в платиновых или фторопластовых футеровках),

5) после завершения циклов образцы извлекались и анализировались на наличие и интенсивность коррозии (поверхностная коррозия оценивалась по потере массы, а питтинговая, язвенная и т. п. — на основе микроструктурного анализа).



**Рис. 1.** Приспособление для испытания напряженных образцов.

1 — образец, 2 — держатель, 3 — винт.

Для тех марок сплавов, которые показали достаточно высокую коррозионную стойкость, проводились коррозионные испытания напряженных образцов:

1) из выбранных сплавов изготавливались пластинчатые образцы размером  $1 \times 10 \times 70$  мм,

2) исследовалась макро- и микроструктура образцов и определялся их начальный вес,

3) образцы помещались в специальные держатели из коррозионностойкого в

средах выращивания цинкита материала (общий вид такого держателя с образцом показан на рис. 1),

4) с помощью винта в образце создавались заданные напряжения,

5) держатели с напряженными образцами помещались в наиболее коррозионноактивную часть рабочего пространства,

6) по завершении технологических циклов оценивались:

- механическая прочность на изгиб образцов,
- их макро- и микроструктура,
- изменение веса.

По результатам всех проведенных коррозионных испытаний были отобраны для последующих исследований три титановых сплава ТЗ, Т4, Т5. Дальнейшие работы по изучению пригодности отобранных материалов проводились с помощью изготовления и испытания специальных вкладышей, эксплуатируемых внутри стального сосуда высокого давления, что обеспечило безопасность работ. Общий вид вкладыша внутри сосуда показан на рис. 2. Вкладыш 1 пред-

ставляет собой стакан, закрытый сверху глухой крышкой. Уплотнение крышки и корпуса — «сфера-конус». Необходимое усилие затяжки обеспечивается накладной гайкой и отжимными болтами. На корпусе вкладыша размещается диафрагма. Во вкладыш помещаются шихта, технологическая оснастка, заправки, заливается предварительно рассчитанное количество технологического раствора. Вкладыш закрывается и помещается внутри стального сосуда высокого давления 2. Сосуд заливается водой с таким расчетом, чтобы возникающее при достижении требуемой температуры синтеза цинкита давление было больше давления внутри вкладыша на 5—10 МПа. Между стенкой сосуда и вкладышем устанавливается карман термопар 3, с помощью которого оценивается перепад температур между зоной растворения и зоной кристаллизации вкладыша. Сосуд закрывается и нагревается.

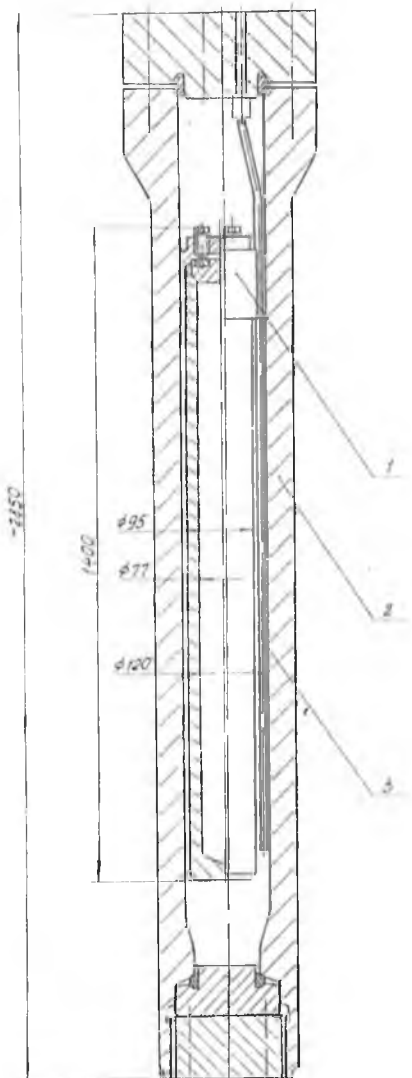


Рис. 2. Расположение вкладыша внутри сосуда.

Контроль давления осуществляется в сосуде. Во вкладыше давление не контролируется.

Эксплуатация вкладышей подтвердила приемлемую работоспособность всех трех отобранных титановых сплавов. Однако, выращивание цинкита во вкладышах имеет ряд недостатков:

- объем вкладышей ограничен обычно 2—3 л при размещении их в 24-литровых сосудах,
- невозможно контролировать давление и температуру внутри вкладыша,
- большое энергопотребление, связанное с тем, что для обеспечения требуемых температур во вкладышах необходимо нагревать несущие металлоемкие сосуды до более высоких температур.

Более эффективно использовать для выращивания специальный автоклав. Для проектирования и изготовления такого автоклава был выбран сплав Т4, показавший наилучшее сочетание технико-экономических показателей (механические характеристики, коррозионная стойкость, технологичность изготовления, сортамент, стоимость и т. д.).

Общий вид разработанного автоклава приведен на рис. 3. Его технические характеристики:

1. Рабочее давление — 80 МПа;
2. Максимальная температура стенки — 370°C;
3. Вместимость — 9 л;
4. Внутренний диаметр — 95 мм;
5. Отношение внутреннего диаметра к высоте рабочей камеры — 1:13;
6. Толстостенность — 1.86;
7. Тип затвора — байонетный;
8. Тип обогрева — наружный;
9. Ресурс — 300 циклов;
10. Масса — 150 кг.

Автоклав состоит из корпуса 1, выполненного в виде толстостенного стакана. В верхней и нижней частях корпуса предусмотрены осевые отверстия, предназначенные для размещения в них наружных термодатчиков. Горловина корпуса

закрывается крышкой 2. В крышке имеются два отверстия для присоединения манометрической коммуникации и кармана термопар. В качестве уплотняющего элемента использован двухконусный обтюратор 3. Соединение корпуса и крышки осуществляется при помощи байонета 4, а необходимое усилие затяжки затворного узла обеспечивается шестью отжимными болтами 5. В автоклаве предусмотрено прямое измерение давления. С целью предохранения манометра от контакта с агрессивным раствором между манометрической коммуникацией и рабочей камерой устанавливается специальная мембрана из коррозионностойкого материала.

Карман термопар изготавливается из титанового сплава и обычно используется в первоначальных тарировочных циклах, в ходе которых устанавливается соответствие между показаниями внутренних и наружных термопар. В последующих циклах карман термопар может не устанавливаться и тогда температура

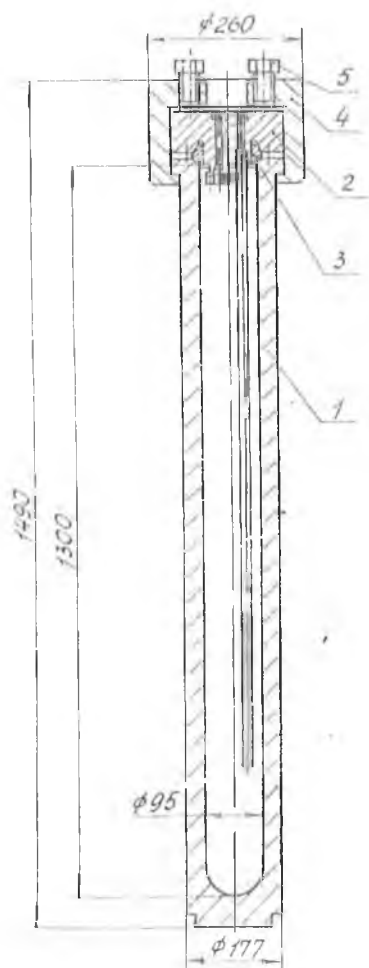


Рис. 3. Опытно-промышленный 9-литровый автоклав.

контролируется только наружными термopарами.

Кристаллы цинкита, выращенные на оборудовании из специальных сплавов, имеют некоторые особенности по сравнению с выращенными в платиновых вкладышах. Как правило, они более темные, зеленого цвета. Грань отрицательного моноэдра практически является гранью торможения со скоростью роста, близкой к нулевой.

Физические исследования показали, что характеристики кристаллов не уступают выращенным в платиновых вкладышах. При этом воспроизводимость результатов во вкладышах из сплава значительно выше, поскольку платиновые вкладыши, не обладая жесткостью, склонны к разгерметизации.

### *Список литературы*

1. Кузьмина И. П., Никитенко В. А. Окись цинка. Получение и оптические свойства. М.: Наука, 1984. С. 20.
2. Laudise R. A., Kolb E. D., Capasso A. J. Hydrothermal growth of large sound crystals of zinc oxide. // J. Amer. Ceram. Soc. 1964. V. 47. P. 9.
3. Кортунова Е. В., Лютин В. И., Хаджи В. Е. Изучение дефектов в кристаллах цинкита, выращенных в гидротермальных условиях // Актуальные проблемы получения и применения сегнето- и пьезоэлектрических материалов. М., 1984. С. 336.

# ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ НА СВОЙСТВА СИНТЕТИЧЕСКОГО ГИДРОКСИЛАПАТИТА

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

Гидроксилapatит  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  (далее по тексту HAp), благодаря структурному и элементному подобию различным кальцинированным тканям позвоночных, представляет интерес для медицины как материал-заменитель костных тканей. Экспериментальные исследования показали совместимость HAp с различными живыми тканями. Имплантаты из гидроксилapatитовой 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  $1400^\circ\text{C}$  позволяет широко использовать HAp в химической технологии в качестве адсорбентов, ионообменников катализаторов и т. д. [2]. В зависимости от области применения к HAp предъявляются различные требования.

Чистый HAp в природе чрезвычайно редок. Известны единичные находки природного HAp в тальково-хлоритовых сланцах Спарум (Норвегия), Джорджии (США), в гранитных пегматитах Варугреска (Швеция), в биотит-гранатовых сланцах Патомы (Россия). Разнообразное соотношение между содержаниями фтора и гидроксила в природных апатитах говорит о существовании непрерывного изоморфного ряда между фтор- и гидроксилapatитом. Экспериментальные исследования также подтверждают существование непрерывного ряда между фтор- и гидроксилapatитом [3]. Так как чистый природный HAp является большой редкос-

тью, возникает интерес к искусственному его получению. Синтезировать чистый стехиометрический материал без посторонних фаз чрезвычайно трудно из-за: 1) способности НАр замещать ионы в решетке и аккумулировать примеси на поверхности кристаллов, 2) тенденции к нестехиометрии, особенно при синтезе методом осаждения из водных растворов, а также при высоких температурах, 3) узкой области существования монофазного НАр в системе  $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ .

Существует несколько способов синтеза НАр [4]: сухой способ, который заключается в соединении солей кальция и фосфорной кислоты в присутствии водяных паров при температуре  $1200-1300^\circ\text{C}$  в течение 2—3 часов, и мокрые способы. К методам синтеза влажного типа относятся метод химического осаждения, метод гидролизного разложения фосфатов кальция, метод гидротермального синтеза и сочетающий метод химического осаждения с гидротермальным. В мировой практике наиболее распространен способ осаждения из водных растворов. Синтезированный методом осаждения НАр характеризуется нестехиометричностью состава и низкой степенью кристалличности. Минимальный размер частиц осажденного НАр порядка 0.1 мкм. Большое значение для синтеза этим методом имеет способ перемешивания. При достаточно длительной (больше месяца) продолжительности цикла с последующей термической обработкой получается стехиометрический НАр с хорошей кристалличностью. Если выдерживание недостаточно длительное, то получается мелкий порошок со слабовыраженной кристалличностью. Свойства синтетического НАр и области применения зависят от способа его приготовления. В зависимости от назначения выбирают тот или иной способ синтеза. Однако применение гидротермального метода синтеза позволяет при незначительной продолжительности и без последующей термической обработки получать НАр с соотношением  $\text{Ca}/\text{P} = 1.67$  высокой степени кристалличности, различного гранулометрического состава.

К настоящему времени известны работы по гидротермальному синтезу  $\text{HAp}$ , в которых синтез ведут в автоклавах из нержавеющей стали без гарниссажа [5], либо с использованием запаянных серебряных [6] или золотых [7, 8] ампул, которые помещали в стальные автоклавы. В первом случае синтез вели при температуре до  $300^\circ\text{C}$ , во втором и третьем — в интервале температур  $400\text{—}500^\circ\text{C}$  с температурным перепадом. Поисковые исследования, проведенные в ОЭМ ВНИИСИМС [9] по получению  $\text{HAp}$ , показали принципиальную возможность синтеза его гидротермальным методом в автоклавах, футерованных фторопластом при температурах до  $305^\circ\text{C}$  из различных реагентов, содержащих в своем составе ионы кальция и ионы фосфора.

### Синтез гидроксилapatита

В данной работе комплексом физических методов был исследован синтетический  $\text{HAp}$ , полученный методом гидротермального синтеза в стальных автоклавах, футерованных фторопластом в температурном интервале  $100\text{—}305^\circ\text{C}$  в изотермическом режиме, и методом температурного перепада. Продолжительность экспериментов менялась от 0.3 до 30 суток.

В качестве шихты для синтеза  $\text{HAp}$  использовались различные реагенты, содержащие в своем составе ионы кальция и ионы фосфора, марка реактивов “ч” и “хч”. Количество их определялось расчетным методом, исходя из мольного отношения  $\text{Ca/P}$  и реакционного объема. Реактивы помещали в ампулу или автоклав и при постоянном механическом перемешивании заливали дистиллированной водой. Для достижения необходимого рН среды синтеза использовались растворы  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{KOH}$ . На основании работ Skinner W. [11], Казова М. Н. [5] соотношение твердой и жидкой фаз брали 1:5 или близкое к этому, рН среды до и после опыта измеряли с помощью универсальной бумаги марки ПНД 50-975-84, работающей в пределах от 0 до 12. Во всех экспериментах продукты синтеза были представлены тонкодисперсным порошком белого цвета, который промывался дистиллированной водой и отфильтровывался

через стандартные бумажные фильтры произвольно или с помощью водоструйного насоса. Порошок сушился в печи СНОЛ-3,5 при температуре 50—80°C. Идентификация продуктов синтеза проводилась методом рентгенофазового анализа.

Получение НАр методом гидротермального синтеза, как было установлено ранее [9], зависит от исходных реагентов, их соотношения в шихте, вычисляемого через отношение Са/Р, растворителя. Результирующим параметром задаваемых химических условий является исходный рН среды.

Используемые в качестве источника кальция реактивы оксид и гидроксид кальция близки по свойствам и, как оказалось, по их влиянию на синтез НАр, в то время как реактивы, используемые в качестве источника фосфора или комплексные, то есть содержащие и кальций и фосфор, сами довольно сильно различаются по свойствам и более разнообразному влиянию на синтез НАр. Таким образом, условия, необходимые для получения НАр, менялись в зависимости от используемых реагентов. Условия проводимых экспериментов изменялись в пределах, приведенных в табл. 1.

Проведенные исследования по синтезу НАр с использованием различных реагентов позволили определить как наиболее перспективные в данных условиях фосфаты аммония и калия, а также кальциевые фосфаты.

### **Исследования синтезированного гидроксилapatита**

**Рентгенофазовый анализ.** Продукты синтеза идентифицировались методом рентгенофазового анализа. По данным рентгенофазового исследования НАр, синтезированный в различных условиях, отличается по чистоте и степени кристалличности. В зависимости от задаваемых параметров синтеза меняется характер дифрактограмм.

Влияние температуры и продолжительности по данным рентгенофазового анализа определялось на качественном уровне по разрешению характерного для НАр триплета на дифрактограммах и по данным метода электронной микроскопии.

Таблица 1

Задаваемые физико-химические параметры синтеза НАр

Реагент	Задаваемые параметры					
	Кол-во эксперимент	Температура, °С	Продолжительность, сут	Ca/P	pH	НАр в продуктах синтеза, %
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	27	100—305	0.1—30	0.5—2.0	6—10	80—100
$(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$	28	250—300	1.0—10	0.5—1.9	6—12	65—100
$(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$	6	270	5.0	0.6—2.0	10—11	70—95
$\text{KH}_2\text{PO}_4$	30	100—305	0.1—10	0.6—1.8	6—12	90—100
$\text{H}_3\text{PO}_4$	4	285—305	3.0—10	0.6—1.67	4—12	0—100
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	10	270—305	1.0—10	0.5—2.1	5—12	70—100
$\text{Ca}(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	4	250—300	3.0—10	1.0—2.0	5—12	50—100
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	10	250—300	3.0—10	0.5—2.0	3—11	0—100
$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	3	300—305	3.0—10	0.6—1.67	1—10	3—10

Для определения влияния температуры на синтез НАр был исследован интервал 100—305°С для системы  $\text{CaO}-\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4-\text{H}_2\text{O}$ . Опыты проводились в изотермических условиях и методом температурного перепада. Кроме температуры все параметры синтеза оставались постоянными, продолжительность всех опытов была 10 суток. Влияние продолжительности на синтез НАр изучали при температурах 200 и 300°С в изотермических условиях. Продолжительность опытов была соответственно 0.3, 1.0, 3.0, 5.0, 7.0, 10.0 суток и 0.3, 1.0, 3.0, 5.0, 10.0 суток.

**Влияние температуры.** На рис. 1—4 приведены дифрактограммы НАр, синтезированного в изотермических условиях при температурах 100°С, 200°С, 250°С, 300°С и с температурным перепадом  $T = -50^\circ\text{C}$ . При 100°С материал близок к аморфному. Пики 2.79 Å и 2.76 Å практически не разрешены, 2.70 Å — чуть наметился. Отражения как бы размыты. При 200°С видно уже хорошее разрешение отражений, интенсивность которых увеличивается при 250—300°С. При температурном перепаде ( $T_{\text{ср}} = 275^\circ\text{C}$ ) интенсивность и раз-

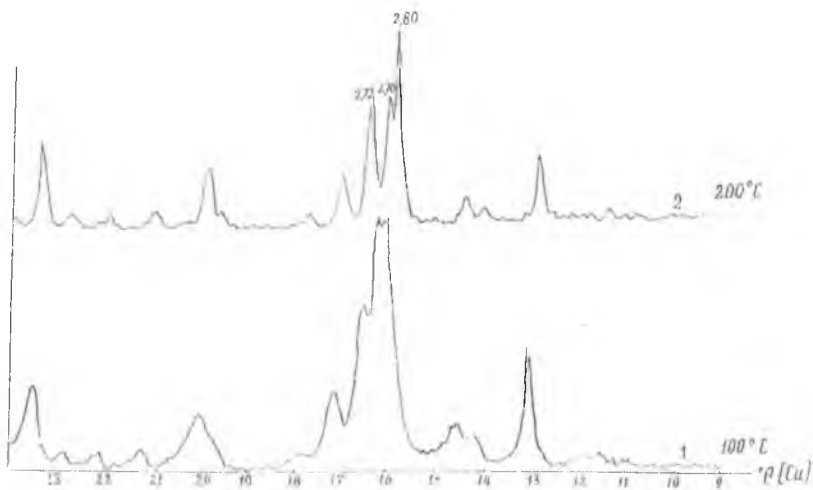


Рис. 1. Фрагмент дифрактограммы  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , синтезированного в системе  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  в изотермических условиях при температурах 100 и 200°C.

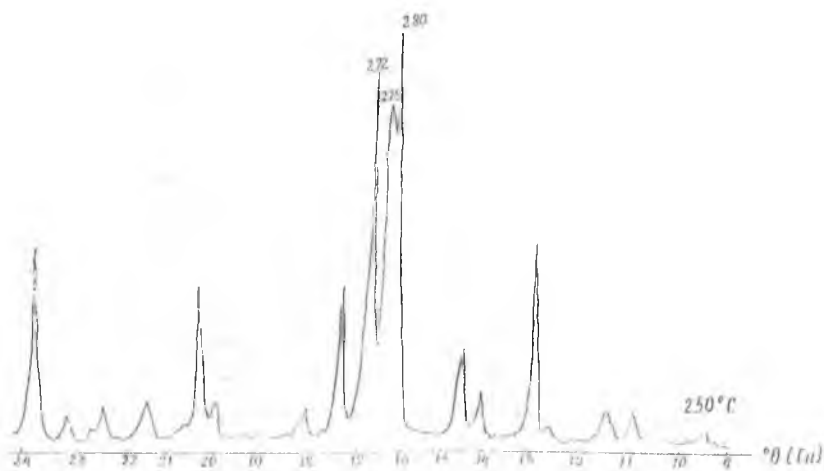


Рис. 2. Фрагмент дифрактограммы  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , синтезированного в системе  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  в изотермических условиях при температуре 250°C.

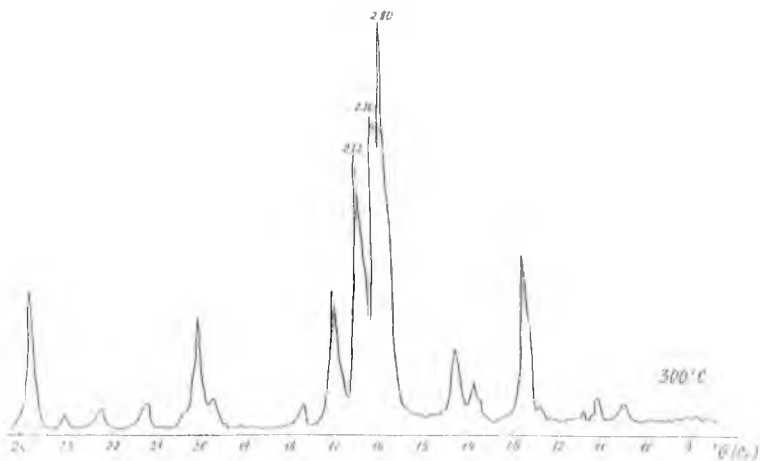


Рис. 3. Фрагмент дифрактограммы  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , синтезированного в системе  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  в изотермических условиях при температуре  $300^\circ\text{C}$ .

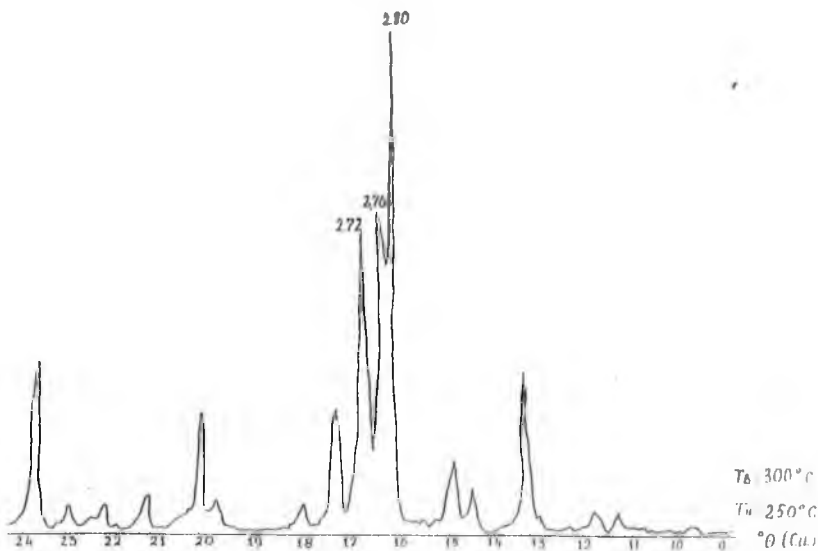


Рис. 4. Фрагмент дифрактограммы  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , синтезированного в системе  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  в условиях температурного градиента ( $\Delta T = 50^\circ\text{C}$ ).

решение отражений несколько выше, чем при температурах 250 и 300°C.

Анализ дифрактограмм при изучении влияния продолжительности показал, что кристаллический НАр при 300°C образуется уже в первые часы синтеза: разрешения пиков 2.80 Å, 2.76 Å, 2.72 Å идентичны при различной продолжительности. Однако электронномикроскопические исследования НАр, полученного при 300°C в опытах продолжительности 0.3 и 10 суток, свидетельствуют о зависимости размера зерен от времени синтеза. Кроме того, большая продолжительность синтеза приводит к образованию кристаллов с четко выраженными гранями, в то время как для опыта продолжительностью 0.3 суток НАр представлен как хорошо ограненными кристаллами, так и зернами без определенной огранки. Снижение температуры синтеза требует увеличения продолжительности опыта для достижения той же степени кристалличности. Так, при 200°C хорошо раскристаллизованный НАр получался на 4—5 сутки. Необходимо отметить также, что на степень кристалличности при равных температуре и продолжительности синтеза влияет также состав исходных реагентов. При использовании в качестве источника фосфора  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  хорошо ограненные зерна НАр образуются при  $T = 300^\circ\text{C}$  уже в первые часы синтеза. Значимые отрицательные значения коэффициентов корреляции выхода НАр от температуры для системы с  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  указывают на то, что хорошо раскристаллизованный НАр можно получить при температуре менее 300°C. Вероятно, калий обладает каталитическими свойствами на процесс синтеза НАр.

**Параметры элементарной ячейки НАр.** Выше уже упоминалось о способности НАр к изоморфным замещениям, что приводит к изменению параметров элементарных ячеек, значения которых меняются в зависимости от состава. Кастов И. [10] приводит параметры элементарных ячеек апатитов различного состава (табл. 2).

**Таблица 2**

Параметры элементарных ячеек апатитов [10]

Вид апатита	Параметры элементарной ячейки	
	$a_0$	$c_0$
FАр	9.36	6.88
СlАр	9.52	6.85
НАр	9.40	6.93
СО <sub>3</sub> Ар	9.41	6.88

**Таблица 3**

Параметры элементарных ячеек НАр,  
приводимые разными авторами

Автор	Состав исходных реагентов	Параметры элементарной ячейки	
		$a_0$	$c_0$
Klemet, Haselbeer, 1965	—	9.42	6.88
Ружала Ф., 1975	—	9.433	6.883
Казова Р. А. и др., 1990	—	9.40	6.93
Arends J. et al, 1987	K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> + KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> , KOH, R <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	9.428	6.882
Yamashita K., 1989	—	9.432	6.881
Палкин В. А. и др., 1991	CaCl <sub>2</sub> + (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	9.376(5)	6.862(4)
Арсеньев П. А. и др., 1992	—	9.417(5)	6.877(4)
ASTM	—	9.432	6.881

В литературе, посвященной НАр, авторы приводят различные данные параметров элементарных ячеек НАр, нередко безотносительно условий образования (табл. 3).

Расхождения в значениях параметров элементарных ячеек НАр, приводимых разными авторами порой существенны.

Еще Skinner W. [11], исследуя систему CaO–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–H<sub>2</sub>O, показал, что НАр, синтезированный различными способами и из разных фазовых полей, имеет отличающиеся параметры элементарной ячейки, которые могут быть использованы как относительный показатель типа получаемого НАр.

Авторы данной работы попытались оценить влияние условий образования на параметры элементарной ячейки  $\text{HAr}$ , а также установить связь состава синтезированного  $\text{HAr}$  со структурными характеристиками. Для расчета параметров элементарной ячейки были отобраны пробы  $\text{HAr}$ , полученного в разных условиях. Размеры параметров элементарной ячейки являются результирующим показателем влияния задаваемых условий на свойства синтезируемого  $\text{HAr}$ .

Особенности структуры  $\text{HAr}$  таковы, что в дальней области дифракции ( $2\theta > 90$  град.)  $\text{HAr}$  практически не имеет четко выраженных отражений. Поэтому порошковыми методами невозможно определить параметры элементарной ячейки  $\text{HAr}$  с большой точностью. По отражениям в средней области углов дифракции (4 1 0) и (0 0 4) сделана попытка рассчитать параметры гексагональных ячеек  $\text{HAr}$  представленных проб. Результаты экспериментов были обработаны статистическим методом. Полученные результаты приведены в табл. 4.

Таблица 4

Параметры элементарной ячейки  $\text{HAr}$ ,  
полученного в разных условиях

Параметры синтеза $\text{HAr}$		Параметры элементарной ячейки	
$T, ^\circ\text{C}$	$t, \text{сут}$	$a_0 (+0,002 \text{ \AA})$	$c_0 (+0,002 \text{ \AA})$
$\text{KH}_2\text{PO}_4$			
200	1.0	9.420	6.891
250	1.0	9.427	6.884
250	7.0	9.420	6.886
250	10.0	9.417	6.886
300	0.3	9.434	6.888
300	0.3	9.427	6.888
300	1.0	9.427	6.886
330	3.0	9.410	6.888
300	3.0	9.413	6.886
300	3.5	9.420	6.883
300	5.0	9.430	6.886
300	7.0	9.423	6.888

Параметры синтеза НАр		Параметры элементарной ячейки	
T, °C	t, сут	$a_0$ (+0.002 Å)	$c_0$ (+0.002 Å)
300	10.0	9.423	6.886
300	10.0	9.427	6.888
300	10.0	9.424	6.883
Среднее		9.423	6.886
(NH <sub>4</sub> ) <sub>1-3</sub> H <sub>0-2</sub> PO <sub>4</sub>			
200	10.0	9.420	6.886
247	30.0	9.420	6.884
250	10.0	9.427	6.884
250	10.0	9.424	6.883
270	3.0	9.420	6.831
270	10.0	9.423	6.886
290	1.0	9.417	6.888
300	0.3	9.413	6.884
305	3.0	9.420	6.884
300	5.0	9.427	6.881
300	7.0	9.411	6.886
300	10.0	9.420	6.884
305	3.0	9.413	6.886
300	10.0	9.420	6.888
300	10.0	9.427	6.888
300	10.0	9.433	6.888
300	10.0	9.426	6.886
Среднее		9.421	6.885
Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>			
280	3.0	9.419	6.883
300	0.9	9.423	6.884
300	1.0	9.403	6.886
300	1.0	9.400	6.879
300	1.0	9.410	6.879
300	1.0	9.417	6.876
300	1.0	9.413	6.886
300	10.0	9.416	6.881
Среднее		9.413	6.882

Из приведенных данных для различных по составу групп (по средним значениям) существенно отличается параметр  $a_0$  для группы с трикальций фосфатом, причем,

надо отметить, что параметр  $a_0$  более чувствителен к меняющимся условиям, чем параметр  $c_0$ . Проведенный корреляционный анализ для каждой из групп в отдельности выявил: значимую отрицательную зависимость параметра  $a_0$  от продолжительности эксперимента (т. е. с увеличением продолжительности опыта параметр  $a_0$  уменьшается) для группы с ионами калия. Этот факт можно объяснить упорядочением структуры НАр с увеличением продолжительности синтеза. Для других групп эта связь оказалась менее значимой. Корреляционный анализ совокупности физико-химических параметров синтеза и параметров элементарной ячейки с химическим составом синтезированного НАр позволил ранжировать признаки по их влиянию на параметры элементарной ячейки НАр. Наиболее значимым по влиянию на параметр  $a_0$  оказалось содержание ионов фтора в НАр, что объясняется уменьшением параметра  $a_0$  у фторapatита, по сравнению с НАр. Далее, по степени зависимости в порядке убывания: содержание фосфора с минусом, продолжительность эксперимента с минусом; положительная — рН среды синтеза и содержание ионов калия в НАр. По влиянию на параметр  $c$  наиболее значимыми в порядке убывания: отрицательное — рН среды синтеза, продолжительность эксперимента, содержание ионов фосфора и фтора; положительное — содержание ионов кальция и температура синтеза.

**Термовесовое исследование НАр.** Наиболее часто встречающимися примесями в синтезируемом НАр являются гидроокись и карбонат кальция, монетит (6.6, 3.34, 2.94 Å) и брушит (7.2, 2.83, 2.89 Å). При нагревании эти соединения теряют массу в результате реакций обезвоживания и декарбонизации, протекающих в различных температурных интервалах. На измерении потерь при прокаливании и соответствующих пересчетах основано термовесовое определение указанных термоактивных примесей.

На рис. 5 приведена одна из характерных дериватограмм, полученных при нагревании синтезированного НАр, содержащего брушит, гидроокись и карбонат кальция. Низ-

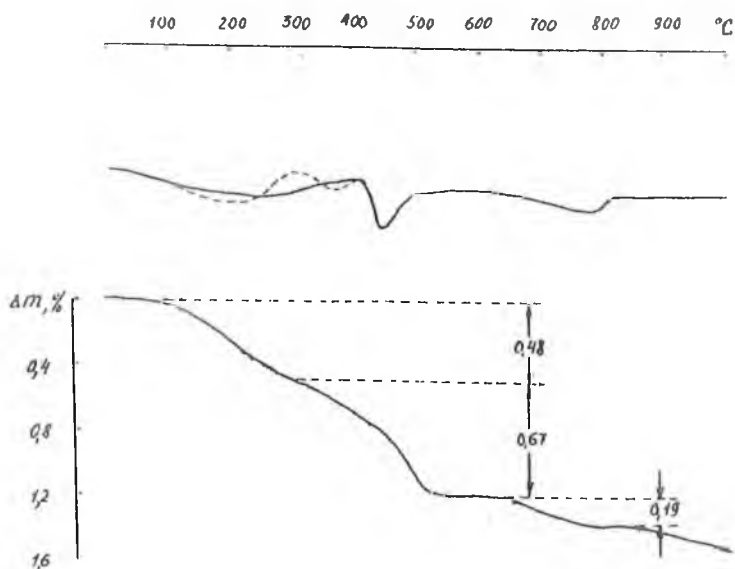


Рис. 5. Дериватограмма НАр, полученного в системе с  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ .

котемпературная ветвь термограммы выположена, эндотермические эффекты с максимумами при 200 и 400°C при данном содержании брусшита не проявлены. Обезвоживанию брусшита и гидроокиси кальция отвечает эффект с максимумом при 450°C, разложению карбоната кальция неглубокий асимметричный эффект в интервале 600—800°C.

В отношении указанных реакций, особенно обезвоживания брусшита, более информативна термовесовая кривая. Потеря массы до 300°C (0.48 %) относится к молекулярной воде брусшита, дальнейшее изменение массы в интервале 300—500°C связано с удалением конституционной воды брусшита (0.12 %) и гидроокиси кальция (0.55 %). После декарбонизации карбоната кальция (0.19 %  $\text{CO}_2$ ) потеря массы продолжается. Последнее, очевидно, можно объяснить сложным анионным составом НАр, снижающим его термическую устойчивость.

Результаты расчетов по данным термовесового анализа ряда проб представлены в табл. 5.

Таблица 5

Результаты термовесового определения примесей в синтетическом гидроксилapatите, полученном в различных условиях

Реактив	Ca/P	Состав продуктов синтеза, мас. %					
		брушит	монетит	Ca(OH) <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>	Всего примесей	НАр
Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	1.5	8.60	0.98	0.27	1.5	11.35	88.65
	1.67	8.30	—	—	2.07	10.37	89.63
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0.6	2.33	—	0.37	1.34	4.04	95.96
	1.67	7.46	—	1.07	9.11	17.64	82.36
(NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0.6	2.87	2.65	0.7	0.57	6.79	93.21
	1.67	3.14	4.54	1.25	3.41	12.34	87.66
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	1.3	2.30	—	2.26	0.43	4.99	95.01
	1.4	4.78	—	0.80	1.25	6.83	93.17
	1.67	2.64	—	2.47	9.93	15.04	84.96
NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0.6	2.45	—	0.66	0.73	3.84	96.16
	1.67	6.31	—	1.97	7.44	15.72	84.28

Из табл. 5 видно, что наиболее чистым является НАр, полученный из фосфатов аммония и фосфата калия при недостатке ионов кальция в системе относительно стехиометрии в системе. Их дифрактограммы не содержат примесных линий и только термовесовой анализ позволяет однозначно установить присутствие в НАр примесей. Для трикальцийфосфата такой зависимости не наблюдается.

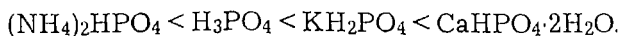
**Исследования НАр методом электронной микроскопии.** Тонкодисперсность, поликомпонентный состав продуктов синтеза требуют применения комплекса физических методов: помимо обязательного рентгенофазового анализа, прежде всего, метода электронной микроскопии, который позволяет получить информацию о тончайших особенностях отдельных микрокристаллов, изучить зависимость гранулометрического состава и морфологических характеристик НАр от физико-химических параметров синтеза.

Основными задачами электронномикроскопического исследования являются: изучение продуктов синтеза для определения влияния химического состава исходных реагентов, температуры и продолжительности синтеза на степень раскристаллизованности, гранулометрический состав и морфологические особенности НАр.

Методом электронной микроскопии изучался только монофазный НАр. Более подробно методика проведения электронномикроскопического исследования приведена в работе [12].

Проведенные исследования показали, что электронномикроскопические изображения НАр представляют собой волокнистые микрокристаллы различной морфологии. В большинстве случаев это смесь тонковолокнистых микрокристаллов со столбчатыми и столбчатыми уплощенными.

В исследованных системах  $((\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4, \text{KH}_2\text{PO}_4, \text{H}_3\text{PO}_4, \text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$  в изотермическом режиме при температуре  $300^\circ\text{C}$  продолжительность экспериментов была трое суток. НАр хорошо раскристаллизован и представлен двумя морфологическими разновидностями: волокнистыми с осевым числом от 20 до 50 и разнообразными столбчатыми, хорошо ограненными микрокристаллами с удлинением не более 8. Тонковолокнистые микрокристаллы почти во всех системах приблизительно одного порядка и только в системе с использованием гидрофосфата кальция они значительно крупнее. Размер столбчатых кристаллов увеличивается в ряду реагентов:



Результаты исследований показали, что присутствие ионов  $\text{NH}_4^+$  в системе приводит к образованию столбчатых микрокристаллов, максимальный размер которых при данных параметрах не превышает 0,3 мкм в длину. При введении ионов  $\text{K}^+$  образующиеся столбчатые микрокристаллы уплощены и на порядок крупнее. Самые крупные микрокристаллы НАр при прочих равных условиях образуются в

системе с  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . При среднем размере кристалликов 2—10 мкм самые большие из них достигают десятых долей миллиметра.

Изучение влияния температуры на степень кристалличности (раскристаллизованность) НАр для системы с  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  в опытах продолжительностью одни сутки показало, что при  $100^\circ\text{C}$  НАр плохо раскристаллизован, кристаллики еще только в стадии оформления. На фоне слабо раскристаллизованных вытянутых изогнутых волокон выделяются столбчатые уплощенные микрокристаллы с хорошо выраженными гранями, тонкие, прозрачные для пучка электронов. Данные рентгенофазового анализа также указывают на низкую степень кристалличности. При  $200^\circ\text{C}$  НАр раскристаллизован лучше, однако еще не полностью. Тонковолокнистые кристаллики имеют четкие очертания и менее пластичны, столбчатые уплощенные хорошо оформлены и также прозрачны для пучка электронов. Повышение температуры до  $250^\circ\text{C}$  способствует полной раскристаллизации НАр, микрокристаллы обеих морфологических разновидностей имеют четкие грани. Волокнистые кристаллики потеряли пластичность. Увеличивается на порядок разброс по гранулометрическому составу. Кристаллики достигают единиц микрометров в длину. При  $300^\circ\text{C}$  проба представлена полностью раскристаллизованным НАр. На фоне мелких выделяются относительно крупные микрокристаллы. Размер самых крупных зерен достигает первых десятков микрометров в длину.

Продолжительность синтеза НАр находится в тесной обратной зависимости от температуры. При  $300^\circ\text{C}$  в опыте продолжительностью одни сутки отдельные уплощенные столбчатые микрокристаллы на фоне не полностью раскристаллизованной массы появляются уже в первые часы синтеза. Увеличение продолжительности синтеза ведет как к полной раскристаллизации основной массы, так и к увеличению размеров этого типа кристалликов. Помимо уплощенных кристалликов, НАр представлен также относительно мелкими столбчатыми микрокристаллами. Продолжи-

тельность синтеза не влияет на размер этого вида кристалликов, который во всех опытах приблизительно одного порядка ( $< 0.1—0.3$  мкм). Только при продолжительности синтеза в 10 суток отдельные мелкие столбчатые кристаллики имеют нечеткие, как бы размытые грани. Вероятно при увеличении продолжительности синтеза, одновременно с ростом крупных уплощенных кристалликов идет подрастворение более мелких.

Исследования показали, что столбчатые уплощенные микрокристаллы, характерные для системы с  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , появляются первыми на фоне слабо раскристаллизованной основной массы уже при  $100^\circ\text{C}$ , при  $200^\circ\text{C}$  приобретают четкую огранку, а при  $300^\circ\text{C}$  кристаллизуются в первые часы синтеза и вырастают крупнее при увеличении продолжительности синтеза, что можно объяснить либо за счет энергетически выгодной морфологии, либо более благоприятным расположением по объему автоклава. Хорошо раскристаллизованный НАр в системе с использованием дигидрофосфата калия образуется при температуре  $250^\circ\text{C}$ , продолжительности не менее суток.

Использование метода температурного градиента для синтеза НАр в системе с  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  приводит к синтезу более крупных ( $\sim$  в 2 раза) микрокристаллов, а проба более однородна по гранулометрическому составу. Увеличения размеров микрокристаллов НАр в системе с  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  удалось достичь путем перекристаллизации синтетического НАр в условиях, аналогичных условиям синтеза НАр. Происходит увеличение размеров обеих морфологических разновидностей НАр. Отдельные микрокристаллы достигают десятых долей миллиметра в длину. Таким образом, можно предположить, что наличие ионов  $\text{NH}^+$  в системе замедляет процесс кристаллизации НАр, и только вариацией технологических параметров можно достичь увеличения размеров микрокристаллов.

**Исследования НАр методом химического анализа.** Химический анализ был выполнен для продуктов синтеза, полученных при использовании реактивов  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ,

$\text{KN}_2\text{PO}_4$ , и  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  в опытах продолжительностью от 0.3 до 10 суток при температурах 250 и 300°C. Результаты анализов, приведенные в табл. 6, показывают, что почти во всех опытах с увеличением температуры эксперимента в продуктах синтеза увеличивается содержание ионов фтора. Проведенная статистическая обработка результатов химического анализа дает положительную значимую зависимость содержания ионов фтора от температуры. Повышенное содержание ионов фтора можно объяснить нестабильностью фторопласта при работе на предельных для него температурах.

Использование в качестве источника фосфора реактива  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  и при добавлении раствора КОН для изменения рН среды синтеза (то есть при введении в систему ионов калия) приводит к повышению на порядок содержания этих ионов в полученных продуктах по сравнению с системами, не содержащими калий. Содержание калия в продуктах синтеза напрямую зависит от продолжительности эксперимента и наблюдается обратная, еще более значимая зависимость от температуры. Скорее всего, в начальные моменты синтеза при высокой температуре наиболее благоприятные условия для синтеза "чистого" НАр, калий еще не успевает войти в структуру НАр.

По результатам химического анализа для каждой пробы было рассчитано соотношение Са/Р в продуктах синтеза, являющееся одним из качественных показателей НАр. Из табл. 6 видно, что отношение Са/Р в анализируемом НАр менялось от 1.50 до 1.68, что подтверждает его склонность к нестехиометрии при сохранении структуры.

### Выводы

Проведенные исследования показали, что задаваемые физико-химические параметры гидротермального синтеза влияют на свойства получаемого синтетического НАр. Так температура и продолжительность синтеза, находящиеся в обратной между собой зависимости, влияют на степень кристалличности НАр. Химический состав используемых реагентов определяет морфологические характеристики,

Таблица 6

## Результаты химических анализов продуктов синтеза

Источник Р	Добавки	pH1	pH2	Время опыта, сут	Температура, С	CaO, вес. %	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , вес. %	K <sub>2</sub> O, вес. %	F <sup>-</sup> , вес. %	H <sub>2</sub> O, вес. %	CO <sub>2</sub> , вес. %	Ca/P
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	—	7	7	10	300	53.96	44.01	0.7	0.46	0.41	не опр.	1.53
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	—	7	7	0.3	300	54.98	42.5	1.07	0.28	0.86	не опр.	1.64
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	—	7	7	0.3	300	54.28	41.58	0.70	0.05	не опр.	< 0.22	1.65
NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	NH <sub>4</sub> OH	8	7	10	300	54.32	45.09	0.10	0.70	0.19	не опр.	1.53
NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	NH <sub>4</sub> OH	7	9	10	300	54.27	41.31	< 0.10	0.37	не опр.	< 0.22	1.67
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	—	6	7	1.0	250	54.32	44.29	0.95	0.11	0.84	не опр.	1.56
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	—	6	7	7.0	250	52.54	44.51	2.53	0.11	0.75	не опр.	1.50
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	—	7	7	3.5	300	54.27	41.44	0.60	0.55	не опр.	< 0.22	1.66
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	—	6	7	10	250	51.92	41.59	2.30	0.23	не опр.	0.44	1.58
NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	—	9	7	10	300	53.91	41.89	< 0.10	0.13	не опр.	< 0.22	1.63
NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	—	6	6	10	250	53.54	41.77	< 0.10	0.06	не опр.	0.33	1.63
NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	NH <sub>4</sub> OH	11	10	10	300	53.96	45.61	0.06	0.33	0.45	не опр.	1.50
NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	NH <sub>4</sub> OH	8	10	10	250	53.96	45.29	0.10	0.15	0.39	не опр.	1.51
NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	NH <sub>4</sub> OH	7	10	10	250	54.67	45.01	0.10	0.15	0.45	не опр.	1.54
NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	NH <sub>4</sub> OH	10	9	10	300	54.27	41.31	< 0.10	0.46	не опр.	< 0.22	1.67
NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	NH <sub>4</sub> OH	7	10	10	250	54.65	41.31	< 0.10	0.05	не опр.	0.33	1.68
Ca(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	KOH	9	6	10	300	49.80	41.08	2.80	0.18	не опр.	0.77	1.54
Ca(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	KOH	10	7	10	300	49.28	40.34	2.80	0.12	не опр.	0.33	1.53

гранулометрический и химический составы НАр. Параметры элементарной ячейки НАр зависят от химических параметров и продолжительности синтеза. Следовательно, изменяя параметры синтеза, можно получать синтетический НАр с заданными свойствами.

### Список литературы

1. *Вертман А. А., Епачинцев О. Г., Звездин Ю. И.* Свойства компактов из биоактивной керамики // Докл. АН. 1992. Т. 322. № 2. С. 338—340.
2. *Yamashita K., Kanazawa T.* Hydroxyapatite // Inorg. Phosphate Mater. Tokyo, 1989. P. 15—54.
3. Апатиты. М.: Наука, 1968. С. 424.
4. *Момма Х.* Синтез и химия апатитов. Секубай, 1985. С. 237—243.
5. *Казов М. Н. и др.* Синтез гидроксилapatита в гидротермальных условиях. Караганда, 1975. С. 17.
6. *Havek E. and an.* Hydrothermalsynthese von Calcium-Apatiten // Z. Anorg. Allgem. Chem. 1958. 295. S.241—246.
7. *Mengeot M. and al.* Growth of Hydroxyapatite by Hydrothermal metod // J. Cryst. Growth. 19. 1973. P. 199.
8. *Arends J. and al.* Preparation of Pure Hydroxyapatite single crystals by Hydrothermal recrystallization // J. Cryst. Growth. 46. 2. 1979. P. 213—220.
9. *Кожбахтеева Т. Н., Степанова Т. А., Шутова Л. А. и др.* Получение гидроксилapatита // Тезисы 8 Всесоюзного совещания по росту кристаллов. Харьков, 1992. С. 100—101.
10. *Кастов И.* Минералогия. М.: Мир, 1971. С. 584.
11. *Skinner W.* Studies in the Basic Mineralizing Sistem, CaO—P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>—H<sub>2</sub>O // Calc. Tiss. Res. 1974. V. 14. P. 3—14.
12. *Кожбахтеева Т.Н., Хаджи И.П., Марьин А. А., Шутова Л. А.* Электронномикроскопическое изучение морфологии и структуры гидроксилapatита, полученного в гидротермальных условиях // Труды ВНИИСИМС. Т. XIV. 1997. С. 241—250.

# КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ ОРТОГЕРМАНАТА ВИСМУТА В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

Е. М. Кожбахтеев, А. А. Марьин

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 фазообразования в системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -минерализатор.

Настоящая работа посвящена изучению процесса кристаллизации в системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-NH}_4\text{F-H}_2\text{O}$  при средних температурах и давлении, выяснению последовательности образования фаз в зависимости от соотношения компонентов  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{:GeO}_2$  в исходной шихте и концентрации водных растворов  $\text{NH}_4\text{F}$ .

Подробно методика проведения экспериментов и применяемая аппаратура описана в [1].

Основные результаты исследований по кристаллизации в системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-NH}_4\text{F-H}_2\text{O}$  представлены в виде N-C-диаграммы (N — мольное соотношение оксидов, C — концентрация водного раствора  $\text{NH}_4\text{F}$ , рис. 1). В системе кристаллизуются 2 фазы:

$\text{BiOF}$  — бесцветные, прозрачные тетрагональные кристаллы с совершенной спайностью по (100), размер кристаллов до 5 мм;

$\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  — прозрачные, бесцветные кристаллы со стекляннм блеском, кристаллизуются в виде тригонритетраэдров, размер кристаллов до 3 мм.

При концентрации водного раствора  $\text{NH}_4\text{F}$  до 0.5 М поле кристаллизации  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  ограничено мольными отношениями компонентов исходной шихты  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{:GeO}_2$  от 0.05 до 2.5. С ростом концентрации раствора  $\text{NH}_4\text{F}$  поле кристаллизации ортогерманата висмута сужается в сторону увеличе-

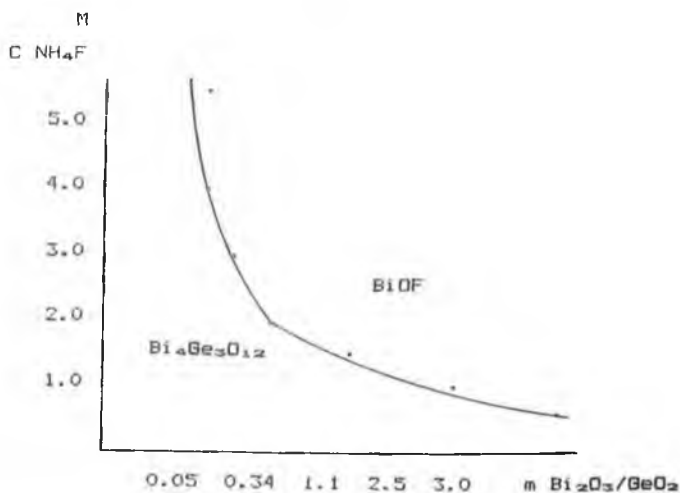


Рис. 1. Схема полей кристаллизации в системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-NH}_4\text{F-H}_2\text{O}$  при 575 К и давлении 50 МПа.

ния содержания  $\text{GeO}_2$  в исходной шихте, однако при достижении концентрации раствора 3 М происходит излом границы, разделяющей поля кристаллизации  $\text{BiOF}$  и  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ , после чего величина полей кристаллизации практически не изменяется вплоть до предельно исследованной концентрации: в области низких концентраций раствора  $\text{NH}_4\text{F}$  фазообразование в системе определяется концентрацией минерализатора, при концентрации раствора более 3 М — соотношением компонентов в шихте.

При мольном отношении компонентов шихты  $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{GeO}_2$  от 0.4 до 0.7 и концентрации раствора  $\text{NH}_4\text{F}$  2.5 М обе фазы кристаллизуются в зоне роста автоклава одновременно. При отношении  $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{GeO}_2$  менее 0.4 в зоне роста кристаллизуется только ортогерманат висмута при любой концентрации  $\text{NH}_4\text{F}$ .  $\text{BiOF}$  является единственной кристаллизующейся фазой в зоне роста автоклава при концентрации рас-

твора  $\text{NH}_4\text{F}$  более 2.5 М и соотношении компонентов  $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{GeO}_2$  более 0.7.

При сопоставлении полей кристаллизации в системах  $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2-\text{Na}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$  [2] и  $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2-\text{NH}_4\text{F}-\text{H}_2\text{O}$  виден различный характер реакций, протекающих в них. Это различие связано, по-видимому, в первую очередь, с изменением растворимости  $\text{GeO}_2$  и с возможностью существования катионных форм германия. В сильно щелочных растворах происходит полимеризация германия с образованием пента- и гексакоординированных комплексных анионов  $[\text{Ge}(\text{OH})_5]^-$  и  $[\text{Ge}(\text{OH})_3]^-$  [3]. В сильно кислых растворах существование катионных форм подтверждается образованием ферроцианида германила  $[\text{Ge}(\text{OH})_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  в 4–5 N HCl [4].

Катионные формы германия были обнаружены уже при рН 7, с понижением рН до 1 их количество возрастает с  $10^{-5}$  до 19 % от общего содержания германия в растворе [5].

Кинетика гидротермального синтеза ортогерманата висмута исследовалась при температуре 570 К и давлении 50 МПа. Результаты экспериментов по синтезу  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  приведены в таблице.

Таблица

№	Время опыта, час	Выход $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ , %	Синтезированные фазы	Относительное содержание фаз, %
1	2	20	$\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$	40
			BiOF	15
			$\text{NH}_4\text{H}_3\text{Ge}_2\text{O}_6$	15
2	4	35	$\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$	35
			BiOF	12
			BiOF	10
3	10	70	$\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$	20
			BiOF	5
4	20	80	$\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$	15
			BiOF	5
6	40	85	$\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$	10
			BiOF	< 5
7	60	90	$\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$	< 5
8	120	100	—	—

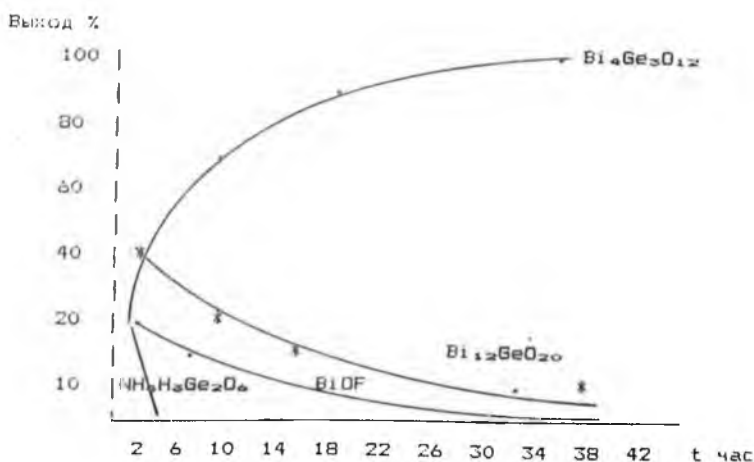


Рис. 2. Кинетические кривые синтеза фаз в системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-NH}_4\text{F-H}_2\text{O}$ .

Изучение продуктов реакций показывает, что образование ортогерманата висмута имеет последовательно-параллельный характер и протекает по следующей схеме:

1.  $4\text{Bi}_2\text{O}_3 + 3\text{GeO}_2 = \text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$
2.  $6\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{GeO}_2 = \text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$
3.  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20} + 8\text{GeO}_2 = 3\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$
4.  $\text{Bi}_2\text{O}_3 + 2\text{NH}_4\text{F} + \text{H}_2\text{O} = \text{BiOF} + 2\text{NH}_4^+$
5.  $4\text{BiOF} + 3\text{GeO}_2 + \text{NH}_4^+ = \text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12} + \text{NH}_4\text{F}$
6.  $2\text{GeO}_2 + \text{NH}_4\text{F} + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4\text{H}_3\text{Ge}_2\text{O}_6 + \text{HF}$
7.  $3\text{NH}_4\text{H}_3\text{Ge}_2\text{O}_6 + 4\text{Bi}_2\text{O}_3 + 3\text{HF} = 2\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12} + 3\text{NH}_4\text{F} + 6\text{H}_2\text{O}$ .

Кинетические кривые (рис. 2), построенные в координатах "выход-время", показывают, что выход ортогерманата висмута быстро растет и через сутки достигает практически 100 %.

## Выводы

Изучены условия гидротермальной кристаллизации в системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-NH}_4\text{F-H}_2\text{O}$ . Определены поля кристаллизации фаз в зависимости от концентрации раствора и соотношения компонентов. Изучение кинетики показало, что образование ортогерманата висмута происходит в результате параллельно-последовательных реакций.

## Список литературы

1. *Марьин А. А.* // Сб. Проблемы эксперимента в твердофазной и гидротермальной аппаратуре высокого давления. М.: Наука, 1982. С. 214—219.
2. *Марьин А. А., Кожбахтеев Е. М.* // Труды II Международной конференции "Реальная структура и свойства ацентричных кристаллов". Александров, 1995. С. 322—326.
3. *Brintzinger H.* // Z. anorg. Chem. 1948. 98. P. 256.
4. *Peisah M., Pugh W., Sebba F.* // J. Chem. Soc. 1950. P. 949.
5. *Андреанов А. М., Назаренко В. А.* // Ж. теор. химии. 1964. 7. 1527.

# ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ ЛЕЙКОСАПФИРА ИЗ РАСПЛАВА

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

Кристаллы лейкосапфира широко используются в различных областях техники благодаря своим исключительным свойствам: высокой оптической прозрачности практически во всем спектральном диапазоне длин волн, радиационной и химической стойкости, повышенной твердости и жаропрочности и т. д.

Изделия из монокристаллов лейкосапфира применяются в микроэлектронике для производства больших интегральных схем, в качестве входных окон полупроводниковых и электрорадиационных приборов, иллюминаторов космических кораблей, подводных лодок и т. д.

Кристаллы лейкосапфира выращиваются преимущественно из расплава методами Вернейля, Чохральского, направленной кристаллизации. При этом качество получаемых кристаллов определяется не только способом синтеза, но и такими факторами, как атмосфера роста, исходные компоненты, материалы теплового узла, тигля и т. п. В предлагаемой работе исследовалась зависимость оптического поглощения кристаллов от состава атмосферы выращивания и различных исходных компонентов. Рассмотрено также влияние  $\gamma$ -облучения и отжига на качество монокристаллов лейкосапфира.

Монокристаллы лейкосапфира растили методом горизонтальной направленной кристаллизации на установке "Сапфир". Использовались следующие исходные компоненты: отходы вернейлевских монокристаллов с небольшим (не больше 0.01 мас. %) содержанием титана (так называемый бой кристаллов), керамические резцы марки ВО-Р, абразивный корунд с крупностью зерна М24 и порошкообразный оксид алюминия квалификации "чда". Выращивание кристаллов проводилось в вакууме  $10^{-5}$  мм. рт. ст. (вольфрам-молибденовая оснастка ростовой камеры) и в протоке

особо чистого аргона (графитовая оснастка). Использовались контейнеры из молибдена марки МЧВП с толщиной стенок 0.3 и 0.5 мм, вмещающие от 200 до 1600 г шихты. Скорость выращивания кристаллов варьировалась от 1.5 до 10 мм/ч. Оценка качества полученных кристаллов проводилась визуально (газовые и твердые включения, макроблочность) и по спектрам оптического поглощения.

Спектры оптического поглощения снимались на спектрофотометре "Specord M40" в диапазоне  $50\,000\text{--}11\,000\text{ см}^{-1}$  при комнатной температуре. Образцы подвергались  $\gamma$ -облучению (доза  $10^{-7}$  Р) и отжигу на воздухе до температуры  $1000^\circ\text{C}$ .

Известно [1], что при плавлении оксид алюминия диссоциирует с образованием свободного кислорода и оксидов  $\text{AlO}_2^- - \text{Al}_T^+$ . В высокотемпературной углеродосодержащей среде происходит взаимодействие в паровой фазе атомов кислорода и оксида углерода. Это приводит к понижению парциального давления кислорода в паровой фазе и изменению температуры плавления кристаллов. В частности, при выращивании кристаллов лейкосапфира в протоке аргона в камере с углеродной оснасткой температура плавления была ниже, чем в аналогичных условиях в вакууме (вольфрам-молибденовая оснастка). Температура плавления изменялась при использовании различных исходных реактивов. Самая низкая температура плавления наблюдалась при плавлении порошкообразных оксидов, самая высокая — монокристаллического боя. В объеме монокристаллов, выращенных из порошкообразных оксидов, содержалось множество газовых включений. Кристаллы без включений были получены только при малых скоростях протяжки контейнера. Аналогичные явления наблюдались и при выращивании кристаллов из резцов. При получении лейкосапфира из монокристаллического боя кристаллы были прозрачные с сиренево-розовым оттенком. При выращивании лейкосапфира в протоке аргона в тонком придонном

слое кристалла наблюдались видимые глазом газовые включения.

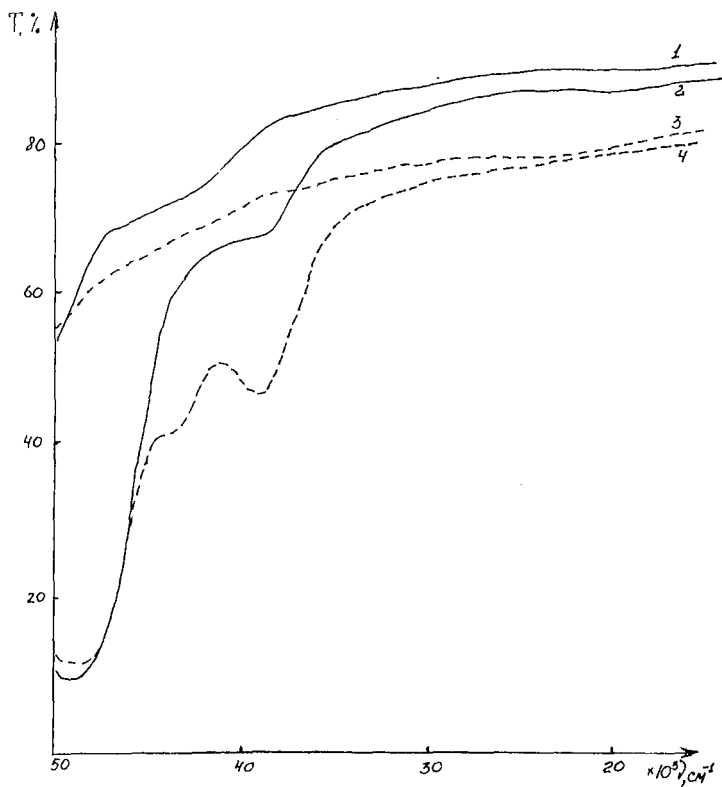
Выращивание кристаллов лейкосапфира в вакууме сопровождалось активным взаимодействием продуктов диссоциации расплава с молибденовым контейнером. Это проявлялось в утонении стенок контейнера, особенно в участках выше уровня расплава, а также в напылении металла на свободной поверхности кристалла. Давление свободного кислорода, температура плавления варьировались аналогично условиям выращивания в газовой среде в зависимости от состояния исходных компонентов. Следует отметить, что при выращивании в вакууме газовые включения были сосредоточены в хвостовой части кристалла, что свидетельствует об их оттеснении фронтом кристаллизации.

В спектрах поглощения кристаллов  $Al_2O_3$  независимо от исходных компонентов, выращенных в среде аргона, и кристаллов, выращенных в вакууме, в видимой области спектра различий не наблюдалось: присутствовала слабая широкая полоса в области  $20\ 600\text{ см}^{-1}$ , связанная с поглощением ионов  $Ti^{3+}$ , вошедших в виде неконтролируемой примеси из исходных реактивов (рисунки).

В ультрафиолетовой области у кристаллов, полученных в разных условиях, появлялись различия в спектрах поглощения. В частности, в кристаллах, выращенных в среде аргона, наблюдались широкая интенсивная полоса с максимумом  $\sim 48\ 500\text{ см}^{-1}$  и широкая слабая полоса  $\sim 39\ 000\text{ см}^{-1}$ . После  $\gamma$ -облучения образцов полоса  $48\ 500\text{ см}^{-1}$  осложнялась перегибом  $43\ 500\text{ см}^{-1}$  и возрастала интенсивность полосы  $39\ 000\text{ см}^{-1}$ . Последующий отжиг образцов на воздухе характер спектров не изменил.

Выращивание лейкосапфира в аргон-углеродной среде приводит к появлению интенсивных полос в УФ-области, связанных с анионной расстехиометризацией [1]. Анионная нестехиометрия обусловлена диффузией анионных вакансий в объем кристалла.

В образцах лейкосапфира, выращенного в вакууме, наблюдалась широкая полоса в области  $43\ 800\text{ см}^{-1}$ .  $\gamma$ -облуче-



**Рис.** Спектры оптического поглощения монокристаллов лейкосапфира, выращенных: 1 и 3 — в вакууме (3 — после  $\gamma$ -облучения), 2 и 4 — в аргоноуглеродной среде (4 — после  $\gamma$ -облучения).

ние и последующий отжиг на воздухе привели к уменьшению интенсивности указанной полосы. В видимой области после  $\gamma$ -облучения появилась слабая полоса в области  $28\,000\text{ см}^{-1}$ . В ряде работ эта полоса интерпретируется как поглощение, связанное с ионами  $\text{Ti}^{4+}$  [1]. Облучение и отжиг приводят к изменениям в спектре кристаллов, выращенных в вакууме, и могут улучшить пропускание в ультрафиолетовой области.

Авторы благодарят Егорычеву О. А. за предоставленные образцы лейкосапфира, выращенные в графитовом тепловом узле.

### **Список литературы**

1. *Добровинская Е. Р., Литвинов Л. А., Пищик В. В.* Монокристаллы корунда. Киев: Наукова думка, 1994. 256 с.

# КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ТУГОПЛАВКИХ БОРАТОВ: ПРОБЛЕМЫ И ВОЗМОЖНОСТИ

Н. И. Леонюк

## Введение

Получение новых кристаллов сложного химического состава сдерживается теоретическими, методическими, инструментальными и другими причинами, ограничивающими возможности воздействия экспериментатора на процесс их роста из многокомпонентных систем. В то же время, от успехов в этом деле напрямую зависит динамика выявления новых физических эффектов и свойств, поскольку традиционные кристаллы сравнительно простого состава уже в основном исчерпали в этом плане свои ресурсы.

К подобного рода сложным, но перспективным объектам относятся тугоплавкие бораты, фосфаты, силикаты в силу многообразия их структур, связанного со склонностью бора, фосфора и кремния к формированию с кислородом анионов и полианионов, разнообразных по составу и конфигурации. В частности, к настоящему времени синтезировано несколько сотен безводных боратов с различными анионами и полианионами на основе борокислородных треугольников и тетраэдров [1]. Однако эта склонность к полимеризации способствует стеклообразованию, что в большинстве случаев является серьезным барьером при попытках выращивания кристаллов. Следовательно, анализ механизма формирования новых структур в поликомпонентных расплавах боратов представляется полезным для физико-химического и кристаллохимического обоснования управляемого синтеза новых монокристаллов. В данном сообщении специфика кристаллизации этого класса своего рода неорганических полимеров рассмотрена с позиций их кислотно-основных свойств.

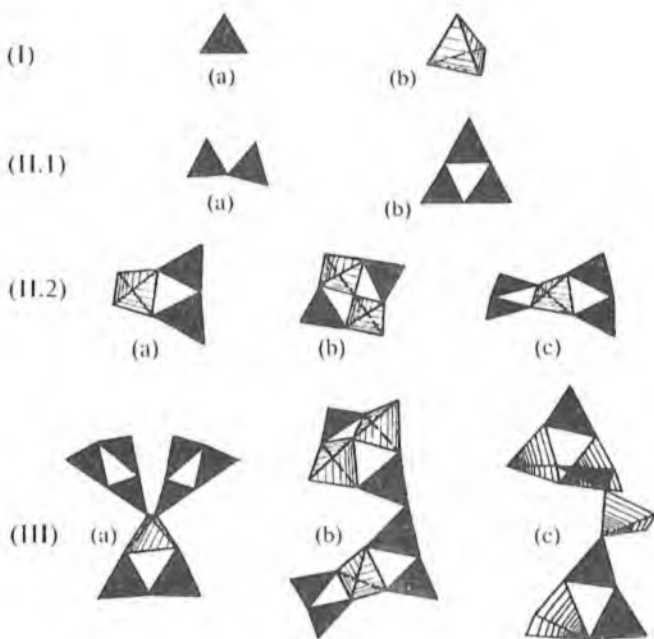
## Кристаллохимические предпосылки физико-химических свойств поликомпонентных расплавов боратов

В структурах безводных боратов, особенно сложных, преобладают изолированные  $\text{BO}_3$ -треугольники (около 65 % соединений). Почти половину остальных составляют каркасные соединения, в которых  $\text{BO}_3$ -треугольники и  $\text{BO}_4$ -тетраэдры делят между собой вершины, т. е. атомы кислорода, и образуют трехмерную борокислородную вязь. Затем следуют островные, слоистые и цепочечные. У более чем 50 типов этих анионов и полианионов можно выделить по уровню сложности 3 категории их "строительных деталей" (рис. 1, табл. 1). Первый, наиболее простой ("элементарный") уровень — это собственно  $\text{BO}_3$ -треугольники и  $\text{BO}_4$ -тетраэдры, или фундаментальные структурные единицы, сокращенно — ФСЕ (рис. 1, I), которые в структурах ортоборатов не контактируют друг с другом. Строительные единицы второго уровня сложности, комбинированные строительные единицы (КСЕ), содержат от 2 до 5 треугольников и/или тетраэдров (рис. 1, II.1 и II.2). Они сравнительно компактны и могут находиться как в изолированном виде в островных структурах, так и охотно формируют цепи, слои

Таблица 1  
Типы анионов в структурах безводных боратов

КСЕ	ПРП*
2Δ	$(2\Delta+1\Box)+(3\Delta)$
3Δ	$(2\Delta+1\Box)+(3\Delta+2\Box)$
1Δ+2□	$(2\Delta+1\Box)+(2\Delta+1\Box)+(1\Box)$
2Δ+1□	$(2\Delta+1\Box)+(4\Delta+1\Box)$
2Δ+2□ (2 типа)	$(2\Delta+1\Box)+(4\Delta+1\Box)+(1\Box)$
2Δ+3□	$(2\Delta+1\Box)+(4\Delta+1\Box)+(1\Delta)+(1/2\Box)$
2Δ+4□	$(2\Delta+2\Box)+(4\Delta+1\Box)$ (2 типа)
3Δ+2□	$(2\Delta+2\Box)+(1\Delta)+(1\Box)$
4Δ+1□	$(2\Delta+2\Box)+(1\Delta+2)+(1\Delta)$
4Δ+4□	$(2\Delta+3)+(1\Box)$
6Δ+4□	$(3\Delta+3\Box)+(1\Delta)$
3□ (2 типа)	$(3\Delta+2\Box)+(1\Delta+2\Box)$
4□ (2 типа)	$(1\Delta)+(6\Box)$
6□ (2 типа)	-
8□	-

\* Указаны лишь отличающиеся от ФСЕ и КСЕ.



**Рис. 1.** Три категории “строительных деталей” анионов и полианионов (в полиэдрическом изображении) в атомных структурах безводных боратов:

(I) в изолированном виде представлены только в ортоборатах ( $a — \Delta$ ,  $b — \square$ );

(II.1) изолированные — в пиро- и метаборатах ( $a — 2\Delta$  и  $b — 3\Delta$ , соответственно) или цепочечные — в метаборатах ( $n\Delta$ );

(II.2) в каркасных и слоистых структурах ( $a — (2\Delta + 1\square)$ ,  $b — (2\Delta + 2\square)$ ,  $c — (4\Delta + 1\square)$ );

(III) в каркасных и слоистых структурах ( $a — 2(3\Delta) + (2\Delta + 1\square)$ ,  $b — (4\Delta + 1\square) + (2\Delta + \square)$ ,  $c — (2\Delta + 2\square) + (2\Delta + 1\square) + 1\square$ ).

и трехмерные сетки (каркасы) в мета- и полиборатах. Конструкции третьей категории сложности — полные радикалы полианионов (ПРП) — состоят из первых и вторых и представляют собой полные повторяющиеся фрагменты

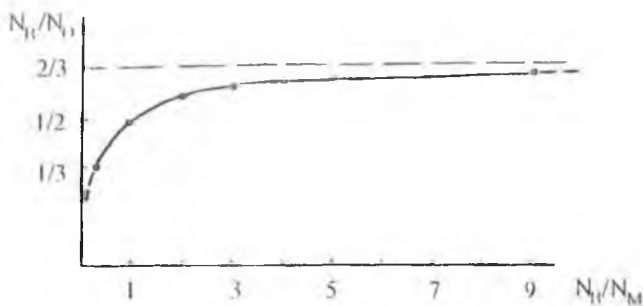


Рис. 2. Зависимость полимеризации анионов ( $N_B/N_O$ ) от  $N = N_M/N_B$  в структурах щелочных боратов.

полианионов, по валовому составу равные или кратные борокислородным анионным частям структурных формул боратов.

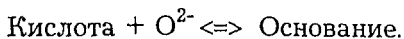
Полимеризация анионов усиливается с уменьшением отношения  $N = N_M/N_B$  ( $N$ -фактора), где  $N_M$  и  $N_B$  — соответственно общее число катионов и анионов в элементарной ячейке кристаллической структуры бората, а также с понижением валентности катионов. При этом возрастает отношение числа атомов бора к атомам кислорода ( $N_B/N_O$ ) и увеличивается значение  $n = n_\Delta/n_\square$  (при  $N \leq 1$ ), где  $n_\Delta$  и  $n_\square$  — соответственно количества  $BO_3$ -треугольников и  $BO_4$ -тетраэдров в структуре. В табл. 2 и на рис. 2 это продемонстрировано для боратов одновалентных элементов.

Следовательно, 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 сравнительно прочные координационные полиэдры из атомов кислорода, составляющие обычно основу структур таких боратов. Устойчивость анионов утрачивает решающее значение, и в связи с

ослаблением тенденции к полимеризации в этих случаях широко распространены не только структуры с изолированными  $\text{VO}_3^-$  треугольниками, но устойчивы и бораты с изолированными тетраэдрами, имеющими еще больший отрицательный заряд, -5.

Все это позволяет применить хорошо известную теорию Люкса-Флуда [2, 3] для оценки кислотно-основных свойств боратов и

их расплавов, согласно которой эти свойства зависят от активности иона кислорода, исходя из уравнения:



На основе кристаллохимических критериев активность кислорода определяется как функция формального заряда полианиона  $\text{V}_n\text{O}_m^-$ . Действительно, с усилением полимеризации аниона уменьшается число "свободных" связей у атомов кислорода. Поэтому активность  $\text{O}^{2-}$ , а следовательно и реакционная способность расплава, у них падает с увеличением отношения  $N_B/N_O$ . Для поликомпонентных стеклообразующих расплавов это может быть также одним из критериев для прогноза кристаллизации тех или иных фаз.

Изложенная концепция экспериментально подтверждена, в первую очередь, при исследовании процессов кристаллизации новых, но уже проявивших уникальные физичес-

Таблица 2

Структурные единицы в анионах щелочных боратов (см. также [1])

	ПРП	Соединение
1/3	(1Δ)	$3\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
1	(nΔ)	$\alpha\text{-}3\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
	(3Δ)	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
		$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
		$\text{Rb}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$
	$\text{Cs}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$	
2	$(2\Delta+2\Box)$	$\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$
	$(2\Delta+2\Box)' + (2\Delta+2\Box)''$	$\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$
3	$(2\Delta+1\Box)$	$\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$
	$(4\Delta+1\Box) + (2\Delta+2\Box)$	$\alpha\text{-Na}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$
4	$(4\Delta+1\Box) + (2\Delta+1\Box)$	$\alpha\text{-Na}_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$
5	$(4\Delta+1\Box)$	$\alpha\text{-}, \beta\text{-K}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$
		$\beta\text{-Rb}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$
9	$(3\Delta+1\Box) + 2(3\Delta)$	$\text{Cs}_2\text{O} \cdot 9\text{B}_2\text{O}_3$

кие эффекты, двойных боратов с общей химической формулой  $RM_3(BO_3)_4$ , где R — иттрий, лантан или лантаноиды, а M — алюминий, железо, галлий или хром [4]. Потенциально широкие пределы изменения химического состава этих соединений в рамках одного структурного типа открывали перспективу выяснения характера влияния внутренних и внешних факторов на тонкие особенности формирования атомной структуры в поликомпонентных стеклообразующих расплавах, на механизм, кинетику роста, внутреннюю однородность и внешнюю форму кристаллов.

Рассмотренные особенности распространяются как на расплавы боратов, так и на боратные стекла. Поскольку химические связи между атомами в таких вязких расплавах перераспределяются медленно, то приготовленные при быстрой закалке стекла, безусловно, несут информацию о “замороженных” процессах, происходивших при высоких температурах. Нами ранее было показано [4], что катионы, кроме бора, в кристаллах и стеклах имеют одинаковую координацию по отношению к атомам кислорода, хотя и с более высокой симметрией в расплавах. Анализ инфракрасных спектров поглощения стекол с  $N < 1$  свидетельствует, что атомы бора также размещаются, главным образом, в кислородных треугольниках, как и в кристаллах, и отчасти — в тетраэдрах из атомов кислорода. Застекловывание, т. е. устойчивость расплава, прежде всего, является следствием его полимерной структуры. Структурные элементы полимеров сочленены довольно прочно. Энергия связей В—О составляет 124 ккал/моль. Тем самым затрудняется кристаллизация, если она сопровождается разрывом ковалентных связей В—О и перестройкой “квазикристаллических” борокислородных полимеров в кристаллические структуры.

### **Механизм кристаллизации ортоборатов**

Из кристаллохимического анализа очевидно, что для выращивания кристаллов ортоборатов (с изолированными  $BO_3$ -треугольниками в кристаллической структуре) более благоприятны расплавы с невысокой концентрацией борного ангидрида, а также расплавы, содержащие компоненты,

способные разрыхлять борокислородные полимеры. К ним прежде всего, относятся соединения, в состав которых входят крупные катионы и катионы с высокой валентностью.

Из многочисленных потенциальных расплавов-растворителей для этих боратов из кристаллохимических соображений предпочтение было отдано полимолибдатам калия,  $K_2Mo_nO_{3n+1}$  ( $n = 1, 2, 3, 4, 6, 8$ ). С другой стороны, эти расплавы легкоплавкие (при  $n > 1$  температуры их плавления не превышают  $650^\circ C$ ). Изменяя отношение  $K_2O/MoO_3$ , можно менять структуру и свойства расплава, воздействовать на механизм и кинетику кристаллизации боратов.

Температуры, при которых начинают кристаллизоваться  $RAl_3(BO_3)_4$ , а также последовательность образования побочных твердых фаз, зависят от типа бората, его концентрации и состава расплава-растворителя. Например, при взаимодействии  $RAl$ -боратов с поликомпонентным расплавом последний обогащается борным ангидридом и редкоземельными катионами, что приводит к формированию редкоземельно-алюминиевых метаборатов со слоистой кристаллической структурой. Это происходит в силу так называемого инконгруэнтного растворения, в результате которого сразу выпадают в осадок игловидные кристаллы богатого алюминием высокотемпературного алюмобората,  $Al_5BO_9$ , т. е. из расплава состава  $R_2O_3-Al_2O_3-V_2O_5-K_2O-V_2O_5$  удаляется изрядное количество  $Al_2O_3$ . Руководствуясь принципом Ле-Шателье, инконгруэнтное растворение удалось подавить введением в исходный расплав дополнительных количеств  $V_2O_5$  и  $R_2O_3$ . Это еще больше усложняло исследуемые системы. Тем не менее, были выявлены такие температурно-концентрационные области, в пределах которых в равновесии с многокомпонентным расплавом находятся лишь бораты состава  $RAl_3(BO_3)_4$ .

В целом условия синтеза двойных боратов трехвалентных элементов существенно зависят от типа преобладающих в них катионов, что вполне понятно. Ими определяется выбор качественного и количественного состава расплавов-растворителей, температурных границ и режимов кристал-

лизации. Четко прослеживается тенденция к переохлаждению и застекловыванию растворов-расплавов с ростом в них концентрации борного ангидрида.

В интервале 900—1050°C скорости роста граней кристаллов  $RM_3(BO_3)_4$  характеризуются линейной зависимостью от движущей силы кристаллизации, т. е. относительного пересыщения  $(C - C_0)/C_0$ , ( $C$  — концентрация бората в объеме раствора-расплава, а  $C_0$  — равновесная концентрация) в диапазоне от 0.005 до 0.070. Подобная кинетика кристаллизации обычно лимитируется объемной диффузией вещества в неподвижном растворе. Однако рассчитанные для такого случая константы скорости диффузии оказались на один-два порядка меньше, чем у водорастворимых соединений. Принимая во внимание их линейную зависимость от температуры в соответствии с уравнением Аррениуса, были рассчитаны энергии активации роста кристаллов. Они оказались в пределах от 170 до 335 кДж/моль в зависимости от состава раствора-расплава, что на порядок больше аналогичных величин для диффузионно-контролируемого роста кристаллов из водных растворов.

Длительное (до 5 суток) вращательно-реверсивное, возвратно-поступательное, а также вибрационное перемешивание не вызвало увеличения скоростей роста кристаллов, что имело бы место в случае контролируемых диффузией процессов. Все это, как и низкие в целом скорости роста кристаллов боратов при высоких температурах и пересыщениях, согласуется с результатами кристаллохимического анализа и спектроскопическими данными. Процесс кристаллизации лимитируется переводом превалирующих при высоких температурах в растворах-расплавах  $BO_3$ -треугольников из деформированной в различной степени борокислородной вязи в изолированное состояние и, в меньшей мере, изменением координационного числа бора (с 4 на 3). Такая перестройка связана с наибольшими затратами энергии. И действительно, энергия активации роста сопоставима с приведенным выше значением энергии разрыва связей бор-кислород.

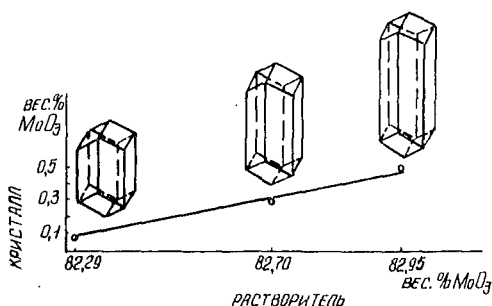


Рис. 3. Влияние условий кристаллизации на габитус кристаллов  $YAl_3(BO_3)_4$ .

### Влияние примесей на габитус кристаллов

Содержание примесей, формы их вхождения определяются составом кристаллизационной среды, природой примеси, скоростью и температурой кристаллизации. Например, кристаллы, полученные из растворов в расплавах на основе полимолибдатов калия с коэффициентом  $n \leq 3$ , содержат не более 0,1 мас. % непарамагнитных ионов молибдена. Если  $n > 3$ , то концентрация этой примеси в кристаллах возрастает в 5—6 раз. По данным электронного парамагнитного резонанса, по крайней мере часть этой примеси находится в пятивалентном состоянии, занимающей октаэдрические позиции кристаллической структуры.

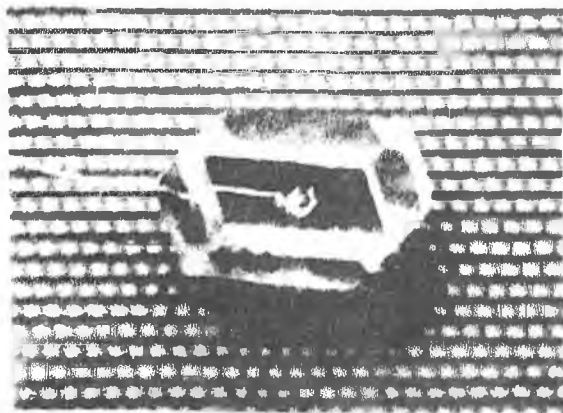
Увеличение содержания этих примесей прямо пропорционально зависит от концентрации  $MoO_3$  в расплаве-растворителе и хорошо коррелирует с удлинением габитуса кристаллов (рис. 3). Эта корреляция объясняется, прежде всего, структурными изменениями в кристаллизационной среде. При обогащении ее молибденовым ангидридом проявляется тенденция, как и в случае кристаллических калиевых полимолибдатов, к предпочтительности октаэдрической ко-

ординации атомов молибдена перед тетраэдрической. В результате возрастает вероятность появления молибдена, в частности, вместо алюминия в структуре  $YAl_3(BO_3)_4$ , благодаря структурному подобию Mo- и Al-кислородных октаэдров. Такое замещение атомов алюминия, центрирующих грани ромбоэдрической элементарной ячейки кристаллической структуры, атомами молибдена значительно повышает поверхностную энергию одноименных граней кристалла. Это, в свою очередь, ведет к увеличению скоростей их роста по отношению к граням призмы и, как следствие – к удлиненной форме кристалла.

Для кристаллов боратов  $RM_3(BO_3)_4$  с крупными редкоземельными катионами, которые играют ведущую роль в формировании их структур, качественная оценка зависимости габитуса кристалла от внутреннего строения и состава уже вполне удовлетворительна при учете лишь крупных катионов. Анионы же, приспосабливаясь к катионному мотиву, лишь в незначительной мере “корректируют” форму кристалла. Это можно продемонстрировать на примере кристаллов  $YAl_3(BO_3)_4$  (рис. 4, а) и твердых растворов  $(Y, Nd)Al_3(BO_3)_4$  (НИАБ) (рис. 4, б).

### Возможные перспективы

Кристаллохимический анализ позволил, в частности, выявить 15 типов ПРП в более чем 30 нецентросимметричных безводных боратах как потенциальных нелинейно-оптических и пьезоэлектрических материалах (табл. 3). Возможен также осторожный прогноз боратных систем для синтеза новых материалов с ожидаемыми свойствами. Так, например,  $Li_2O \cdot 4B_2O_3$ , скорее всего, содержит трехмерные борокислородные сетки с  $n = n_{\Delta} / n_{\square} = 2$ . У  $Na_2O \cdot 5B_2O_3$ ,  $Na_2O \cdot 9B_2O_3$  и  $K_2O \cdot 3B_2O_3$  также наиболее вероятны трехмерные полианионы, но с  $n = 4, 8$  и  $2$  соответственно. Строение полианионов у Rb-боратов близко к соответствующим соединениям калия. Структуры  $Cs_2O \cdot B_2O_3$  и  $Cs_2O \cdot 5B_2O_3$ , очевидно, также каркасные с  $n = 3$  и  $4$ .



*a*



*b*

Рис. 4. Форма кристаллов  $YAl_3(BO_3)_4$  (а) и  $Y_{0.8}Nd_{0.2}(BO_3)_4$  (б).

Примеры анионов в нецентросимметричных  
безводных боратах (см. также [1])

ПРП	Борат—(пространственная группа)
(1Δ) изолированные	$Mg_5(BO_3)_3F$ —(Pna2 <sub>1</sub> ); $Sr_5(BO_3)_3Cl$ —(C222 <sub>1</sub> ); $Ln_2Sr_3(BO_3)_4$ —(P2 <sub>1</sub> cn); $RM_3(BO_3)_4$ —(R32); (K, Rb, Cs)Be <sub>2</sub> (BO <sub>3</sub> )F <sub>2</sub> —(C2); (Sr, Ba)Cu <sub>2</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> —(I-42m);
(2Δ) островные	$Mg_2B_2O_5$ и $Gd_2B_2O_5$ —(P-1); $CaMgB_2O_3$ —(Pc2 <sub>1</sub> b)
(3Δ) островные	$\beta$ -BaB <sub>2</sub> O <sub>4</sub> —(R3c)
(2Δ+2□) каркасные	$Li_2O \cdot 2B_2O_3$ —(I4 <sub>1</sub> cd)
(2Δ+1□) каркасные	$Li_2O \cdot 3B_2O_3$ —(Pbn2 <sub>1</sub> ); $Cs_2O \cdot 3B_2O_3$ —(P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> ); $CsLiB_6O_{10}$ —(I-42d)
(2Δ+1□)+(3Δ) каркасные	$\alpha$ -Cs <sub>2</sub> O·9B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> —(P4 <sub>1</sub> 22)
(1Δ+2□)+(4Δ+1□) каркасные	$BaO \cdot 4B_2O_3$ —(P222 <sub>1</sub> )
(4Δ+3□) каркасные	$\gamma$ -Li <sub>4</sub> B <sub>7</sub> O <sub>12</sub> Cl—(F-43c)
(1Δ+6□) каркасные	$\alpha$ -Mg <sub>3</sub> B <sub>7</sub> O <sub>13</sub> Cl—(Pca2 <sub>1</sub> )
(7□) каркасные	$\beta$ -Mg <sub>3</sub> B <sub>7</sub> O <sub>13</sub> Cl—(F-43c)
(6□) каркасные	$Zn_4(B_6O_{12})O$ —(I-43m)
(8□) каркасные	$CuB_2O_4$ —(I-43m)
(n□) каркасные	$\gamma$ -LiBO <sub>2</sub> —(I-42d)

### Заключение

Кристаллохимический анализ и экспериментальные данные показывают, что стремлением к поликонденсации борокислородных радикалов и возможностью реализации атомами бора как тройной, так и тетраэдрической координации обусловлено не только многообразие структур боратов, но и высокие значения энергии активации роста кристаллов из стеклообразующих растворов-расплавов. Последнее, очевидно, является общей чертой кристаллизации вязких расплавов. В поликомпонентных боратных расплавах с трехвалентными катионами при высоких температурах кристаллизуются преимущественно ортобораты с изолиро-

ванными  $\text{BO}_3$ -треугольниками в кристаллической структуре, которые при более низких ее значениях постепенно уступают место метаборатам со слоистой структурой из  $\text{BO}_4$ -тетраэдров. С определенным оптимизмом этот путь можно рассматривать при поиске составов поликомпонентных боросодержащих оксидных расплавов, предрасположенных к формированию структур новых кристаллов.

Морфологические особенности кристаллов боратов не только отражают атомно-молекулярные процессы на границе раздела твердой и жидкой фаз при кристаллизации, но и могут быть использованы для выращивания кристаллов заданной формы в рамках возможностей их кристаллических структур.

### *Список литературы*

1. *Леонюк Н. И., Леонюк Л. И.* Кристаллохимия безводных боратов. М.: Изд. МГУ, 1983.
2. *Lux H.* // Z. Elektrochem. 1939. В. 45. S. 303.
3. *Flood H., Förland T.* // Acta Chem. Scand. 1947. V. 1. P. 592.
4. *Leonyuk N. I.* // Progr. Crystal Growth and Charact. 1995. V. 31. P. 279.

# РАСТВОР–РАСПЛАВНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ, СОСТАВ И ФОРМА КРИСТАЛЛОВ КОРУНДА

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

## Введение

Корунд по своим физико-химическим характеристикам относится к числу наиболее популярных технических материалов, а окрашенные разновидности этого минерала, рубин и сапфир, являются самыми редкими и дорогостоящими драгоценными камнями. Развитие точного приборостроения, квантовой электроники, оптики и радиофизики стимулировало создание экспрессной промышленной технологии получения крупногабаритных монокристаллов из расплава, а также его кристаллизацию и при более низких температурах, в частности, из растворов в расплавах, в гидротермальных условиях и из газовой фазы. Тем не менее, до сих пор не решена проблема выращивания кристаллов рубина и сапфира с морфологическими, прочностными и другими физическими особенностями, присущими минералу. Последний, формируясь в очень сложных по химическому составу минералообразующих средах, чаще всего имеет короткостолбчатый габитус с хорошо развитыми гранями пинакоида и гексагональной призмы. Удлиненные вдоль оси кристаллы образуются преимущественно в основной среде, тогда как при обогащении ее кремнеземом они приобретают таблитчатую форму [1]. Для граней {0001} практически всегда характерна тонкая сетчатая штриховка под углом  $120^\circ$ , как следствие двойникования.

Возросший интерес к имеющей более чем вековую историю раствор–расплавной кристаллизации корунда из поликомпонентных систем связан, в первую очередь, с повышенным в последнее время спросом на ювелирные разновидности этого минерала. Основное внимание акцентируется на исследовании влияния условия роста на примесный состав, реальную структуру и форму кристаллов, чтобы

максимально приблизить его по этим параметрам к природным аналогам. В частности, хорошо известно [2], что полиэдрические кристаллы синтетического корунда почти всегда имеют пластинчатый габитус, определяемый простой формой {0001}. Лишь немногим экспериментаторам удавалось добиться их изометрического вида, главным образом, при кристаллизации из вольфраматных растворов-расплавов (см., например, [3]).

В данной работе предпринята попытка найти корреляцию между составом, морфологическими особенностями и условиями выращивания хромсодержащей разновидности корунда из растворов в расплавах  $\text{Li}_2\text{O}-\text{MoO}_3$  (I),  $\text{Li}_2\text{O}-\text{WO}_3$  (II),  $\text{Na}_2\text{O}-\text{WO}_3$  (III),  $\text{SrO}-\text{WO}_3$  (IV),  $\text{PbO}-\text{V}_2\text{O}_5$  (V) и  $\text{PbO}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{WO}_3$  (VI). Варьируя состав растворителя, можно показать влияние кислотно-основных свойств раствора-расплава на морфологию синтетического корунда.

### Эксперимент

При раствор-расплавной кристаллизации корунда с различным содержанием хрома сложные растворители, как правило, предварительно синтезировались из более простых веществ при 600—900°C. Для растворов-расплавов на основе молибдатов и вольфраматов молярное отношение  $\text{Mo(W)O}_3/\text{Li}_2\text{O}$  менялось от 2 до 3 (составы I и II) и составляло 2.5 у растворителя III и 3.5 — для состава IV. Соотношение  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{PbO}$  всегда было равно 2/3 (состав V), а добавка вольфрамового ангидрида к нему достигала 34.2 мол. % (состав VI). Концентрации  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  не превышали 7.6 и 0.05 мол. % соответственно.

Кристаллы выращивались как в результате спонтанного зародышеобразования, так и с использованием затравок. Пересыщение раствора-расплава также создавалось двумя способами: медленным охлаждением или за счет устоявшегося температурного перепада. В последнем случае в нижней части Pt-тигля помещались для подпитки осколки кристаллов близкого состава, выращенных методом Вернейля. Затравки обычно изготавливались из этого же материала или, реже, были получены спонтанной кристаллиза-

цией из раствора в расплаве. Температурный предел эксперимента составлял 1250—1100°C, но для молибдатных систем, ввиду их повышенной летучести, он ограничивался 1150—900°C.

При спонтанной кристаллизации после полной гомогенизации расплав охлаждался со скоростью 0.2—0.5°C/ч до 1100 или 900°C и затем до 350°C — по 10—15°C/ч. Выращиванию кристаллов на затравках в каждом случае предшествовало уточнение температуры насыщения раствора—расплава зондовым методом с помощью “пробной затравки”. Прямой температурный перепад варьировался от 10 до 50°C.

Состав кристаллов исследовался зондовым методом на рентгеновском микроанализаторе “САМЕВАХ-SX50” с точностью до 2 %.

### Результаты и их обсуждение

Как в процессе спонтанной кристаллизации, так и на затравках были получены кристаллы корунда различного состава и формы. Размер их обычно не превышал 1 см. Во всех случаях концентрация примесей молибдена, вольфрама и свинца в корунде была не более пороговой чувствительности микрозонда (0.01 мас. %), а содержание алюминия, хрома, ванадия варьировалось в той или иной мере в зависимости от условия роста (табл. 1).

**Таблица 1**

Состав кристаллов корунда, полученных из раствора в расплаве  $PbO-V_2O_5-WO_3$ .

Содержание Pb и W не превышает пороговой чувствительности анализа (0.01 мас. %)

Состав раствора—расплава, мол. %					Т <sub>крист.</sub> , °С	Состав кристаллов, ат. %			
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PbO	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	WO <sub>3</sub>		Al	Cr	V	O
5.62	0.05	37.72	56.61	0	1170—1100	39.44	0.52	0.04	60.00
					1250—1190	38.62	1.34	0.04	60.00
7.62	0.05	30.35	45.53	16.45	1060—930	39.33	0.64	0.03	60.00
6.74	0.05	30.64	45.96	16.61	1080—1070	39.43	0.53	0.04	60.00
5.65	0.05	26.40	39.50	28.40	1110—1060	39.34	0.63	0.03	60.00
5.75	0.05	24.00	36.00	34.20	1140—1120	39.43	0.53	0.04	60.00

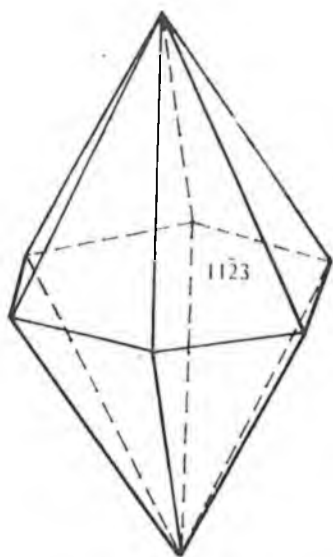


Рис. 1. Идеализированный бипирамидальный габитус кристалла корунда (растворитель II), построенный на основе гониометрических измерений.

вращены изометричные разновидности корунда, содержащие главным образом грани  $\{11\bar{2}3\}$  и  $\{10\bar{1}2\}$  (табл. 2.). В случае легкоплавкого растворителя V, с температурой эвтектики около  $480^\circ\text{C}$  и обладающего высокой растворяющей способностью, кристаллы имеют таблитчатый габитус, определяемый преобладающими гранями  $\{0001\}$ . При добавлении к нему сравнительно небольших количеств окиси вольфрама (состав VI) огранка корунда существенно обогащается (табл. 3). Встречаются практически все грани, приведенные на рис. 2. По мере увеличения концентрации  $\text{WO}_3$  габитус кристаллов становится более изометричным. При этом, когда она достигает 25—35 мол. %, грани обоих ромбоэдров постепенно выклиниваются.

Надо отметить, что в более ранних публикациях по кристаллизации корунда из вольфраматных растворов—

Кристаллы, полученные в интервале  $1000\text{—}1100^\circ\text{C}$  с использованием растворителей I и II, имеют таблитчатый габитус, обусловленный сильно развитыми гранями пинакоида (табл. 2.) При спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве состава II и температурах  $1100\text{—}1200^\circ\text{C}$  зачастую образуются мелкие кристаллы изометричного габитуса, который представлен всего лишь одной простой формой —  $\{11\bar{2}3\}$  (рис. 1). Реже наблюдаются на подобных кристаллах грани гексагонального ромбоэдра  $\{01\bar{1}2\}$  или  $\{10\bar{1}4\}$ . Из растворов в расплавах составов III и IV

эвтектики около  $480^\circ\text{C}$  и обладающего высокой растворяющей способностью, кристаллы имеют таблитчатый габитус, определяемый преобладающими гранями  $\{0001\}$ . При добавлении к нему сравнительно небольших количеств окиси вольфрама (состав VI) огранка корунда существенно обогащается (табл. 3). Встречаются практически все грани, приведенные на рис. 2. По мере увеличения концентрации  $\text{WO}_3$  габитус кристаллов становится более изометричным. При этом, когда она достигает 25—35 мол. %, грани обоих ромбоэдров постепенно выклиниваются.

Таблица 2

Огранка и габитус кристаллов корунда в зависимости от состава расплавов-растворителей (I, II, III и IV)

Растворитель	$T_{\text{крист.}}^{\circ}\text{C}$	Простые формы	Габитус
$\text{Li}_2\text{O}-2\text{MoO}_3$	1150—900	{0001}, {1123}, {0114}	таблитчатый
$\text{Li}_2\text{O}-3\text{MoO}_3$	1150—900	{0001}, {1123}, {0114}	таблитчатый
$\text{Li}_2\text{O}-2\text{WO}_3$	1150—900	{0001}, {1123}, {0114} {1123}, {0114}	таблитчатый изометричный
$\text{Li}_2\text{O}-3\text{WO}_3$	1150—900	{0001}, {1123}, {0114}	таблитчатый
$2\text{Na}_2\text{O}-5\text{WO}_3$	1200—1100	{1123}, {0112}, {0114}	изометричный
$2\text{SrO}-7\text{WO}_3$	1200—1100	{1123}, {0112}, {0114}	изометричный

Таблица 3

Влияние концентрации  $\text{WO}_3$  ( $\text{C}_{\text{WO}_3}$ ) в растворителе VI на огранку кристаллов корунда

$\text{C}_{\text{WO}_3}$ , мол. %	Приоритетность простых форм
0	{0001}, {0112}
16.6	{0001}, {0112}, {1123}, {1014}
28.4	{1123}, {0001}, {1014}
34.2	{1123}, {0001}

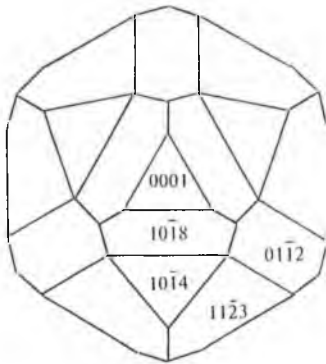


Рис. 2. Обобщенная аксонометрическая проекция кристаллов корунда, полученных при использовании растворителей состава VI (по гониометрическим данным).

расплавов хорошо развитым граням бипирамиды приписывались индексы {2243} [3]. Однако в ходе проведенных авторами данной работы гониометрических и микроскопических исследований такая форма не была зафиксирована. Что же касается преобладающих в нашем случае граней {1123}, то слои роста на них практически всегда ограничиваются прямолинейными макроскопическими ступенями с направлением  $[\bar{1}100]$  и высотой от нескольких мкм до сотых долей миллиметра,

а это, как известно, характерно для сингулярных граней с простыми индексами.

В этой связи представляло также интерес посмотреть, к каким типам граней с позиций концепции периодических цепочек сильных связей, относятся наблюдаемые в данном случае простые формы корунда. После некоторых преобразований данных [4] из ромбоэдрической установки в стандартную — гексагональную легко видеть, что послойно растущими, или F-гранями могут быть следующие:  $\{0001\}$ ,  $\{10\bar{1}1\}$ ,  $\{01\bar{1}2\}$ ,  $\{2\bar{1}\bar{1}0\}$ ,  $\{2\bar{1}\bar{1}3\}$ ,  $\{10\bar{1}4\}$  и  $\{01\bar{1}5\}$ . Все это вполне согласуется с полученными здесь результатами по кристаллизации корунда из молибдатных, вольфраматных и ванадатных растворов-расплавов.

У кристаллов часто встречаются двойники срастания, связанные друг с другом двойниковой плоскостью, которая перпендикулярна тройной оси. Двойники обычно имеют симметрию  $3/m'm2' = -6'm2'$  (рис. 3). Полисинтетическое двойникование особенно характерно для кристаллов, выращенных из молибдатных растворов-расплавов. Входящие углы этих двойников на таблитчатых кристаллах видны без микроскопа, а при некотором увеличении наблюдаются и микродвойники. Симметрия сдвойникового корунда остается прежней —  $-3m$ . Отсюда следует, что конечное число двойникующихся индивидов нечетное, т. е. равно  $2k+1$ .

### Заключение

Таким образом, из молибдатных, вольфраматных и ванадатных растворов-расплавов получены кристаллы корунда, различающиеся по примесному составу и морфологии. Для выращивания более изометричных кристаллов предпочтительнее вольфраматные среды, а также растворитель  $PbO-V_2O_5-WO_3$  с концентрацией окиси вольфрама 25—35 мол. %. В целом прослеживается зависимость габитуса кристаллов корунда не только от состава расплава-растворителя, но и от температуры кристаллизации: имеет место тенденция к формированию более изометричных кристаллов при повышенных температурах. Полисинтетические двойники обычно представлены нечетным количеством

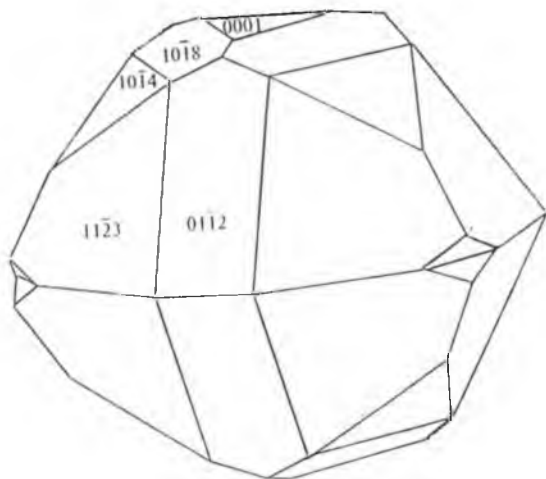


Рис. 3. Схема двойника срастания корунда по (0001).

сросшихся индивидов, что сохраняет симметрию монокристалла.

Полученные новые экспериментальные факты дают основание для дальнейшей углубленной интерпретации процессов, происходящих на границе раздела твердой и жидкой фаз при кристаллизации корунда из различных по составу растворов-расплавов и при разных температурах, а также для сравнительного анализа морфологии кристаллов природного и синтетического корунда и его разновидностей.

Авторы выражают благодарность Ю. В. Титову (Москва) и Dr. J. Fournelle (Мэдисон, США) за микрозондовый анализ кристаллов и Г. И. Дороховой (Москва) — за помощь в проведении гониометрических измерений.

### Список литературы

1. *Озеров К. Н.* // Форма кристаллов корунда как поисковый признак. Советская геология. № 9. 1946. С. 74—86.
2. *Etwell D., Scheel H. J.* // Crystal Growth from High-Temperature Solutions. Academic Press, London. 1975. P. 215—220.
3. *Яновский В. К., Воронкова В. И., Копцик В. А.* // Влияние адсорбции вольфраматного расплава на формы и механизм роста кристаллов корунда. Кристаллография. Т. 15. В. 2. 1970. С. 362—366.
4. *Хартман П.* // Структурная морфология корунда. Записки ВМО, ч. ХСІ. Вып. 6. 1962. С. 672—682.

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

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

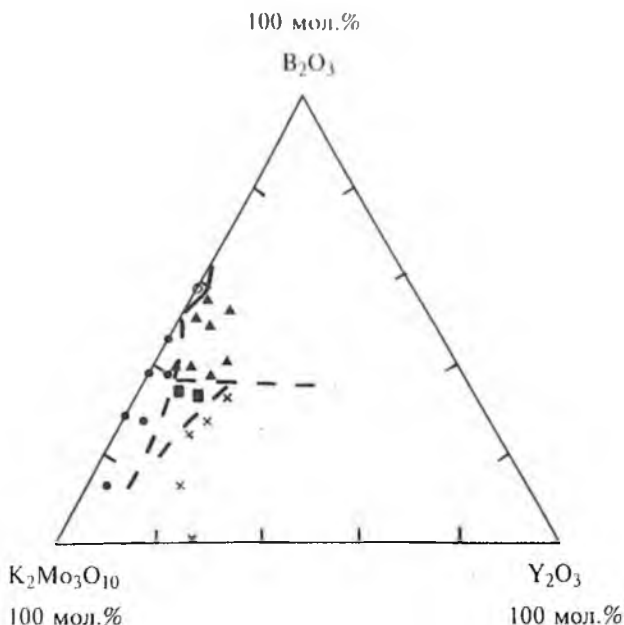
## Введение

Бораты с общей формулой  $\text{RAl}_3(\text{BO}_3)_4$  ( $\text{R} = \text{Y}$  или редкоземельный элемент) обладают высокой термической и химической устойчивостью. Благодаря широкому спектру возможных изоморфных замещений, они рассматриваются как полифункциональные материалы для нелинейной оптики, акустоэлектроники и лазерной техники. В частности, кристаллы  $\text{Nd}_x\text{Y}_{1-x}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$  характеризуются низким концентрационным тушением люминесценции [1, 2], что позволяет достигать сильного излучения и низкого порога генерации при больших концентрациях неодима. Авторами [2] установлено, что при  $x = 0.95$  количество неодима в них в 40 раз превышает максимально достигаемое его содержание в ставшем уже традиционным материале подобного типа — иттрий-алюминиевом гранате,  $\text{Nd}:\text{YAG}$ , и концентрационное тушение люминесценции в боратах является аномально слабым. Близкие свойства имеют и кристаллы  $\text{Er}_x\text{Y}_{1-x}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$  [3]. Как известно, основной причиной такого эффекта является сравнительно большое расстояние между редкоземельными ионами в их структуре ( $\sim 6.0 \text{ \AA}$ ), что и препятствует обмену энергией между редкоземельными ионами безызлучательным путем.

Целью настоящей работы было изучение условий кристаллизации и люминесцентных характеристик кристаллов  $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ , активированных ионами  $\text{Ho}^{3+}$  — еще одного представителя этой серии активных материалов.

## Эксперимент

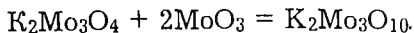
Бораты  $\text{Ho}_x\text{Y}_{1-x}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$  ( $x = 0.01, 0.03, 0.05$  и  $1.0$ ) получены в результате спонтанной кристаллизации из раствора



**Рис. 1.** Область кристаллизации  $YAl_3(BO_3)_4$  в системе  $YAl_3(BO_3)_4 - (K_2Mo_3O_{10} - Y_2O_3 - B_2O_3)$  (сечение тетраэдра для 20 мас. %  $YAl$ -бората, построенное по данным [4]):

○ —  $YAl_3(BO_3)_4$ , ● —  $YAl_3(BO_3)_4 + 5Al_2O_3 \cdot B_2O_3$ , ▲ —  $YAl_3(BO_3)_4 + YBO_3$ ,  
 ■ —  $YAl_3(BO_3)_4 + 5Al_2O_3 \cdot B_2O_3 + YBO_3$ , x — частичное плавление при  $T = 1190^\circ C$ .

в расплаве на основе калиевого тримolibдата, который предварительно синтезировался согласно реакции:



В случае смешанных кристаллов состав растворителя выбирался с учетом области мономинеральной кристаллизации  $YAl_3(BO_3)_4$  в поликомпонентной системе  $YAl_3(BO_3)_4 - (Y_2O_3 - B_2O_3 - K_2Mo_3O_{10})$  (рис. 1), т. е. исходная шихта была

достаточно сложной, а именно — 20 мас. % (Ho, Y)Al<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>—80 мас. % (K<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>10</sub>—(Ho, Y)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Для HoAl<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> в качестве растворителя использовался стехиометрический тримолибдат калия, а начальная концентрация бората в растворе—расплаве составляла 30 мас. %.

При спонтанной кристаллизации Pt-тигли с шихтой нагревались до 1070—1100°C и выдерживались при этой температуре в течение нескольких часов для полной гомогенизации раствора—расплава. Затем он охлаждался до 900°C со скоростью 0.5—2°C/ч, и до 350°C — по 10°C/ч.

Неполяризованные спектры люминесценции были получены при возбуждении аргоновым лазером ( $\lambda = 458$  нм). Излучение собиралось в геометрии обратного рассеяния и фокусировалось на входной щели монохроматора, снабженного просветленной дифракционной решеткой в области 500 и 1500 нм. Для регистрации излучения использовался фотумножитель в видимой области спектра, и германиевый детектор — в инфракрасной. Обычное спектральное разрешение — 5 Å. Спектры при 14 К были получены с образцов, помещенных в He криостат.

### Результаты и их обсуждение

Хорошо ограненные кристаллы Ho<sub>x</sub>Y<sub>1-x</sub>Al<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> размером до 1.0 мм, использованные для спектроскопических исследований, имеют характерный для этого семейства габитус: комбинацию двух тригональных призм {2 $\bar{1}10$ } и {1 $\bar{1}20$ } и ромбоэдра {10 $\bar{1}1$ }. Кроме того, зафиксирована еще одна фаза пластинчатого габитуса. По данным рентгенофазового анализа, она идентифицирована как K(Y, Ho)(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Образование подобного редкоземельного калиевого молибдата отмечалось ранее на заключительной стадии кристаллизации (Nd, Y)Al<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> [5] и связано со склонностью сложных боромолибдатных расплавов к образованию неодим—молибдатных комплексов. Предполагалось, что с увеличением концентрации неодима в таком растворе—расплаве область первичной кристаллизации редкоземельноалюминиевого бората постепенно выклинивается, и кристаллизуется более

устойчивое в данных условиях соединение  $\text{KNd}(\text{MoO}_4)_2$  с частичным замещением в нем неодима на иттрий. Видимо, эти рассуждения справедливы и для  $(\text{Ho}, \text{Y})\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ . Недостаточно высокое в ряде случаев качество кристаллов  $(\text{Ho}, \text{Y})\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$  и  $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ , а также наличие среди продуктов синтеза побочных фаз свидетельствует, скорее всего, о том, что температурно-концентрационная область мономинеральной кристаллизации  $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$  в системе  $\text{Ho}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$  также отличается от ситуации с иттрий-алюминиевым боратом и заслуживает специального исследования.

Возбуждение излучением 458 нм обычно приводит к переходу из основного состояния  $^5I_8$  ионов  $\text{Ho}^{3+}$  к перекрывающим друг друга  $^5F_3$ ,  $^5F_2$ ,  $^3K_8$  и  $^5G_6$  возбужденным состояниям. На рисунке 2 представлен спектр люминесценции кристалла состава  $\text{Ho}_{0.01}\text{Y}_{0.99}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$  в видимой области при 14 К. Он содержит 2 пика в окрестности 680 нм и слабо выраженные линии как в более коротковолновых, так и в длинноволновых областях. В данной части спектра излучение связано с переходом  $^5F_5 \rightarrow ^5I_8$  ионов  $\text{Ho}^{3+}$  [6—8].

Что касается люминесценции в инфракрасной области (рис. 3), то полосы для иона  $\text{Ho}^{3+}$  на длинах волн 1180 нм и 1475 нм уже рассматривались ранее [9—11] и были приписаны переходам  $^5I_6 \rightarrow ^5I_8$  и  $^5F_5 \rightarrow ^5I_6$ , соответственно. Кроме того, для  $\text{Ho}_{0.01}\text{Y}_{0.99}\text{Al}$ -бората фиксируется люминесценция, характерная для  $\text{Ho}^{3+}$ -переходов  $^5F_5 \rightarrow ^5I_4$  (975—1000 нм) [12] и  $^5F_3 \rightarrow ^5I_5$  [13]. Природа излучения в интервале 1330—1380 нм пока окончательно не ясна. Однако, исходя из анализа энергии кристаллического поля  $\text{Ho}^{3+}$  [14, 15], эти полосы скорее всего можно связать с  $^5F_3 \rightarrow ^5I_4$  или  $^5S_2 \rightarrow ^5I_5$  переходами. Нагревание от 14 К до 295 К приводит к незначительным изменениям в характере спектров (рис. 2 и 3).

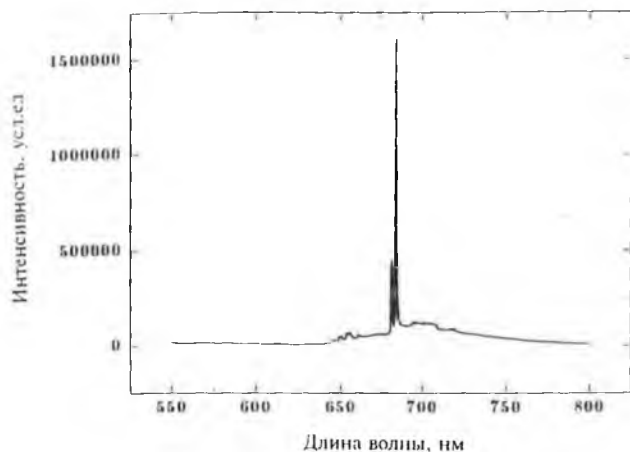
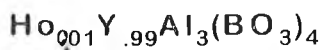


Рис. 2. Спектр люминесценции кристалла  $\text{Ho}_{0.01}\text{Y}_{0.99}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$  в видимой области при 14 К:  $\lambda = 458$  нм, щель 1 мм, шаг  $10 \text{ \AA}$ , фильтр 515 нм.

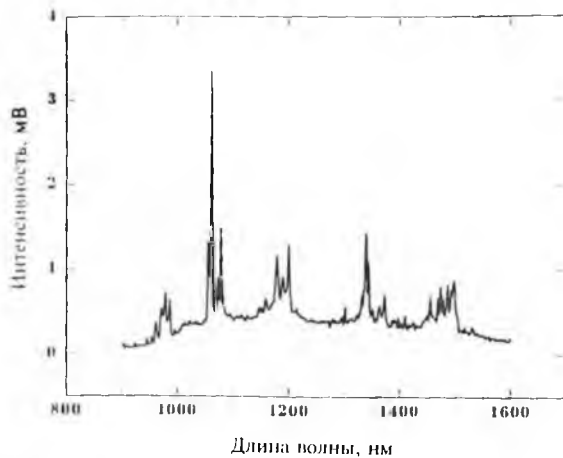
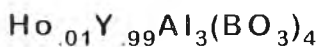


Рис. 3. Спектр люминесценции кристалла  $\text{Ho}_{0.01}\text{Y}_{0.99}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$  в ИК-области при 14 К:  $\lambda = 458$ , щель 1 мм, шаг  $10 \text{ \AA}$ , фильтр 850 нм.

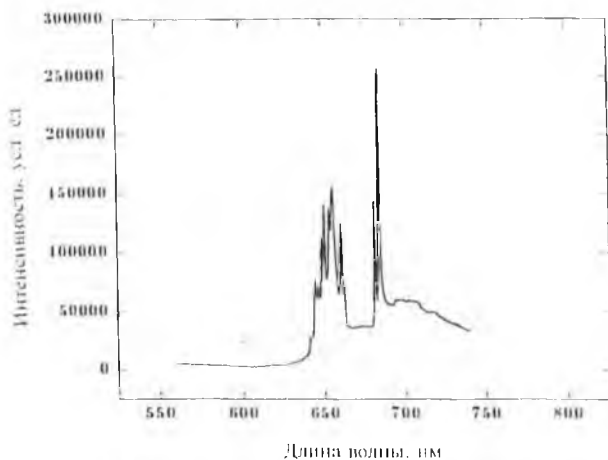
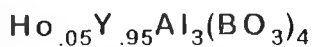


Рис. 4. Спектр люминесценции кристалла  $\text{Ho}_{0.05}\text{Y}_{0.95}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$  при комнатной температуре:  $\lambda = 458$  нм, щель 0.2 мм, шаг 5 Å, фильтр 550 нм.

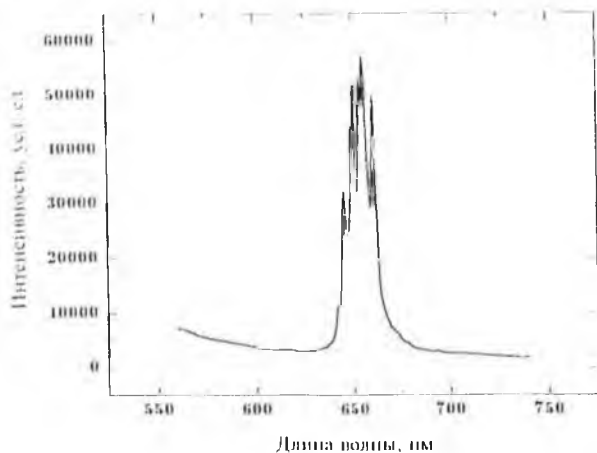
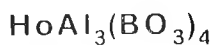


Рис. 5. Спектр люминесценции кристалла  $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$  при комнатной температуре:  $\lambda = 458$  нм, щель 0.2 мм, шаг 5 Å, фильтр 550 нм.

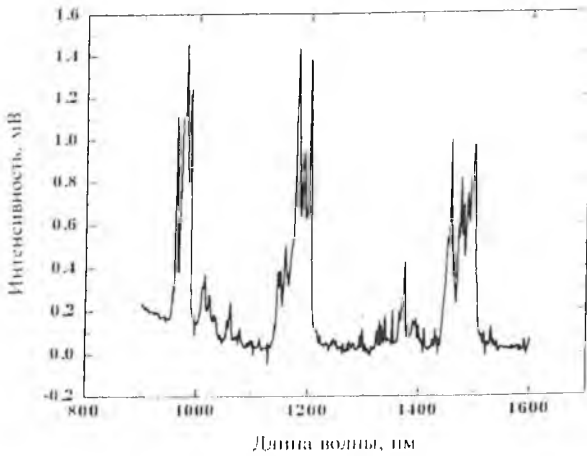
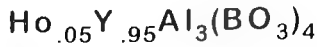


Рис. 6. Спектр люминесценции кристалла  $\text{Ho}_{0.05}\text{Y}_{0.95}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$  при комнатной температуре:  $\lambda = 458$  нм, щель 1 мм, шаг  $10 \text{ \AA}$ , фильтр 850 нм.

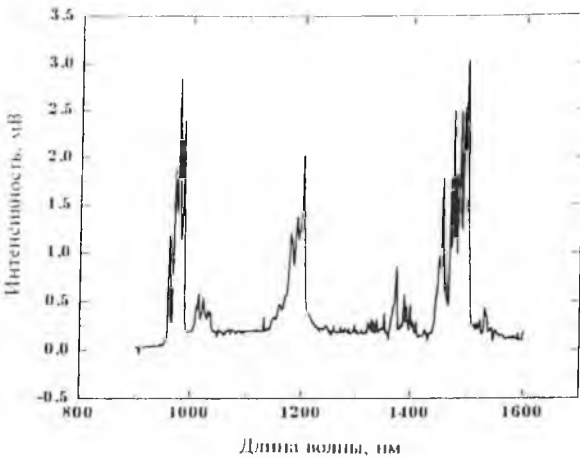
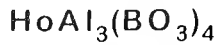
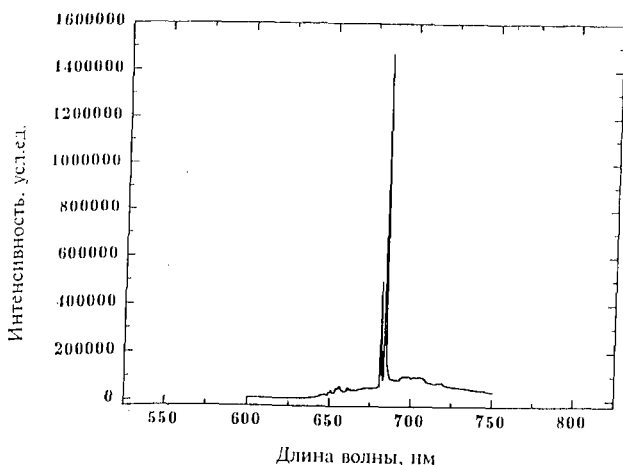
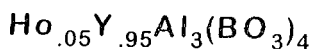


Рис. 7. Спектр люминесценции кристалла  $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$  при 14 К:  $\lambda = 458$  нм, щель 1 мм, шаг  $10 \text{ \AA}$ , фильтр 850 нм.



**Рис. 8.** Спектр люминесценции кристалла  $\text{Ho}_{0.05}\text{Y}_{0.95}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$  при 14 К:  $\lambda = 458$  нм, щель 1 мм, шаг 10 Å, фильтр 515 нм.

Более рельефно отмеченные особенности проявляются при возрастании содержания  $\text{Ho}^{3+}$  в образцах. Интенсивность излучения для  ${}^5F_5 \rightarrow {}^5I_8$  переходов с ростом концентрации  $\text{Ho}^{3+}$  от 1 до 5 ат. % существенно повышается (рис. 2 и 4). Увеличение этих пиков происходит за счет уменьшения двух других, на длинах волн около 680 нм. Для кристаллов состава  $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$  в этой части спектра проявляются лишь пики вблизи 655 нм (рис. 5).

Основные изменения в ближней ИК-области, отмечающиеся при повышении концентрации  $\text{Ho}^{3+}$  (рис. 3 и 6), с одной стороны проявляются в тушении люминесценции  ${}^5F_5 \rightarrow {}^5I_5$  перехода (1060—1090 нм), а с другой — в значительном усилении излучения, вызванного  ${}^5F_5 \rightarrow {}^5I_7$  (975—1000 нм) и  ${}^5F_5 \rightarrow {}^5I_6$ , (1150—1500 нм) переходами. Кроме того, на спектре присутствуют новые линии, отражающие

${}^5S_2 \rightarrow {}^5I_6$  переход. Для кристаллов  $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$  наблюдается дальнейшее увеличение интенсивности переходов  ${}^5F_5 \rightarrow {}^5I_7$  и  ${}^5F_5 \rightarrow {}^5I_6$  по сравнению с  ${}^5I_6 \rightarrow {}^5I_8$  (рис. 7).

Подобные изменения с возрастанием содержания  $\text{Ho}^{3+}$  свидетельствуют о том, что минимальная концентрация этого иона, при которой ощущается взаимодействие типа  $\text{Ho}^{3+}-\text{Ho}^{3+}$ , составляет 5 ат. %. Наиболее ярко это прослеживается при сопоставлении спектров кристаллов  $\text{Ho}_{0.01}\text{Y}_{0.99}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$  и  $\text{Ho}_{0.05}\text{Y}_{0.95}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$  (см. рис. 2 и 4) и при анализе влияния температуры на характер спектра  $\text{Ho}_{0.05}\text{Y}_{0.95}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$  (рис. 4). Важным различием зависимостей, представленных на рис. 2 и 4, являются сильные пики вблизи 655 нм на первом из них, связанные с  ${}^5F_5 \rightarrow {}^5I_8$  переходом. Однако при охлаждении кристаллов  $\text{Ho}_{0.05}\text{Y}_{0.95}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$  до 14 К эти линии в спектре отсутствуют, в то время как они фиксируются для  $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$  (рис. 7 и 8). Тем самым иллюстрируется факт, что эти пики связаны не просто с термическим заселением более высоких по энергии Штарковских уровней  ${}^5F_5$  терма, а с взаимодействием  $\text{Ho}^{3+}-\text{Ho}^{3+}$ .

Отмеченные различия в спектрах на рис. 3, 6, 7 также могут объясняться подобным взаимодействием. Тем не менее, в кристаллах  $\text{Ho}_{0.05}\text{Y}_{0.95}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$  они слабы и осуществляются только посредством фононов при повышенных температурах. В случае же  $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ , где расстояния между соседними ионами  $\text{Ho}^{3+}$  значительно короче, они возможны и при низких температурах.

### Закключение

В результате спонтанной кристаллизации из молибдатных растворов-расплавов получены кристаллы  $(\text{Ho}, \text{Y})\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ , на которых исследованы спектры люминесценции в видимой и инфракрасной областях при 14 К и 295 К. Анализ спектров для кристаллов с различным содержанием  $\text{Ho}^{3+}$  показал, что несмотря на существующее взаимодействие между этими ионами, люминесценция оста-

ется сильной при всех изученных концентрациях. В этой связи, кристаллы  $(\text{Ho}, \text{Y})\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$  также можно рассматривать как перспективную матрицу для высокоэффективного преобразования энергии посредством редкоземельных ионов ( $\text{Ho}^{3+}$ ), апконверсионных процессов и получения эффективной генерации в ИК-области спектра на основе сенсibilизированных схем активации.

Д. Хэнсон и К. Л. Брэй благодарят Национальный Фонд Научных Исследований США за финансовую поддержку спектроскопических исследований кристаллов.

### Список литературы

1. Hong H.Y.P. and Dwight K. // Mater. Res. Bull. 1974. V. 9. P. 1661.
2. Дорожкин Л.М., Куратов Н. Н., Леонюк Н. И. и др. // Письма в ЖЭТФ. Т. 7, N 21 (1981) 297.
3. Леонюк Н. И., Пашкова А. В., Тимченко Т. И. // Доклады АН СССР. 1979. Т. 245. № 5. С. 1109.
4. Азизов А. В., Леонюк Н. И., Тимченко Т. И., Белов Н. В. // Доклады АН СССР. 1979. Т. 246. № 1. С. 91.
5. Leonyuk N. I., Pashkova A. V., Belov N. V. // Kristall und Technik, 1979. V. 14. № 1. P. 47.
6. Reddy B. R., Nash-Stevenson S., Venkateswarlu P. // J. Opt. Soc. Am., 1994. V. B11. P. 923.
7. Zhang X., Jouart J. P., Bouffard M., Mary G. // Phys. Stat. Sol., 1994. B. 184. P. 559.
8. Morley J. P., Faulkner T. R., Richardson F. S., Schwartz R. W. // J. Chem. Phys. 1981. V. 75. P. 539.
9. Tanner P. J. // Chem. Soc. Faraday Trans. 1987. V. 1183. P. 553.
10. Kaminskii A. A., Fedorov V. A., Sarkisov S. E. и др. // Phys. Stat. Sol. 1979. A 53. K219.
11. Wang Q., Zhang S., Wu S., Dong X. // J. Luminescence. 1988. 40&41. P. 181.
12. Tanner P. A. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II 83. P. 553.
13. Tanner P. A. // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. 5605.
14. Gruber J. B., Hills M. E., Seltzer M. D. и др. // J. Appl. Phys. 1991. V. 69. P. 8183.
15. Tanner P. A., Ravi Kanth Kumar V. V., Jayanskar C. K., Reid M. F. // Alloys Cmpds. 1984. V. 215. P. 349.

# ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ СО СТРУКТУРОЙ ОЛИВИНА МЕТОДОМ ОПТИЧЕСКОЙ ЗОННОЙ ПЛАВКИ

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

## Введение

В последние несколько лет активно исследуются лазерные свойства ионов четырехвалентного хрома  $\text{Cr}^{4+}$  в ближней инфракрасной области. На кристаллах иттрий-алюминиевого граната (ИАГ) [1] и форстерита [2], допированных этими ионами, была получена перестраиваемая генерация в диапазонах 1.3—1.6 мкм и 1.15—1.35 мкм соответственно. Однако лазерные характеристики ионов  $\text{Cr}^{4+}$  даже в этих материалах, получивших практическое применение, далеки от совершенства: квантовый выход люминесценции не превышает 22 % [3], а времена жизни возбужденного состояния  $^3T_2$  ионов  $\text{Cr}^{4+}$  составляют в ИАГ — 4 мкс [3], а в форстерите — 2.7 мкс [2]. Главной причиной этого, по современным представлениям, является высокая вероятность безызлучательной многофотонной релаксации возбужденного состояния ионов  $\text{Cr}^{4+}$ .

Как было впервые показано в [4] на кристаллах ИАГ, ионы  $\text{Cr}^{4+}$  могут также играть роль эффективного сенситизатора люминесценции редкоземельного иона  $\text{Er}^{3+}$  в области 1.5 мкм. При этом имеет место перенос энергии возбужденного состояния от ионов  $\text{Cr}^{4+}$  непосредственно на верхний лазерный уровень  $^4I_{13/2}$  иона  $\text{Er}^{3+}$ . Однако ввиду высокой вероятности многофононной безызлучательной релаксации возбужденного уровня  $^3T_2$  иона  $\text{Cr}^{4+}$ , эффективность переноса энергии возбужденного состояния в этих кристаллах составляет лишь 50 % при концентрации эрбия 5 ат. %. Очевидно, что с повышением квантового выхода люминесценции  $\text{Cr}^{4+}$  за счет уменьшения вероятности внутрицентральной безызлучательной релаксации должен

расти квантовый выход безызлучательного переноса энергии  $\text{Cr}^{4+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ .

Таким образом, разработка новых активных лазерных сред на ионах  $\text{Cr}^{4+}$ , с меньшей вероятностью безызлучательной многофононной релаксации возбужденного уровня  ${}^3T_2$ , позволят одновременно создавать новые лазерные материалы, в которых эти ионы выступают как в качестве активатора перестраиваемого лазера ближнего ИК-диапазона, так и в качестве сенсбилизаторов люминесценции ионов  $\text{Er}^{3+}$ .

В течение последних нескольких лет был найден ряд перспективных материалов, в которых ионы  $\text{Cr}^{4+}$  демонстрируют более обнадеживающие люминесцентно-кинетические характеристики. В их числе — монтичеллит,  $\text{CaMgSiO}_4$ , допированный хромом, на поликристаллических образцах которого было получено время жизни возбужденного состояния  ${}^3T_2$  ионов  $\text{Cr}^{4+}$  5 мкс [5]. Чуть позже [6] был определен квантовый выход люминесценции, составляющий в этом материале 30 %; сечение люминесценции при этом примерно вдвое превышает аналогичный показатель для форстерита.

Однако ввиду значительных термодинамических трудностей (см. ниже) до последнего времени никому не удалось вырастить монокристалл монтичеллита макроскопических размеров и приемлемого оптического качества. Поэтому исследования данного материала ограничивались изучением спектра люминесценции порошка и порошковой рентгеновской дифрактометрией. Литературные данные о донорных способностях  $\text{Cr}^{4+}$  по отношению к редкоземельным ионам в монтичеллите вообще отсутствуют. Нам впервые удалось вырастить монокристаллы этого соединения, пригодные для спектроскопических и других исследований, в которых требуются монокристаллические образцы.

Выращивание кристаллов проводилось на установке УРН-2-ЗП методом вертикальной зонной плавки с оптическим нагревом. При этом, как видно на рис. 1, излучение

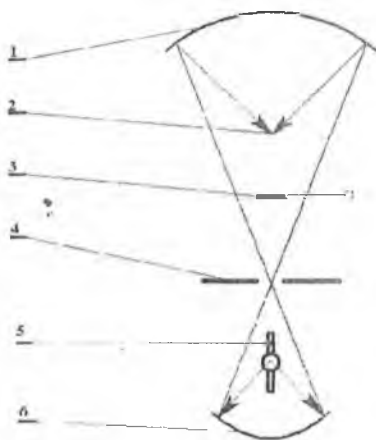


Рис. 1. Оптическая схема установки УРН-2-ЗП.

1 — верхнее эллиптическое зеркало; 2 — зона нагрева; 3 — световая заслонка; 4 — апертурная диафрагма; 5 — ксеноновая лампа; 6 — нижнее эллиптическое зеркало.

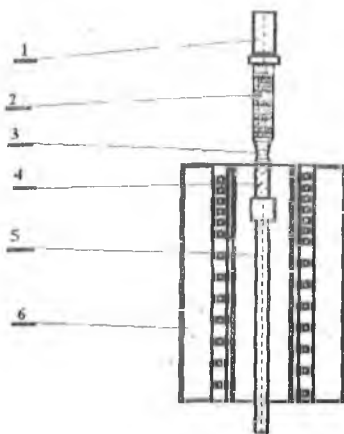


Рис. 2. Схема теплового узла установки УРН-2-ЗП.

1 — верхний (подающий) шток; 2 — питающий стержень; 3 — зона расплава; 4 — растущий кристалл; 5 — нижний (принимающий) шток; 6 — камера послеростового отжига.

ксеноновой лампы сверхвысокого давления ДКСШРВ-5000-1, находящейся в фокусе нижнего эллиптического зеркала, отражаясь от последнего и пройдя через диафрагму, попадает на верхнее эллиптическое зеркало. В фокусе этого зеркала (рис. 2) находится зона плавления, которая держится между питающим стержнем и растущим кристаллом за счет силы поверхностного натяжения.

Для тонкого регулирования светового потока, нагревающей зону, между диафрагмой и тепловым узлом расположена световая заслонка, способная перемещаться вверх-вниз с заданными (в том числе и весьма малыми) скоростями. В крайнем верхнем положении весь свет, проходящий через диафрагму, достигает верхнего эллиптического зеркала и попадает на нагреваемую зону. В то же время, в крайнем нижнем положении излучение ксеноновой лампы полностью блокируется заслонкой.

Питающий стержень и затравка с растущим кристаллом крепятся, соответственно, к верхнему и нижнему штокам, перемещающимися в процессе роста сверху вниз. При этом верхний шток можно перемещать как с большей скоростью, чем нижний, так и с меньшей. В первом случае происходит постепенное поджатие расплавленной зоны, и кристалл растет с увеличением диаметра, во втором — постепенное растяжение зоны и заужение кристалла.

Для увеличения степени однородности расплава и сглаживания температурных градиентов, возникающих из-за неравномерности нагрева зоны с разных сторон, оба штока вращаются, как правило, в противоположных направлениях.

Выходя по мере роста из области фокусированного света, кристалл испытывает заметные термические напряжения из-за наличия сильных температурных градиентов. В результате этого кристалл может сильно потрескаться. Чтобы избежать этого, непосредственно под зоной светового нагрева, располагается камера послеростового отжига с резистивным нагревом. При этом температурные градиенты удаётся существенно снизить.

Преимущества данного способа выращивания обусловлены, в первую очередь, отсутствием тигля. Это снимает ограничения по максимально допустимой температуре в расплавленной зоне. Кроме того, здесь отсутствуют ограничения по химической агрессивности расплава и атмосферы роста, связанные с химической стойкостью материала тигля при высоких температурах. В частности, таким способом можно в окислительной воздушной атмосфере выращивать тугоплавкие оксидные кристаллы, легированные ионами  $\text{Cr}^{4+}$ . Данное условие является очень важным для увеличения степени превращения реакции  $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{4+}$  [7]. Наконец, здесь можно не опасаться загрязнения расплава материалом тигля.

Оптический способ нагрева зоны в отличие от индукционного не выдвигает требований к электрической проводимости кристалла и питающего стержня; в отличие от резис-

тивного способа нагрева здесь нет нагревательных элементов, а следовательно — ограничений по температуре и атмосфере роста, связанных с их термо- и химической стойкостью.

Также следует отметить такое достоинство оптического способа нагрева, как малая инерционность. Это позволяет осуществлять острую (до нескольких сотен градусов в секунду) закалку высокотемпературного равновесия.

В качестве исходных реагентов для синтеза шихты использовали оксид магния, оксид кремния, карбонат кальция и оксид хрома. Для эрбийсодержащих кристаллов использовали также оксид эрбия и карбонат лития. Мы использовали оксид эрбия марки ЭрО-ж, остальные реактивы имели квалификацию "ОСЧ". Питающий стержень получали путем прессования тщательно перемешанной смеси навесок реактивов под давлением до 150 атм с последующей прокалкой в течение 12 часов при температуре 1200°C. При этом частично проходила реакция твердофазного синтеза, и стержни приобретали необходимую механическую прочность.

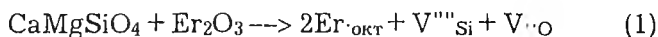
Как показали исследования [9], реакция образования монтичеллитовой фазы проходит до конца только при кристаллизации расплава. Осуществить же ее лишь путем твердофазного спекания исходной стехиометрической смеси простых оксидов при субсолидусных температурах невозможно, хотя в более ранней статье [10] утверждается обратное. Синтезированные нами по вышеописанной методике питающие стержни несколько изменяли свой цвет и рассыпались в порошок как при соприкосновении с водой, так и при длительном пребывании вне эксикатора. Это означает, что в составе этих стержней были достаточно высокие концентрации реакционноспособных по отношению к воде соединений (прежде всего — оксид кальция, СаО). В то же время, выращенные из расплава образцы оказались устойчивыми к действию влаги. Это является косвенным подтверждением правоты авторов [9].

При прокатке питающих стержней мы не стремились к тому, чтобы твердофазный синтез проходил полностью, имея в виду, что во время роста при прохождении зоны нагрева соответствующие участки питающего стержня расплавились, и монтичеллит имел возможность синтезироваться в расплаве.

Монтичеллит является инконгруэнтно плавящимся соединением. Точка, соответствующая стехиометрии монтичеллита, лежит в поле первичной кристаллизации периклаза,  $\text{HgO}$ . Поле первичной кристаллизации фазы монтичеллита лежит в области, обогащенной оксидом кремния. По этой причине навески исходных компонентов брались с таким расчетом, чтобы в расплаве был избыток  $\text{SiO}_2$  (на уровне 13—15 мол. %). Таким образом, строго говоря, выращивание производилось не из расплава, а из очень концентрированного раствора в расплаве. Оксиды магния и кальция вводились в шихту в соотношении, близком к 1:1.

Оксид хрома добавлялся в виде избытка в количестве 0.2 мол. %. При допировании монтичеллита хромом по аналогии с форстеритом следует ожидать образования ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в октаэдрических позициях и небольшого количества ионов  $\text{Cr}^{4+}$  в тетраэдрических позициях [8].

При допировании монтичеллита ионами эрбия (III) или другими трехзарядными ионами редкоземельных элементов вхождение их в структуру кристалла происходит по гетеровалентному механизму согласно квазихимическому уравнению:



где  $\text{Er}_{\cdot\text{окт}}$  — ионы эрбия в октаэдрических позициях,

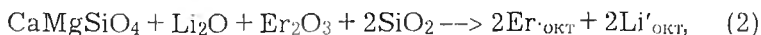
$\text{V}^{\text{IV}}_{\text{Si}}$  — вакансии в подрешетке кремния,  $\text{V}_{\cdot\text{O}}$  — вакансии в подрешетке кислорода.

(Использованы обозначения Крегера: штрихом обозначен эффективный отрицательный заряд, точкой — эффективный положительный заряд.) Здесь и далее, в правых частях уравнений, для краткости указаны лишь заряженные точечные дефекты, а регулярные узлы кристаллической ре-

шетки, образующиеся при вхождении допантов в кристалл, проигнорированы.

Как видно из уравнения (1), вхождение эрбия в монтичеллит происходит с образованием большого количества заряженных дефектов. Такие процессы идут со значительными стерическими и энергетическими трудностями, что приводит к крайне низкому коэффициенту распределения эрбия и к плохому оптическому качеству выращиваемых монокристаллов.

Вместе с тем, если одновременно с эрбием (III) в монтичеллит вводить однозарядные, спектроскопически неактивные ионы, например  $\text{Li}^+$ , то в октаэдрической подрешетке легко достигается зарядовая компенсация:



где  $\text{Li}'_{\text{окт}}$  — ионы лития в октаэдрических позициях.

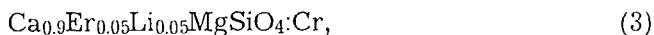
При добавлении соответствующего количества оксида кремния заряженные вакансии не образуются. Это должно положительным образом сказаться на оптическом качестве кристаллов в целом и на коэффициенте распределения эрбия — в частности.

При этом формула (2) предполагает, что кальций и магний замещаются литием и эрбием в равной степени. Однако это не обязательно соответствует истинному положению дел.

Относительная простота и дешевизна методики выращивания позволили провести большое количество экспериментов, проверяющих различные модели вхождения лития и эрбия в структуру монтичеллита. Был выращен концентрационный ряд соединений с составами исходной шихты:  $\text{Ca}_{0.9+x}\text{Mg}_{1-x}\text{Li}_{0.05}\text{Er}_{0.05}\text{SiO}_4:\text{Cr}$ , где величина  $x$  варьируется от 0 до 0.1. Эрбий и литий вводились в шихту в количестве 0.05 формульных единиц, при этом испарением  $\text{Li}_2\text{O}$  из расплава в процессе роста пренебрегали.

Наиболее совершенными, то есть содержащими наименьшее количество трещин и включений второй фазы, оказались кристаллы при  $x = 0$ . Таким образом, если допустить,

что коэффициенты распределения всех компонентов близки к 1, то химическая брутто-формула полученного соединения имеет вид:



то есть и литий, и эрбий замещают, в основном, кальций, в то время как содержание магния остается практически неизменным.

Рентгеноструктурный анализ и рентгеноспектральный микроанализ подтвердили правомерность такой модели вхождения гетеровалентной примеси.

Параметры элементарной ячейки монтичеллита, допированного хромом, определенные с помощью рентгеноструктурного анализа оказались равны:  $a = 6.323(5)$ ,  $b = 10.953(9)$ ,  $c = 4.800(2)$ . Для монтичеллита, допированного хромом, эрбием и литием эти параметры оказались несколько уменьшенными:  $a = 6.308(5)$ ,  $b = 10.935(8)$ ,  $c = 4.804(2)$ , что свидетельствует о понижении соотношения концентраций Ca/Mg в этих кристаллах.

Оптический способ нагрева позволил нам путем резкого выключения ксеноновой лампы (без предварительного медленного снижения светового потока) во время роста монтичеллита с хромом, эрбием и литием произвести закалку высокотемпературного равновесия. В результате этого была получена оливиновая фаза с резко увеличенными параметрами элементарной ячейки ( $a = 6.360(7)$ ,  $b = 11.081(17)$ ,  $c = 4.817(4)$ ) и весьма отличными от "нормального" монтичеллита спектрально-люминесцентными свойствами.

С помощью рентгеноспектрального микроанализа определены реальные концентрации компонентов. Исследования проводились на установке "Самбах" SX-50. Были исследованы три эрбийсодержащих образца, концентрации элементов измерялись в пяти точках каждого образца. Усредненные по 15 измеренным точкам концентрации компонентов без учета лития, кислорода и хрома приведены в табл. 1.

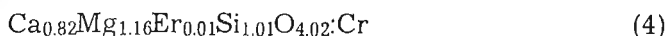
Таблица 1

Содержание элементов в кристаллах монтичеллита по данным рентгеноспектрального микроанализа

Элемент	Концентрация, ат. %
Ca	27.2 ± 0.2
Mg	38.7 ± 0.1
Er	0.35 ± 0.05
Si	33.8 ± 0.1

Концентрации лития и кислорода методом рентгеноспектрального микроанализа не фиксируются. Концентрации хрома в кристаллах достаточно низки, и величина сигнала его характеристического рентгеновского излучения соизмерима с амплитудой шумов. Поэтому оценить концентрацию ионов хрома даже приблизительно не представляется возможным, можно лишь констатировать сам факт их присутствия в кристаллах.

Исходя из табл. 1, можно написать усредненную брутто-формулу без учета лития:



Из этой формулы видно, что средняя концентрация эрбия в кристаллах составляет приблизительно 0.5 ат. %, то есть в 5 раз меньше, чем в исходной шихте. Отсюда, учитывая, что монокристаллические пластинки для измерений вырезались преимущественно из начальных участков буль, величину эффективного коэффициента распределения эрбия в монтичеллите можно оценить примерно в 0.2.

Получены поляризованные спектры поглощения допированных монокристаллов монтичеллита. Спектр поглощения монтичеллита, допированного хромом (рис. 3), подобен спектру поглощения допированного хромом форстерита, выращенного нами в аналогичных условиях (рис. 4). Характерные полосы поглощения ионов  $\text{Cr}^{4+}$  в монтичеллите несколько уширены и в среднем на 30 нм смещены в длинноволновую область.

Следует отметить, что характерных полос поглощения ионов  $\text{Cr}^{3+}$  (например, полоса в районе 470 нм) для монтичеллита не наблюдается, в отличие от форстерита. Это, по-видимому, связано с тем, что данные ионы в монтичеллите

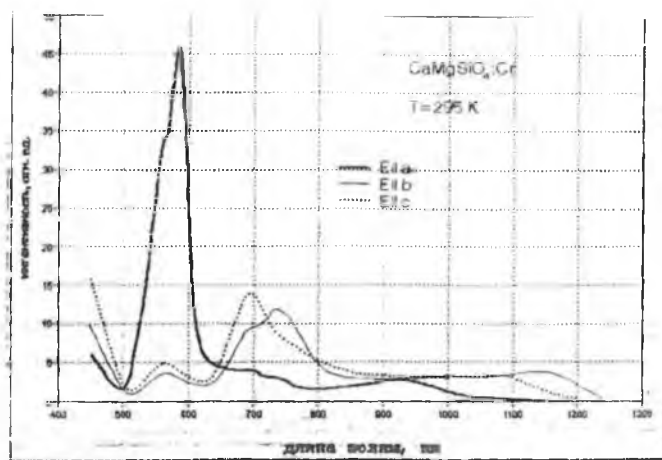


Рис. 3. Спектр поглощения кристаллов монтichelлита, активированного ионами хрома.

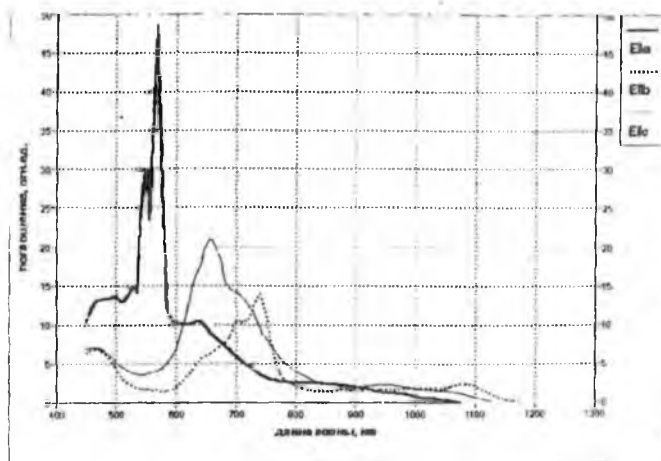


Рис. 4. Спектр поглощения форстерита, легированного хромом при  $T = 298$  К.

находятся, в основном, в меньших по размеру октаэдрических позициях с локальной симметрией  $C_1$ . При этом сила осциллятора поглощения (и люминесценции) резко снижается благодаря наличию центра инверсии в этих тетраэдрах.

На спектре поглощения монтичеллита, активированного хромом и эрбием (рис. 5) помимо упомянутых выше полос поглощения ионов  $Cr^{4+}$  наблюдаются также группы узких полос, принадлежащих ионам  $Er^{3+}$ .

Спектр люминесценции допированного хромом монтичеллита при накачке излучением неодимового лазера с длиной волны 1064 нм приведен на рис. 6. Он представляет собой широкую полосу в диапазоне от 1100 нм до 1400 нм с максимумом в районе 1200 нм и полушириной 200 нм. Эта люминесценция обусловлена излучательным переходом  ${}^3T_2 \rightarrow {}^3A_2$  ионов  $Cr^{4+}$  [6]. В спектре люминесценции форстерита имеется также полоса люминесценции 900—1000 нм, приписываемая иону  $Cr^{3+}$  в октаэдрической позиции  $C_s$  [5, 7]. Примечательно, что в монтичеллите при накачке излучением второй гармоники неодимового лазера (532 нм) этой полосы не фиксируется.

Из анализа кинетики затухания люминесценции нами получено время распада возбужденного уровня  ${}^3T_2$  ионов  $Cr^{4+}$  в монокристалле монтичеллита, составляющее при комнатной температуре 6 мкс. В [5, 6] на керамических образцах определена чуть меньшая цифра, 5 мкс, по-видимому, из-за неоднородности этих образцов, в частности — присутствия заметных концентраций форстерита, вносящих заметные искажения в спектрально-люминесцентные характеристики.

Столь заметное увеличение времени жизни возбужденного состояния  ${}^3T_2$  в монтичеллите по сравнению с изоструктурным ему форстеритом (2.7 мкс) может быть связано с повышением квантового выхода люминесценции благодаря уменьшению вероятности внутрицентральной безызлучательной релаксации.

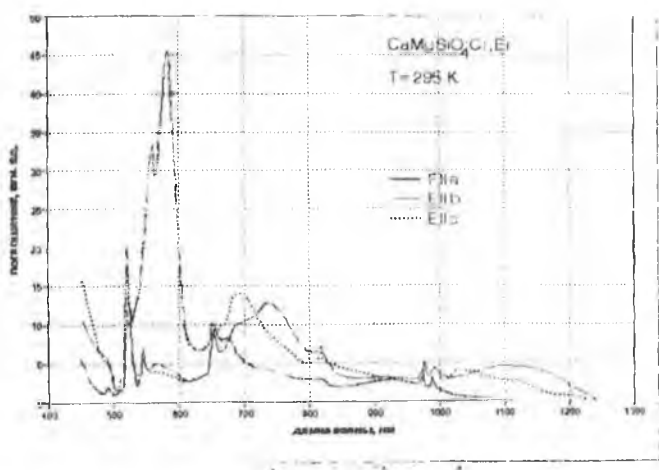


Рис. 5. Спектр поглощения кристаллов монтichelлита с хромом и эрбием.

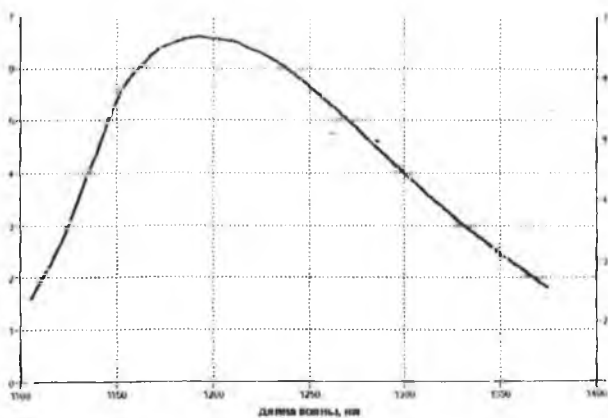


Рис. 6. Спектр люминесценции монокристаллов монтichelлита, легированного хромом при T = 298 K.

У кристаллов, допированных совместно хромом и эрбием, время затухания люминесценции ионов  $\text{Cr}^{4+}$  падает до 5 мкс. При этом регистрируется заметная люминесценция ионов эрбия с максимумом в районе 1.55 мкм и временем распада 8 мс (канал  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ). В случае образцов, допированных эрбием без хрома, люминесценция при аналогичном возбуждении не фиксируется.

Эти факты свидетельствуют о наличии безызлучательного переноса энергии возбужденного состояния с уровня  ${}^3T_2$  ионов  $\text{Cr}^{4+}$  непосредственно на верхний лазерный уровень  ${}^4I_{13/2}$  ионов  $\text{Er}^{3+}$ . Квантовый выход этого переноса при концентрации эрбия 0.5 ат. % равен приблизительно 15 %. Для сравнения, в кристаллах ИАГ: $\text{Cr}^{3+}$ : $\text{Cr}^{4+}$ : $\text{Er}^{3+}$  этот квантовый выход равен 50 %, но при концентрации эрбия 5 ат. % (т. е. на порядок более высокой, чем в наших образцах) [4]. При увеличении содержания эрбия в кристаллах монтичеллита можно, очевидно, ожидать существенного увеличения квантового выхода передачи. Приняв минимальное расстояние между ионами  $\text{Cr}^{4+}$  и  $\text{Er}^{3+}$  равным расстоянию между центрами тетраэдрических и зеркально-симметричных октаэдрических позиций в монтичеллите — 2.04 Å, нетрудно оценить микропараметр донорно-акцепторного взаимодействия  $\text{Cr}^{4+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ : в диполь-дипольном приближении он составляет не менее  $7 \cdot 10^{-40} \text{ см}^6 \cdot \text{с}^{-1}$ .

### Выводы

1. Впервые выращены монокристаллы монтичеллита, допированные хромом, а также соактивированные ионами хрома и эрбия.

2. Выращенные монокристаллы демонстрируют интенсивную широкополосную люминесценцию иона  $\text{Cr}^{4+}$  с максимумом в районе 1.2 мкм, лежащим между пиками люминесценции форстерита и ИАГ. Это представляется очень важным, поскольку диапазоны перестройки лазеров на основе этих двух материалов перекрываются слабо, и диапазон длин волн от 1.28 до 1.38 нм, имеющий большое значе-

ние для оптико-волоконной связи, нуждается в эффективных кристаллических лазерах.

3. Время распада возбужденного уровня  $^3T_2$  иона  $Cr^{4+}$  в монтичеллите составляет при комнатной температуре 6 мкс против 2.7 в форстерите и 4 — в ИАГ. Это может быть связано с тем, что квантовый выход люминесценции здесь заметно выше, чем в указанных материалах. Мы ожидаем, что усовершенствование технологии выращивания позволит получить монокристалл монтичеллита с хромом лазерного качества и создать новый перестраиваемый лазер ближнего ИК-диапазона на ионах  $Cr^{4+}$  с более высоким КПД и более низким порогом генерации.

4. На кристаллах монтичеллита, соактивированного хромом и эрбием, обнаружен безызлучательный перенос энергии возбужденного состояния от ионов  $Cr^{4+}$  непосредственно на верхний лазерный уровень  $^4I_{13/2}$  ионов  $Er^{3+}$ . Таким образом, синтезированные кристаллы монтичеллита, активированные ионами хрома и эрбия, обладают потенциальными возможностями использования в качестве активных элементов в кристаллическом полуторамикронном лазере после разработки технологии синтеза монокристаллов лазерного качества и оптимизации концентраций эрбия и хрома.

Авторы выражают благодарность С. В. Лаврицеву за помощь в проведении рентгеноспектрального микроанализа образцов.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № № 96-02-17561 и 96-02-17653), а также Швейцарского национального научного фонда (SNSF, project № 7SUPJO48512).

### Список литературы

1. Angert N. B., Borodin N. I., Garmash V. I. et al. // Sov. J. Quant. Electron. 1988. 18. P. 73.
2. Petricevich V., Gayen S. K., Alfano R. R. et al. // Appl. Phys. Lett. 1988. 52. P. 1040.
3. Kuck S., Peterman K., Pohlmann U., Huber G. // Phys. Review B. Condensed matter., third series. 1995. V. 51. № 24. P. 51.

4. Zharikov E. V., Kalitin S. P., Papin J. M., Smirnov V. A. // J. Quant. Elektron. 1994. V. 24. № 11. P. 963.
5. Petricevich V., Seas A., Alfano R. R. Cr:Mg<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub> and Cr:CaMgSiO<sub>4</sub>: New Potential Tunable Solid-State Laser Crystals (in Technical Digest of meeting "Advanced Solid State Lasers", Optical Society of America, New Orleans, LU. Paper ATuE1 . 1993)
6. Pollock C. R., Barber D. B., Mass J. L., Markgraf S. // IEEE Journ. of Selected Topics in Quant. Elect. 1995. 1. № 1. P.62.
7. Yamaguchi Y., Yamagishi K., Sugimoto A., Nobe N. The Optical Properties and Crystal Growth Atmosphere of Forsterite (in Technical Digest of meeting "Advanced Solid State Lasers". Optical Society of America, Hilton Head, S.C., 1991, paper MB4)
8. Petricevic V., Gayen S. K., Alfano R. R. // Appl. Phys. Lett. 1988. V. 53. № 26. P. 2590.
9. Резенькова Г. Н., Сиражидинов Н. А., Рахманбеков Н. // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. 1985. Т. 23. № 4. С. 642.
10. Устьянцев В. М., Третникова М. Г. // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. 1977. Т. 13. № 5. С. 933.

# ВЫРАЩИВАНИЕ МЕТОДОМ ЧОХРАЛЬСКОГО МОНОКРИСТАЛЛОВ МОЛИБДАТА ЛИТИЯ ( $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ ), АКТИВИРОВАННЫХ ИОНАМИ ХРОМА

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

В последние годы лазерные свойства ионов четырехвалентного хрома ( $\text{Cr}^{4+}$ ), излучающего в ближней инфракрасной области, являются объектом пристального исследования.

Получен целый ряд кристаллов, активированных ионами  $\text{Cr}^{4+}$ . Среди изученных на сегодняшний день соединений наибольшее время жизни возбужденного состояния иона  $\text{Cr}^{4+}$  демонстрируют  $\text{LiAlO}_2$  (29 мкс) и  $\text{LiGaO}_2$  (18 мкс) [1]. Однако вырастить качественные кристаллы этих соединений до сих пор не удавалось из-за сильного испарения компонентов расплава в процессе роста.

У более технологичных матриц, нашедших практическое применение, время жизни возбужденного состояния иона  $\text{Cr}^{4+}$  существенно ниже. Так, на кристаллах иттрий-алюминиевого граната (ИАГ) [2] и форстерита [3], допированных ионами  $\text{Cr}^{4+}$ , получена перестраиваемая генерация в диапазонах 1.31—1.59 мкм и 1.15—1.35 мкм соответственно. При этом время жизни возбужденного состояния  ${}^3T_2$  иона  $\text{Cr}^{4+}$  составляет в форстерите — 2.7 мкс, а в ИАГе — 4 мкс. [3, 4].

Одна из проблем, возникающих при разработке активных лазерных сред с ионами  $\text{Cr}^{4+}$  — низкая концентрация иона-активатора в кристаллах (порядка  $10^{17}$ — $10^{18}$  см $^{-3}$ ). Это связано с тем, что в состав шихты вводятся соединения  $\text{Cr}^{3+}$  (как правило, это  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), а ионы  $\text{Cr}^{4+}$  образуются уже во время роста кристалла. Степень превращения  $\text{Cr}^{3+}$  в  $\text{Cr}^{4+}$  зависит как от кристаллохимических особенностей матрицы, так и от технологических параметров ростового

процесса (в частности, от содержания кислорода в ростовой атмосфере).

Вместе с тем, возможности варьировать параметры ростового процесса очень ограничены. Так, для соединений с высокими температурами плавления (в частности, для ИАГа и форстерита), концентрация кислорода в ростовой атмосфере не должна превышать нескольких процентов из-за интенсивного окисления материала тигля (иридия). Как следствие — доля образующихся в этих условиях ионов четырехвалентного хрома весьма мала, в частности, в гранатах не превышает нескольких процентов от общего количества введенного хрома [5].

В этой связи представляется целесообразным более полно использовать кристаллохимический фактор и попытаться создать лазерные матрицы на основе соединений с низкой температурой плавления, которые можно выращивать на воздухе из платиновых или платино-родиевых тиглей.

Объектом экспериментов был выбран молибдат лития (структурный тип фенакита, параметры ромбоэдрической ячейки:  $a = 8.826 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 108.10$  град) исходя из следующих предпосылок:

- молибдат лития содержит позиции с тетраэдрической координацией, куда входят как ионы молибдена, так и лития, при этом молибденовые тетраэдры изолированы друг от друга. По современным представлениям, матрица для активации ионами  $\text{Cr}^{4+}$  должна обязательно содержать подобные тетраэдрические позиции; во всяком случае  $\text{Cr}^{4+}$  в ИАГе, форстерите и других кристаллах входит в изолированные тетраэдры. Замещению ионов  $\text{Mo}^{6+}$  на  $\text{Cr}^{4+}$  должно благоприятствовать равенство ионных радиусов этих ионов ( $0.41 \text{ \AA}$ );
- температура плавления молибдата лития — всего  $700^\circ\text{C}$ , что должно способствовать переходу ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в  $\text{Cr}^{4+}$ .

Методом Чохральского на установке "Кристалл-2" с использованием индукционного нагрева выращена серия кристаллов молибдата лития, номинально чистых и активированных. В качестве исходной шихты использовался готовый молибдат лития производства Новосибирского завода редких металлов. Активатор в виде  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  вводился непосредственно перед ростом в тигель. Выращивание производилось из платино-родиевых тиглей  $30 \times 30$  мм. Первые кристаллы были выращены на затравку из  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ . Состав ростовой атмосферы контролировался газоанализатором ОА-272 фирмы TAYLOR SERVOMEX. Скорость вытягивания — 3 мм/ч, скорость вращения — 12 об/мин.

Следует отметить, что из-за низкой температуры плавления возникли определенные трудности с контролем роста кристаллов, т. к. зона роста обычно подсвечивается изнутри излучением расплава, а в данном случае интенсивность этого излучения была явно недостаточна.

При выращивании на воздухе получены активированные кристаллы молибдата лития, содержащие 0.5 % ат. хрома в качестве сверхстехиометрической примеси, прозрачные, с четкой желтой окраской. В спектрах поглощения наблюдается единственная ярко выраженная полоса с максимумом в районе 350 нм (см. рисунок). Люминесценции хрома в выращенных кристаллах не обнаружено.

Полученный результат связан, по-видимому с тем, что при вхождении в тетраэдрическую подрешетку молибдена хром приобретает более высокую степень окисления, чем +4 (вероятнее всего +6), даже несмотря на большую разницу ионных радиусов:  $0.41 \text{ \AA}$  для  $\text{Mo}^{6+}$  и  $0.26 \text{ \AA}$  для  $\text{Cr}^{6+}$ . В пользу такого предположения свидетельствует характерная желтая окраска кристаллов и их спектр поглощения с единственной ярко выраженной полосой поглощения в районе 350 нм, т. к. отсутствие полос поглощения в видимой области характерно для оптически неактивных ионов, не имеющих валентных электронов на внешних уровнях. Если это действительно так, то влияние кристаллохимических

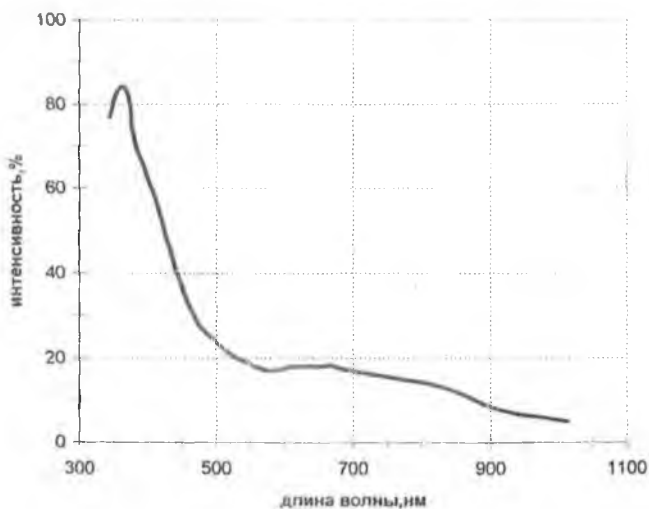


Рис. Спектр поглощения  $\text{Li}_2\text{MoO}_4:\text{Cr}$  при 298 К.

факторов на валентное состояние хрома в кристалле оказалось даже сильнее, чем предполагалось вначале.

С целью добиться образования ионов  $\text{Cr}^{4+}$  все последующие активированные кристаллы растили в инертной азотной атмосфере (для снижения окислительного потенциала атмосферы, при этом остаточное содержание кислорода составляло 0.6 % об.) с использованием оксида магния в качестве зарядового компенсатора. В этих условиях получены кристаллы состава  $(\text{Li}_{1.99}\text{Mg}_{0.01})(\text{Mo}_{0.995}\text{Cr}_{0.005})\text{O}_4$ , полностью идентичные выше описанным.

Таким образом, на данном этапе не удалось достигнуть поставленных целей. Сейчас исследования сосредоточены на поиске способов воздействия на валентное состояние хрома в кристаллах.

### Список литературы

1. Kuck S., Hartung S., Petermann K., Huber G. // *Advanced Solid-State Lasers*. Vol. 24. 1995. P. 486.
2. Ангерт Н. Б., Бородин Н. И., Гармаш В. И. и др. // *Квант. электроника*, 1988. 18. С. 73.
2. Petricevich V., Gayen S. K., Alfano R. R. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 1988. 52. P. 1040.
3. Kuck S., Peterman K., Pohlmann U., Huber G. // *Phys. Review B. Condensed matter, third series*. 1995. 51. № 24. P. 51.
4. Nag K., Bose S. N. // *Struct Bonding*. 1985. 63. P. 153.
5. Жариков Е. В. // *Труды ИОФАН*. 1991. Т. 26. С. 50--78.

# ОСОБЕННОСТИ ВЫРАЩИВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ ПАРАТЕЛЛУРИТА АВТОМАТИЗИРОВАННЫМ МЕТОДОМ ЧОХРАЛЬСКОГО

А. Е. Кох, О. Е. Ипатьева

Светозвукопроводы на основе кристаллов парателлурита используются для изготовления акустооптических приборов, предназначенных для развертки лазерного излучения в системах оптической локации, считывания информации, точной адресации в устройствах записи и технологических установках и т. д. Оптическое качество парателлурита, наряду с высокой диффракционной эффективностью, возбуждаемой в звукопроводе акустической решетки, позволило использовать такие приборы для внутрирезонаторного управления параметрами импульсных лазеров. С помощью модуляторов, дефлекторов, фильтров и синхронизаторов мод успешно осуществляются модуляция добротности, перестройка длины волны лазерного излучения и получение коротких (пикосекундных) импульсов.

Парателлурит кристаллизуется в тетрагональной сингонии, пространственная группа  $R4_12_12$ . Параметры элементарной ячейки:  $a = 4.812 \text{ \AA}$ ;  $c = 7.615 \text{ \AA}$ ;  $z = 8$  [1]. В огранении кристаллов проявляются грани тетрагональной призмы  $\{110\}$  и тетрагональных бипирамид  $\{101\}$  и  $\{111\}$ .

Выращивание кристаллов парателлурита производится методом Чохральского на автоматизированных установках, оснащенных системой весового контроля (рис. 1). Установка состоит из герметичной водоохлаждаемой камеры, которая имеет два фланца. На верхнем фланце закрепляется механизм вращения и вытягивания с блоком управления двигателем (БУД) вращения кристалла и цифровым блоком управления приводом (ЦБУП) вытягивания кристалла. К нижнему фланцу крепится датчик веса ДВ, на грузоприемный шток со столиком которого устанавливается ростовая печь. В ростовую печь помещается платиновый тигель с на-

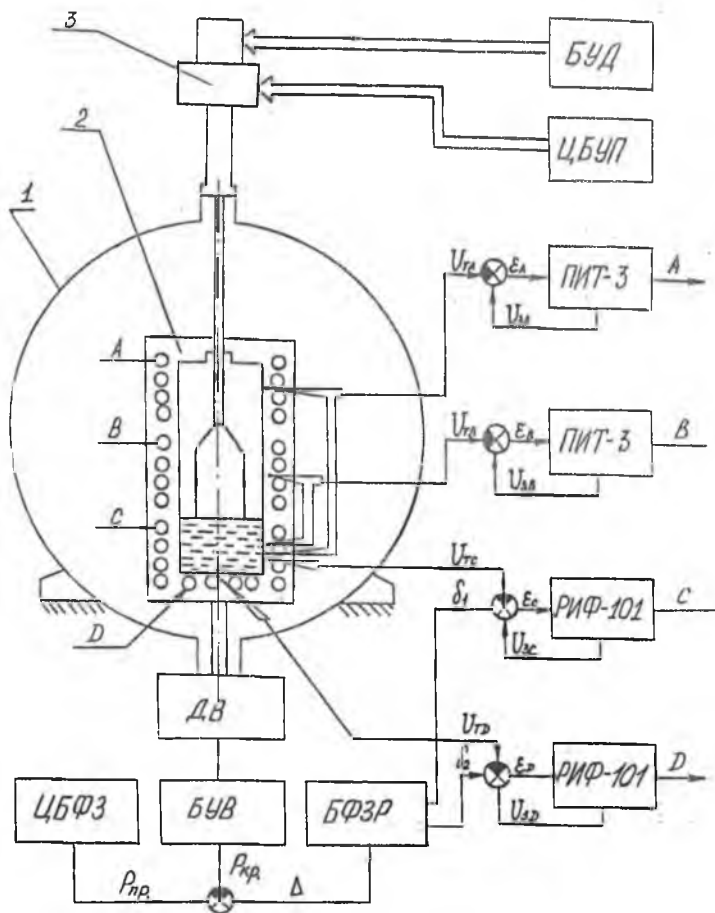


Рис. 1. Структурная схема ростовой установки.

1 — водоохлаждаемая камера; 2 — ростовая печь; 3 — механизм вращения и вытягивания; БФЗР — блок формирования закона регулирования; БЧВ — блок уравновешивания весов; ДВ — датчик веса; ЦБФЗ — цифровой блок формирования задания; ЦБУП — цифровой блок управления приводом; БУД — блок управления двигателем; ПИТ и РИФ-101 — терморегуляторы; А, В, С, D — зоны ростовой печи.

плавленной шихтой диоксида теллура. Выращивание кристалла осуществляется на монокристаллическую затравку, ориентированную в направлении [110] и прикрепляемую к платиновому затравкодержателю, который прикручивается к штоку механизма вращения и вытягивания.

Блок уравнивания, подключенный к датчику веса, позволяет измерять величину силы взаимодействия растущего кристалла и расплава, основной компонент которой представляет собой вес закристаллизовавшегося расплава, т. е. вес растущего кристалла —  $P_{кр}$  с обратным знаком. В цифровом блоке формирования задания вырабатывается электрический программный сигнал, эквивалентный желаемому изменению веса растущего кристалла —  $P_{пр}$

Программный вес кристалла соответствует параболическому закону изменения сечения кристалла. Данный закон представляет собой две сопряженные параболы:

$$S^* = k(x + x_0)^2 \text{ при } 0 \leq x \leq x_1 \quad (1)$$

$$S^{**} = a\sqrt{x+b} + d \text{ при } x_1 \leq x \leq x_2 \quad (2)$$

где  $x$  — координата длины кристалла;  $S^*$  — изменение сечения кристалла при разращивании от затравки;  $S^{**}$  — изменение сечения остальной части кристалла;  $k = 2 \cdot \text{tg}48.2' \cdot \text{tg}45''$  — коэффициент, определяемый кристаллографией парателлурита с целью ограничения боковой поверхности кристалла на стадии разращивания гранями тетрагональной бипирамиды {101};  $x_0$  — определяется из условия  $x_0 = \sqrt{S_0/k}$  (где  $S_0$  — площадь сечения затравки,  $x_1$  — длина части кристалла, соответствующая стадии разращивания);  $x_2$  — длина всего кристалла;  $a$ ,  $b$  и  $d$  — коэффициенты, определяемые из условия состыковки парабол (1) и (2) по первой производной при заданных  $x_0$ ,  $x_1$ ,  $x_2$  и  $S_2$  — конечном сечении кристалла при  $x_2$ . Программный вес кристалла как функция длины находится как интеграл:

$$P_{пр} = \rho \int_{x_0}^x S(x) dx \quad (3)$$

$R_{пр}$  как функция времени рассчитывается по скорости вытягивания кристалла с учетом понижения уровня расплава.

Разностный сигнал  $\Delta$  между  $R_{кр}$  и  $R_{пр}$  преобразуется в блоке формирования закона регулирования (БФЗР) в управляющие сигналы  $\delta_1$  и  $\delta_2$ , которые подаются на сумматоры терморегуляторов РИФ-101, замыкая контур весовой системы автоматического регулирования поперечного сечения кристалла по принципу отрицательной обратной связи.

Цилиндрическая ростовая печь состоит из четырех зон А, В, С и D с омическим нагревом. Основная (нижняя) зона С и донный нагреватель D управляются терморегуляторами типа РИФ-101 с ПИД законом регулирования. Температура верхней и нижней зон ростовой печи поддерживается терморегуляторами типа ПИТ-3 с ПИ законом регулирования при помощи дифференциальных термодатчиков относительно температуры основной зоны. Такое включение терморегуляторов позволяет сохранять необходимый градиент температуры в зоне роста кристалла в течение всего процесса.

Тепловое поле в расплаве и кристалле формируется путем задания соотношения мощностей между четырьмя зонами ростовой печи. Первоначально создается распределение температуры вдоль оси симметрии в расплаве и над поверхностью расплава, показанное на рис. 2. Данное распределение характеризует выращивание кристаллов в достаточно низкоградиентных тепловых условиях. При выращивании кристаллов в условиях низких значений градиентов температуры в значительной степени проявляется их способность к огранению. При правильно подобранных и согласованных с тепловыми условиями технологических параметрах удается достичь условий полного огранения фронта кристаллизации — фронт кристаллизации целиком образован гранью тетрагональной призмы (110). Основными технологическими параметрами здесь являются: закон изменения сечения кристалла, скорости его вращения и вытягивания. На рис. 3 показано продольное сечение кристалла парателлурита, выращенного с постоянной скоростью вра-

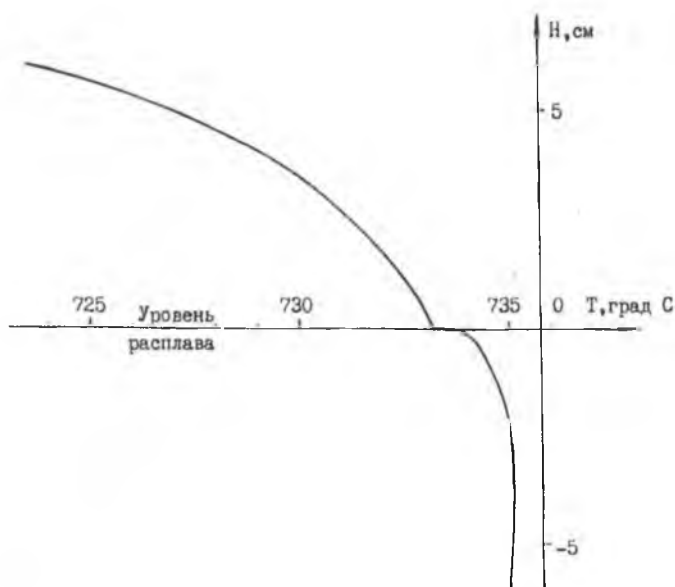


Рис. 2. Осевое распределение температуры в и над расплавом.

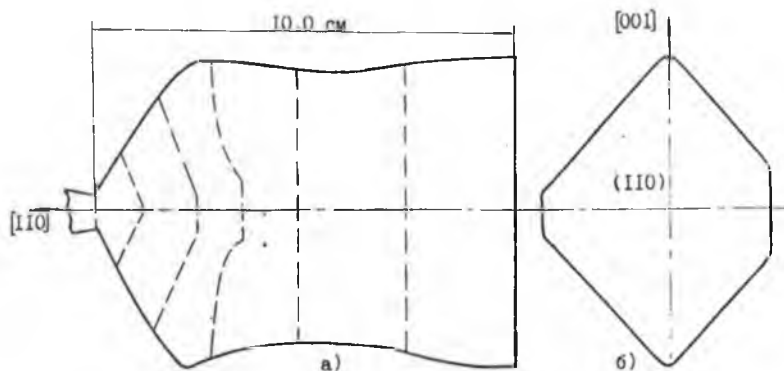


Рис. 3. Продольное сечение (а) и поверхность отрыва (б) кристалла парателлурита. Пунктиром обозначены промежуточные формы фронта кристаллизации.

щения 14 об/мин из тигля диаметром 100 мм, у которого поверхность отрыва полностью образована гранью (110). Изменение формы фронта кристаллизации (ФФК) показано пунктирными линиями. Промежуточные ФФК получены путем преждевременных отрывов кристалла.

Подобное изменение ФФК является классическим и объясняется соотношением естественной, термогравитационной, термокапиллярной и вынужденной, инициируемой вращением кристалла конвекций [2]. Степень развития вынужденной конвекции характеризуется безразмерным числом Рейнольдса:

$$Re = \omega \cdot r^2 / \nu, \quad (4)$$

где  $\omega$  — скорость вращения кристалла,  $r$  — радиус кристалла,  $\nu$  — кинематическая вязкость расплава.

Из (4) видно, что формирование гидродинамической структуры расплава в большей мере зависит от поперечного сечения (радиуса) кристалла, чем от скорости его вращения.

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.

Однако реализация послойного механизма кристаллизации при росте плоской грани зачастую способствует образованию специфического дефекта в кристаллах парателлурита — субнитевидного рассеяния лазерного луча на субмикронных включениях нитевидной формы, ориентированных вдоль направлений  $\langle 110 \rangle$ . Практика показывает, что кристаллы парателлурита, свободные от данного дефекта, могут быть получены при достаточно точном согласовании технологических параметров. Так, при выращивании кристалла с постоянной скоростью вращения необходимо задание поперечного сечения кристалла на уровне 1—2 процентов. Причем, если задание поперечного сечения кристалла

будет отличаться на 2—5 % от оптимального, то в результате также будет получен кристалл с плоской ФФК, но обладающий субнитевидным рассеянием лазерного луча.

Достаточно надежным показателем бездефектного роста кристалла является амплитуда колебаний весового сигнала. Экспериментально установлено, что монокристаллы парателлуриата с отсутствующим субнитевидным рассеянием образуются при амплитуде колебаний сигнала датчика веса порядка  $\pm 0.2—0.3$  г. Амплитуда колебаний сигнала датчика веса связана с эффектами в подкристалльном столбике расплава, зависящими, главным образом, от его высоты. Высота подкристалльного столбика определяется тепловым балансом на границе раздела кристалл—расплав, который в значительной степени зависит от конвективного режима в тигле с расплавом. Таким образом, задача получения высококачественных кристаллов парателлуриата состоит в подборе методом последовательных приближений задания геометрической формы кристалла и скорости его вращения при заданной скорости вытягивания. При этом автоматизированная весовая система позволяет воспроизводимо получать кристаллы заданной формы с плоской ФФК и контролировать процесс роста высококачественных кристаллов по амплитуде колебаний сигнала датчика веса.

### *Список литературы*

1. Белов Н. В., Годовиков А. А., Бакакин В. В. Очерки по теоретической минералогии. М.: Наука, 1982. 206 с.
2. Kobayashi N. // J. of Crystal Growth. 1995. 147. P. 382—389.

## ПОЛУЧЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ БИ- И ТРИКРИСТАЛЛОВ ЦИНКА

В. Г. Сурсаева, С. Г. Протасова, С. Л. Круц

Границы зерен являются важнейшими элементами структуры поликристалла и представляют особый интерес для исследований в различных областях физики твердого тела. Поэтому нельзя не учитывать влияние границ зерен при различных (электрических, магнитных, механических и т. д.) воздействиях на материал [1—7]. Однако при исследовании поликристаллических материалов мы получаем усредненные данные о тех или иных свойствах материалов. Исследования свойств материалов на монокристаллических образцах представляют собой идеальную картину происходящего. И не случайно би- и трикристаллы являются уникальными объектами для исследований. Представленная работа посвящена обобщению имеющихся методик по выращиванию би- и трикристаллов цинка.

Образцы различной чистоты (Zn ОСЧ и Zn СВЧ, таблица) выращиваются методом направленной кристаллизации от монокристаллических затравок в изложницах из высокочистого графита в токе аргона высокой чистоты. В зависимости от изначально заданных параметров, выращиваются моно-, би-, а затем и трикристаллы цинка. Нами были выбраны системы с границами наклона, переменными параметрами которых являются ось и угол разворота соседних зерен в кристаллах с нормалью к плоскости поверхности  $[10\bar{1}0]$  и  $[11\bar{2}0]$ .

### Получение монокристаллических затравок и выращивание плоских монокристаллов

Схему получения монокристалла можно представить следующим образом:

- вырезается затравка, нижняя плоскость которой ( $[10\bar{1}0]$  или  $[11\bar{2}0]$ ) соответствует нужной для плоского монокристалла;

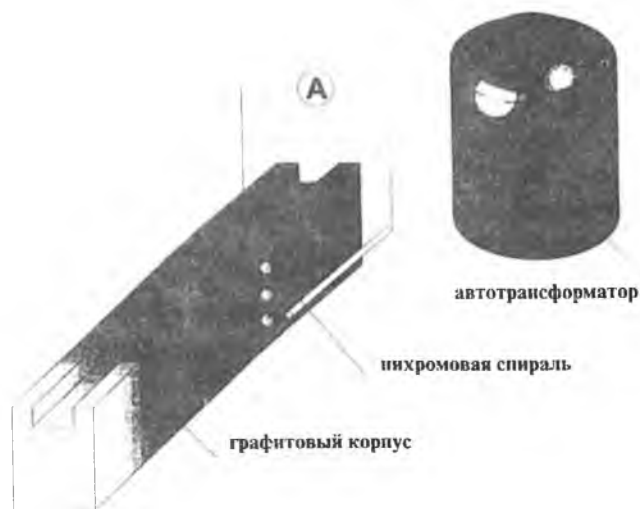


Рис. 1. Приспособление для приварки затравок.

Таблица  
Примесный состав  
образцов цинка

Элемент	Zn ОСЧ, %	Zn ЦВЧ, %
Zn	99.9995	99.995
Pb	< 0.00005	0.000001
Fe	< 0.0001	< 0.00001
Cu	< 0.0001	< 0.00001
Cd		< 0.002
Sn	Гарант	0.00001
Sb		0.00001
Al	0.00003	0.00001
Ni		0.00001
Bi	Гарант	0.00001
Mg	< 0.00002	
Mn	Гарант	

- затравка приваривается к плоской поликристаллической заготовке;
- выращивается плоский монокристалл.

Для приварки затравки к заготовке используется приварочная печь (рис. 1). Она представляет собой графитовый корпус, в среднюю часть которого вставлен нагреватель (нихромовая спираль). При пропускании через нагреватель тока порядка 2 А, на поверхности средней части, находящейся над нагревателем, образуется зона с температурой, достаточной для плавления цинка.

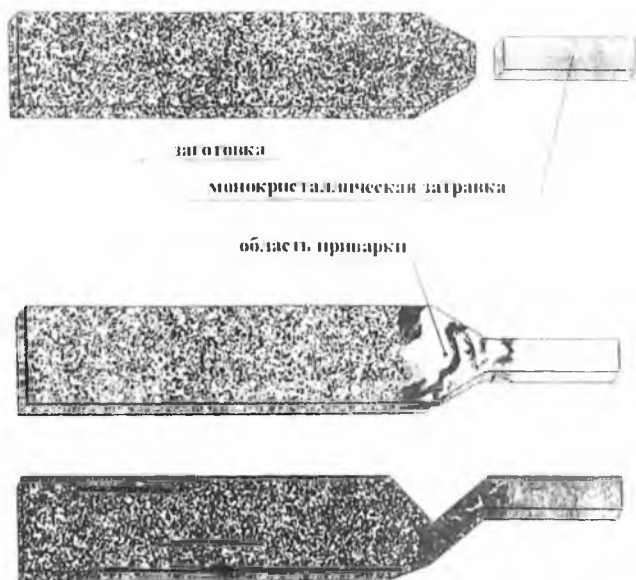


Рис. 2. Схема приварки затравки к заготовке.

Из-за наличия у цинка плотной окисной пленки невозможно произвести приварку без предварительной обработки затравки и заготовки. Для уменьшения окисной пленки перед приваркой заготовка и затравка полируются в концентрированной азотной кислоте, промываются в воде и высушиваются. Во время приварки с расплавленных частей затравки и заготовки острой иглой удаляется оставшийся слой окисла, и они соединяются. Следует добиваться как можно более ровной поверхности шва, чтобы при выращивании частицы окисла и неровности поверхности не служили местами зарождения "паразитных" зерен. Область перехода от затравки к заготовке (размером до 5 мм) должна быть уже, чем затравка и заготовка, чтобы дефекты затравки не прорастали в выращиваемый кристалл. Для того чтобы избежать прорастания блоков, можно также приварить затравку к заготовке через "ступеньку" (рис. 2).

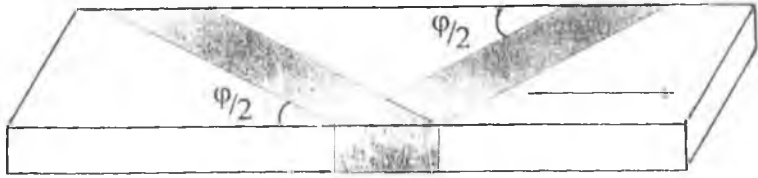


Рис. 3. Схема раскроя затравок для выращивания бикристаллов с симметричной границей.

### Получение бикристаллических затравок и выращивание плоских бикристаллов с границей наклона, идущей вдоль направления роста

Бикристалл выращивается от двух монокристаллических затравок. Особенностью цинка является его склонность к растрескиванию по базисным плоскостям, поэтому необходима бездеформационная резка. Для этих целей используется электроискровой станок. В зависимости от того, какие углы разворота соседних зерен заданы изначально, можно применять различные способы "раскроя" затравок. Если требуется получить бикристалл с симметричной границей, то можно разрезать монокристаллическую затравку под нужным углом на две части и затем, перевернув одну половинку, сложить их по плоскости реза (рис. 3), перевернув одну из затравок на  $180^\circ$ . При этом совершается только один рез, что позволяет избежать лишней деформации затравки. В результате граница бикристалла оказывается строго симметричной, а угол разориентации бикристалла равен удвоенному углу между направлением плоскости реза и направлением плоскости, относительно которой мы хотим получить симметричную границу [8]. Граница может быть несимметричной, тогда затравки привариваются под необходимыми углами. Чтобы граница бикристалла не отклонялась от изначально заданного положения, в поликристаллической заготовке предварительно делается разрез.

Интерес для различных исследований представляют бикристаллы, у которых в зерне с одним кристаллографи-

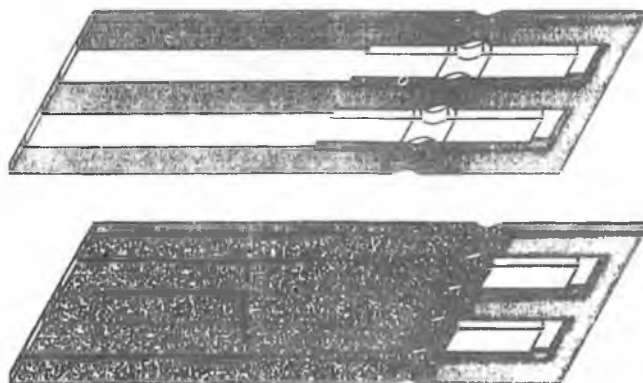


Рис. 4. Получение кристаллов с армированной структурой.

ческим направлением расположено зерно с другим кристаллографическим направлением. Можно получать таким образом кристаллы с “армированной бикристаллической” структурой (рис. 4).

#### **Приготовление затравок и выращивание плоских трикристаллов**

От бикристалла отрезается затравка, в середине делается такой вырез, чтобы туда могла поместиться монокристаллическая затравка. После чего обе затравки привариваются к поликристаллической заготовке. В области приварки делается надрез, чтобы среднему зерну ничто не мешало прорасти (рис. 5). В зависимости от изначально заданных параметров можно получать симметричные и несимметричные границы. Среднее зерно в трикристалле прорастает до конца кристалла, при этом плоскости границы параллельны направлению роста и перпендикулярны поверхности образца.

#### **Получение тройных стыков**

В качестве примера применения трикристаллов для проведения различных исследований используются кристаллы

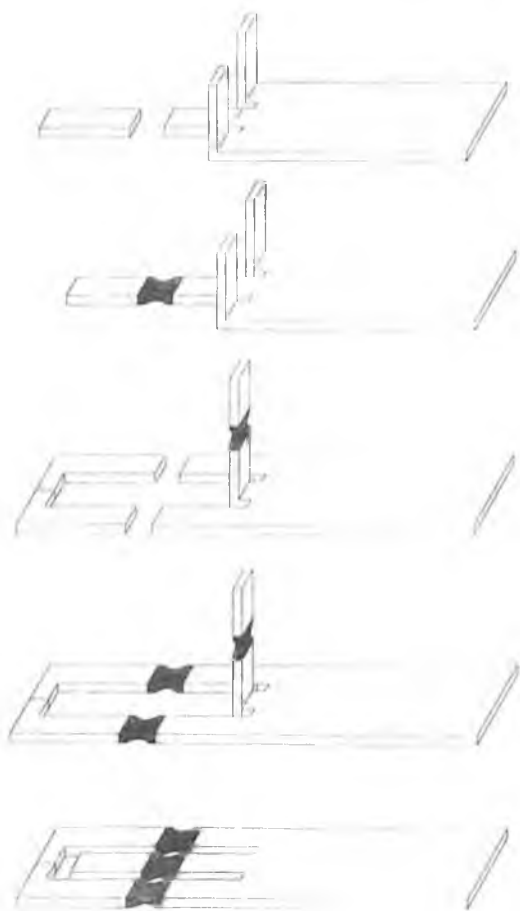


Рис. 5. Схема приварки затравок к заготовке для выращивания трикристалла.

с тройным стыком. Для получения тройного стыка из трикристалла существует два основных метода: метод миграции и метод плавления. В методе миграции на образце делается клиновидный вырез (рис. 6), и при нагреве две границы мигрируют по сторонам этого выреза, пока не сожмутся у его вершины. Сущность метода плавления заключается в том, что если каким-либо образом частично расплавить образец так, что обе границы встретят искривленный фронт кристаллизации, центр кривизны которого находится в пределах образца, то при охлаждении образец кристаллизуется так, что направление границы совпадает с направлением теплоотода, и обе границы "растут" к центру кривизны, где они и встречаются (рис 7). Конечно, применение этих методов для Zn имеет ряд недостатков. Основной из них заключается в том, что цинк имеет способность растрескиваться по базисным плоскостям, и при нагревании начинается рекристаллизация (в методе миграции). Или получается плохая форма среднего зерна (в методе плавления). Поэтому возникла необходимость получать тройные стыки в процессе роста. Нам удавалось получать кристаллы с тройным стыком со следующими параметрами:

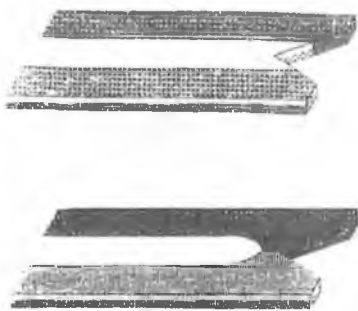


Рис. 6. Схема метода миграции.

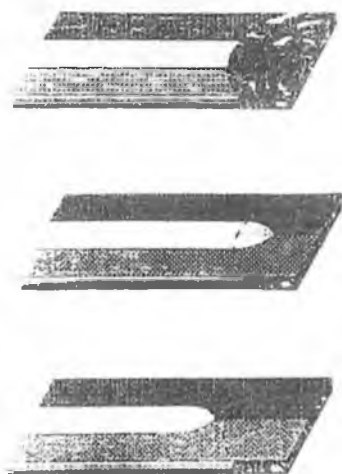


Рис. 7. Схема метода плавления.

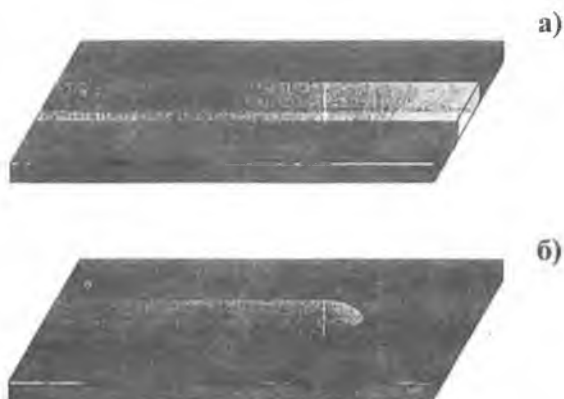


Рис. 8. Внешний вид образцов трикристалла (а), трикристалла с тройным стыком (б).

- 1 и 2 границы — малоугловые, а 3 — большеугловая;
- 1 и 2 границы — большеугловые, 3 — большеугловая;
- 1 и 2 границы — большеугловые, 3 — малоугловая.

Недостатком этого метода является то, что получается только один тройной стык на выращенном кристалле, остальная же часть — практически непригодна. Схематически кристалл с тройным стыком представлен на рис. 8.

#### **Конструкция установок для выращивания моно-, би- и трикристаллических образцов.**

Для выращивания моно-, би- и трикристаллических образцов методом направленной кристаллизации служит специальная полуавтоматическая печь, конструкция которой показана на рис. 9. Образец помещен в графитовую лодочку, которая фиксируется на держателе при помощи скобок из нихромовой проволоки.

Печи для роста кристаллов рассчитываются традиционными способами с учетом специфики их применения. Одна-

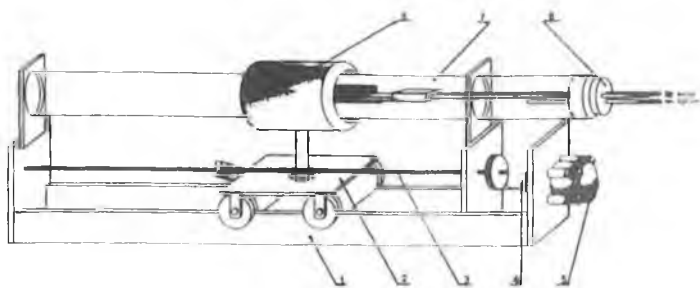


Рис. 9. Конструкция печи для выращивания кристаллов.

1 — станна; 2 — тележка; 3 — винтовой стержень; 4 — вариатор; 5 — электромотор; 6 — печь; 7 — кварцевая трубка; 8 — лержавка.

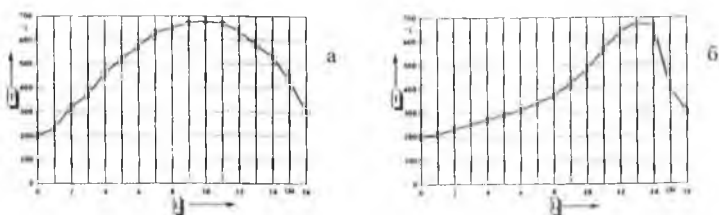


Рис. 10. Распределение температуры в печи для выращивания моно- и бикристаллов (а) и трикристаллов (б).

ко для выращивания кристаллов с тройными стыками потребовалось изменить конструкцию печки. Была изготовлена печка с очень узкой, смещенной к краю, высокотемпературной зоной (ее температура чуть выше температуры плавления цинка). За этой зоной в печи поддерживается температура, близкая к температуре плавления цинка. Поэтому большая часть образца находится в предплавленном состоянии, и при достаточно большой скорости движения печи образец успевает плавиться при движении зоны от затравки к заготовке и, охлаждаясь, кристаллизоваться в заданном кристаллографическом направлении. Схематически разницу в распределении температуры в печи для выращивания моно-, би- и трикристаллов Zn можно представить следующим образом на рис. 10.

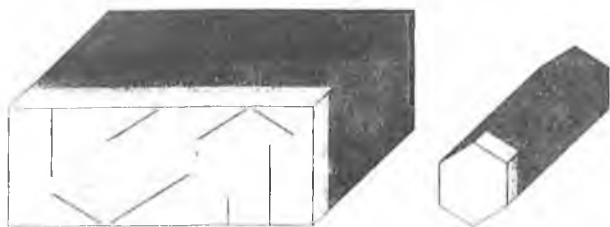


Рис. 11. Определение разориентировки монокристаллов по линиям на сколе.

### Определение ориентировки и разориентировки кристаллов

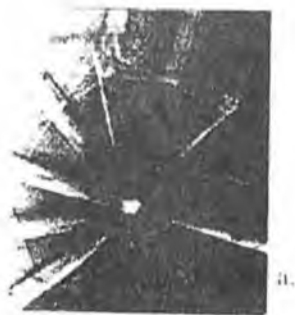
Кроме обычного рентгеновского метода, затравка и выращенные кристаллы анализируются по следам разрушения на зеркально гладких сколах образца по базисной плоскости (цинк хорошо скалывается по базисной плоскости лезвием в жидком азоте), а также методом получения картин каналирования с избранной площади в сканирующем электронном микроскопе.

**Скалывание образца.** Это достаточно простой и удобный способ определения ориентации кристалла. Отрезанный от образца кусочек опускается в кювету с жидким азотом и от него лезвием откалываются чешуйки. Затем по поперечному срезу контролируется перпендикулярность базисной плоскости верхней и нижней поверхностям кристалла. На поверхности скола, как правило, видны тонкие линии (рис. 11). В этих местах разрушение шло по так называемым плоскостям призмы первого и второго рода. Если плоскость поверхности образца  $(10\bar{1}0)$ , то линии будут располагаться под углом  $60^\circ$ , если плоскость  $(11\bar{2}0)$ , то под углом в  $30^\circ$ .

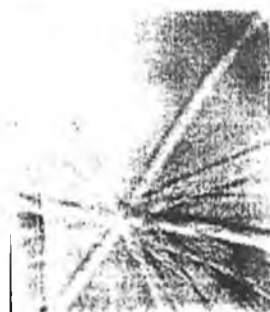
**Использование картин каналирования.** Преимущества этого метода заключаются в том, что возможно с высокой точностью определить не только ориентацию плоскости поверхности, но и угол разориентировки между соседними зернами, а также степень совершенства кристаллов. Было

установлено соответствие между линейным расстоянием от центра экрана до выхода оси зоны на картине каналирования и углом отклонения плоскости поверхности образца от плоскости, соответствующей этой оси зоны. Для границ наклона при переходе от одного зерна к другому, на границе между зернами картинка поворачивается на угол, соответствующий углу разориентации соседних зерен. На рис. 12 показаны картины каналирования, полученные с плоскостей  $(10\bar{1}0)$ ,  $(11\bar{2}0)$ ,  $(0001)$ .

Для проведения различных экспериментов требуется хорошее качество поверхности, которое достигается подбором режима роста и качеством поверхности материала заготовки после прокатки. Сначала поликристаллический цинк обжимается, затем прокатывается до нужной толщины (от 1.2 мм до 2 мм). После чего вырезаются заготовки ~ 100 мм в длину и ~ 10 мм в ширину. Получение хорошей поверхности необходимо и для того, чтобы при последующей механической обработке (шлифовке) избежать сильной деформации поверх-



а.



б.



в.

Рис. 12. Картины каналирования монокристаллов цинка ориентации  $(0001)$  — а;  $(11\bar{2}0)$  — б;  $(10\bar{1}0)$  — в.

ностных слоев, которые затем снимаются при помощи электрополировки.

Применение описанных выше методик дало возможность выращивать моно-, би- и трикристаллические образцы с заданной кристаллографической ориентацией и высокосовершенной кристаллической структурой. Моно-, би- и трикристаллы применяются при исследованиях, связанных с различными задачами в области материаловедения и физики твердого тела в Институте Химической Физики РАН, Институте Проблем Технологии Микроэлектроники и Особо чистых Материалов РАН, Max Planck Institut für Metallforschung, Stuttgart, Institut für Metallkunde und Metallphysik, Aachen, High Pressure Research Centre, Warsaw.

Работы по выращиванию моно-, би- и трикристаллов проводились в Лаборатории Поверхностей Раздела в Металлах ИФТТ РАН в течение двадцати пяти лет под руководством профессора Швиндлермана Л. С.

Финансовая поддержка оказана Российским Фондом Фундаментальных Исследований (РФФИ 96-02-17483).

### *Список литературы*

1. Сурсаева В. Г., Глебовский В. Г., Семенов В. Н. и др. // ФММ. 1985. Т. 59. Вып. 4. С. 807—814.
2. Струмал Б. Б., Сурсаева В. Г., Швиндлерман Л. С. // ФММ. 1980. Т. 49. Вып. 5. С. 1021—1026.
3. Копецкий Ч. В., Сурсаева В. Г., Швиндлерман Л. С. // ФТТ. 1979. Т. 21. Вып. 2. С. 401—405.
4. Копецкий Ч. В., Сурсаева В. Г., Швиндлерман Л. С. // ФТТ. 1977. Т. 19. Вып. 2. С. 604—606.
5. Сурсаева В. Г., Андреева А. В., Копецкий Ч. В., Швиндлерман Л. С. // ФММ. 1976. Т. 41. Вып. 5. С. 1013—1018.
6. Аристов В. Ю., Копецкий Ч. В., Сурсаева В. Г., Швиндлерман Л. С. // ДАН СССР. 1975. Т. 225. № 4. С. 804—806.
7. Антонов А. В., Копецкий Ч. В., Сурсаева В. Г., Швиндлерман Л. С. // ДАН СССР. 1973. Т. 213. № 2. С. 318—320.
8. Сурсаева В. Г., Глебовский В. Г., Семенов В. Н., Копецкий Ч. В. Авторское свидетельство № 1089179 от 3 января 1984 года.

# НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ СПОНТАННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АЛМАЗА

В. А. Муханов

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 алмаза каждой зернистости, а также исследование общих закономерностей роста алмаза.

Получение алмаза проводили на прессе усилием 2000 тонн-сил (ДО 043) в камере высокого давления УОС-40 с исходным полезным реакционным объемом ( $\varnothing$  20 мм,  $h = 14.3$  мм)  $4.5 \text{ см}^3$  (сжимаемый объем  $12 \text{ см}^3$ ). В ходе опыта поддерживались оптимальные  $P$ ,  $T$ -параметры так, чтобы получались алмазы кубооктаэдрического габитуса. Использовали послойное сопряжение реакционного объема толщины слоя графита  $l = 1.7$  мм, слоя металла сплава Ni-Mn с 0.3 вес. % углерода  $l_{me} = 0.8$  мм. Было установлено, что при  $\tau = 20$  мин выход алмаза в диапазоне 1.5—13 карат со спека выполняется соотношение

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

$P_i$  — средняя прочность на сжатие монокристаллов алмаза  $i$ -ой зернистости;  $m_i$  — масса  $i$ -ой зернистости;  $d_i$  — средний размер монокристаллов алмаза  $i$ -ой зернистости. например, для зернистости 315/250 мкм  $d_{cp} = 282.5$  мкм (см. табл. 1—6). Для послойного снаряжения себестоимость 1 карата алмаза среднего размера  $d_i$  и прочности на сжатие  $P_i$  в первом приближении пропорциональна  $P_i \times d_i$ . Выполняется соотношение

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

Таблица 1

Распределение по зернистостям и прочность на сжатие  $P_{ср}$   
 кристаллов алмаза, полученных с использованием  
 композиционных электровводов  
 (УОС-40,  $V = 4.0 \text{ см}^3$ , выход 0.309 г, 20 минут,  $\sum P_i m_i d_i = 4.272 \cdot 10^{-5} \text{ Дж} \cdot \text{кг}$ )

Зернистость, мкм	Вес. %	$P_{ср}$ , Н	Марка (Н)
800/630	3.23	148.7	АС50 (115)
630/500	17.15	343.7	АС160 (313)
500/400	41.42	387.4	АС250 (АС160, 254)
400/315	17.80	365.1	АС270 (АС160, 217)
315/250	6.15	292.3	АС280 (АС160, 179)
250/200	0.97	176.8	АС170 (АС160, 157)
200/160	0.65	—	не ниже АС100
160/125	0.32	—	—
-125	0.65	—	—

Таблица 2

Распределение по зернистостям и прочность на сжатие  $P_{ср}$   
 кристаллов алмаза, полученных с использованием  
 композиционных электровводов  
 (УОС-40,  $\varnothing 20 \text{ мм}$ , выход 2.178 г со спека, 20 минут,  
 $\sum P_i m_i d_i = 4.94 \cdot 10^{-5} \text{ Дж} \cdot \text{кг}$ )

Зернистость, мкм	Вес. %	$P_{ср}$ , Н	Марка (Н)
800/630	1.47	62	АС20 (62)
630/500	3.90	66	АС32 (71.2)
500/400	16.16	75.5	АС50 (79.4)
400/315	26.26	71.9	АС50 (68.0)
315/250	29.29	70.8	АС65 (73.0)
250/200	11.80	64.0	АС65 (64.0)
200/160	5.97	—	—
-160	5.14	—	—

**Таблица 3**

Распределение по зернистостям и прочность на сжатие  $P_{ср}$   
кристаллов алмаза, полученных с использованием  
композиционных электровводов

(УОС-40,  $\varnothing$  20 мм, выход 0.995 г со спека, 20 минут,

$$\sum_i P_i m_i d_i = 5.124 \cdot 10^{-5} \text{ Дж} \cdot \text{кг}$$

Зернистость, мкм	Вес. %	$P_{ср}$ , Н	Марка (Н)
800/630	0.70	100.7	АС32 (84)
630/500	4.80	135.7	АС65 (127)
500/400	27.84	155.5	АС80 (157)
400/315	35.0	145.6	АС100 (136)
315/250	21.81	115.9	АС100 (112)
250/200	6.01	101.0	АС100 (98)
200/160	2.11	—	—
160/125	1.11	—	—
125/100	0.40	—	—
-100	0.22	—	—

**Таблица 4**

Распределение по зернистостям и прочность на сжатие  $P_{ср}$   
кристаллов алмаза

(УОС-40,  $\varnothing$  20 мм, выход 0.623 г со спека, 20 минут,

$$\sum_i P_i m_i d_i = 6.472 \cdot 10^{-5} \text{ Дж} \cdot \text{кг}$$

Зернистость, мкм	Вес. %	$P_{ср}$ , Н	Марка (Н)
800/630	1.69	152	АС65 (149)
630/500	3.61	235.4	АС125 (245)
500/400	22.41	311.3	АС160 (254)
400/315	37.08	299	АС160 (217)
315/250	25.84	319	АС160 (179)
250/200	5.93	171.9	АС160 (157)
200/160	1.77	—	—
160/125	0.80	—	—
-125	0.80	—	—

Таблица 5

Распределение по зернистостям и прочность на сжатие  $P_{ср}$   
кристаллов алмаза

(УОС-40,  $\varnothing 20$  мм, выход 1.618 г со спека, 20 минут,

$$\sum P_i m_i d_i = 5.435 \cdot 10^{-5} \text{ Дж кг}$$

Зернистость, мкм	Вес. %	$P_{ср}$ Н	Марка (Н)
800/630	1.23	84.0	АС32 (84)
630/500	9.27	99.9	АС32 (71.2)
500/400	31.21	93.6	АС50 (79.4)
400/315	28.43	84.0	АС50 (68)
315/250	19.16	88.8	АС65 (73.0)
250/200	6.18	72.0	АС65 (64.0)
200/160	2.47	—	—
160/125	1.11	—	—
125/100	0.62	—	—
-100	0.32	—	—

Таблица 6

Распределение по зернистостям и прочность на сжатие  $P_{ср}$   
кристаллов алмаза

(УОС-40,  $\varnothing 20$  мм, выход 0.732 г со спека, 40 минут,

$$\sum P_i m_i d_i = 10.43 \cdot 10^{-5} \text{ Дж кг}$$

Зернистость, мкм	Вес. %	$P_{ср}$ Н	Марка (Н)
+1250	2.27	140	АС32 (150)
1250/1000	8.50	143.0	АС32 (125)
1000/800	14.65	130.7	АС32 (100)
800/630	24.99	204	АС80 (184)
630/500	34.74	282.3	АС125 (245)
500/400	10.26	259.4	АС160 (254)
-400	4.59	—	—

$V_{онм} = 30—35\%$  от сжатого объема,  $\tau$  — время пресс-спекания ( $\tau \leq 40$  мин),  $A_0$  — некая константа для камеры типа наковальня с лункой. Установлена зависимость ПМД от температуры синтеза:

$$(\text{ПМД})_{\tau} = (\text{ПМД})_{\tau_{опт}} \left( 1 - \frac{(T_0 - T)^2}{100^2} \right)^2 \quad (3)$$

$(\text{ПМД})_{\tau_{опт}}$  — значение ПМД при оптимальной температуре  $T_{опт}$ .

Постоянство  $A_0$  и ПМД соблюдается при соблюдении соотношения

$$0.5 \cdot 10^{-1} \frac{\text{кг}}{\text{м}^3 \cdot \text{с}} \leq \frac{M}{\tau \cdot V_{опт}} \leq 4.5 \cdot 10^{-1} \frac{\text{кг}}{\text{м}^3 \cdot \text{с}}, \quad (4)$$

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

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

где  $\kappa = 1$  при малых  $\tau$  и  $\kappa < 1$  при больших  $\tau$ .  $\tau_{опт} = 40$  мин для контейнеров из цельного литографского камня, послыного снаряжения, толщины графитовых шайб 1.7 мм и слоя металла 0.8 мм (после сдавливания). Для такой сборки  $(\text{ПМД})_{\text{макс}} = (1—1.2) \cdot 10^{-4}$  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  $d \sim \tau^{1/5}$ ,  $P \sim \tau^{1/5}$ ,  $m \sim d^3 = \tau^{3/5}$ ,  $Pmd \sim \tau$ , а при зависимости  $d \sim \tau^{1/6}$  ПМД  $\sim \tau^{5/6}$ .

Зависимость  $(\text{ПМД})_{\text{мах}}$  и оптимального времени синтеза  $\tau_{опт}$  от толщины слоя металла (при толщине графита  $l_2 > 2l_{\text{ме}}$ ):

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

$$\tau_{\text{опт}l_{\text{ме}}} = \tau_0 \frac{l_0 \text{ ме}}{l_{\text{ме}}}, \quad (8)$$

$\tau_{\text{опт}l}$  — продолжительность синтеза, когда ПМД растет линейно.

Зависимость размера кристаллов алмаза при гомогенном снаряжении от размеров частиц шихты описывается зависимостью при  $d_{\text{граф}} > d_{\text{ме}}$  ( $d$  — диаметр частиц).

$$d_{\text{алм}} = d_{\text{граф}} \left[ \frac{\rho_{\text{граф}}}{\rho_{\text{алм}}} \cdot \alpha \cdot K \cdot \left( \frac{r_0}{d_{\text{граф}}} \right)^2 \right]^{1/K} \quad \text{при } d_{\text{граф}} \gg r_0 \quad (9)$$

$$d_{\text{алм}} = d_{\text{граф}} \left[ \frac{\rho_{\text{граф}}}{\rho_{\text{алм}}} \cdot \alpha \cdot K \right]^{1/K} \quad \text{при } d_{\text{граф}} < r_0 \quad (10)$$

$K = 1$ , если весовая доля графита меньше 16 вес.%;  $1 < K < 2$  при доле графита от 16 до 44 вес.%;  $K = 2$  при доле графита более 44 вес.%.  $\alpha$  — степень превращения графита в алмаз. Принимаем  $l_{\text{ме}} \approx d_{\text{ме}}$  в спеке.  $\frac{\rho_{\text{граф}}}{\rho_{\text{алм}}} = 0.65$  соотношение

плотностей графита и алмаза;  $r_0$ ,  $r'_0$  — радиус шара вокруг зародыша при давлении  $P_0 = 4.5$  ГПа,  $P'_0 = 4.3$  ГПа при использовании ненауглероженного ( $r_0$ ) и науглероженного при обычном давлении и  $960^\circ\text{C}$  ( $r'_0$ ) сплава никель-марганец, внутри которого не происходит нового зародышеобразования.

$r_0 \approx 0.6d_{\text{ме}}$  — содержание углерода в сплаве 0.3—0.4 вес.%,

$r'_0 \approx 0.25d_{\text{ме}}$  — содержание углерода 2.5 вес.%.  
В переуглероженном сплаве Ni-Mn может быть

$r_0 \approx 0.1d_{\text{ме}}$ .

Из экспериментальных данных известно, что для прессованных на бакелитовом лаке контейнеров для не содержа-

щего углерода сплава Ni-Mn  $\tau_{онт} = 90$  сек при  $d_{ме} = 100$  мкм. Для сплава Ni-Mn с содержанием углерода 2.5 вес. % при  $d_{ме} = 100$  мкм

$$\tau_{онт} = \tau_{онт_0} \cdot \frac{r_0'}{r_0} = 37.5 \text{ с.}$$

Зависимость  $r_0$ ,  $r_0'$  от давления  $P$  описывается

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

$$r_{0p}' = r_0' \cdot \frac{0.3}{P - 4.0}, \quad (12)$$

где  $P_0 = 4.2$  ГПа,  $P_0' = 4.0$  ГПа давления начала зародышеобразования единичных кристаллов алмазов, так как количество зародышей в единице объема при давлениях  $P(N_p)$  и 4.5 ГПа ( $N_{4.5\text{ГПа}}$ ) соотносятся согласно [1] как:

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

для науглероженного сплава

$$N_p' = N_{4.3\text{ГПа}} \cdot \left( \frac{P - 4.0}{0.3} \right)^2. \quad (14)$$

Таким образом, чтобы получить изометричные мелкие кристаллы, надо увеличивать давление синтеза, величину науглероженности и уменьшить размер частиц графита и металла. Для увеличения размеров кристаллов алмаза необходимо, наоборот, приближать давление синтеза к равновесному, увеличивать размер частиц графита и ненауглероженного металла, кроме того, желательно увеличить время синтеза, хотя это даст лишь малую прибавку доли крупных зернистостей. Гораздо более крупные кристаллы можно вырастить, используя в качестве добавки к сплаву Ni-Mn водородосодержащие вещества: сажу (до 2.5 вес. %) или парафин (до 0.125 вес. %). При этом размер кристаллов может

увеличиться в 2.5 раза, а масса кристаллов упадет примерно в 5 раз, и вместо алмазов марок АС20—АС32 можно будет получить лишь АС4—АС6, при меньших добавках водородосодержащих веществ можно получить алмазы более высокой марки, чем АС6.

Следует отметить, что в спеке, как правило, получают кристаллы алмаза размером от 0 до  $2d_{\text{ср}}$ , что связано с неоднородностью условий кристаллизации.

На прессах без эффективного, хотя бы периодического охлаждения твердосплавной оснастки невозможно получить алмазы более высоких марок, чем АС20. Теплоотсеивающая способность оснастки на поворотных стопах ДО-138 300 Вт. А для прогрева до температуры синтеза алмаза  $1 \text{ см}^3$  реакционного объема диаметром 11 мм контейнера УОС-20 необходимо при напряжении не более 8 В как минимум 1400 Вт. Короткие циклы (1.5—2 минуты) можно проводить без охлаждения оснастки в ходе спекания, но с обязательным эффективным охлаждением в перерывах между спеканиями.

С другой стороны, для прогрева  $4 \text{ см}^3$  в камере УОС-40 необходимо как минимум 2400 Вт, однако эффективная рассеивающая способность этой оснастки не более 500 Вт. В камере УОС-40 можно проводить 10—20-минутные циклы с предварительным глубоким охлаждением оснастки с уменьшением мощности нагрева в ходе процесса, т. е. в отсутствие эффективного охлаждения необходима эффективная регулировка мощности нагрева в ходе синтеза, что однако не обеспечит высокого качества алмаза, хотя и снизит, по-видимому, удельные затраты твердого сплава. Зависимость полезного для синтеза алмаза ( $V_{\text{пол}}$ ) реакционного объема от необходимого усилия  $F$  описывается как  $V_{\text{пол}} \sim F^{1.5}$ , однако с ростом сжимаемого объема резко падает стойкость оснастки, что связано с резким возрастанием вероятности наличия дефектов в твердосплавных и стальных изделиях с увеличением их размера  $a$  как  $a^3$ . Поэтому наиболее экономически эффективной оснасткой являются твердосплавные камеры с диаметром лунки 20 и 21 мм (УОС-20

и УОС-21), имеющие достаточно большой реакционный объем:  $1 \text{ см}^3$  и  $1.4 \text{ см}^3$ . Удельная эффективность камеры УОС-40 ( $V_{\text{пол}} = 4.0\text{—}4.5 \text{ см}^3$ ) уже гораздо ниже, но в камере большего объема легче создавать точные Р,Т-условия кристаллизации, что важно для получения легированных кристаллов алмаза.

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

### *Список литературы*

1. Самойлович М. И., Санжарлинский Н. Г., Лаптев В. А. Исследование процессов спонтанного зарождения и непрерывного роста алмазов в системе металл-графит. // Синтез минералов. М.: Недра, 1987. С. 368—390.

# 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

На беспрессовой аппаратуре высоких давлений типа "разрезная сфера" (БАРС) по методике [1, 2] получены и исследованы кристаллы синтетического алмаза массой до 3 карат.

## Методика и техника эксперимента

Кристаллы выращены на затравку в ориентациях [100] и [111] методом температурного градиента в металл-углеродных системах при давлении 55—65 кбар в интервале температур 1400—1750°C. Давление определяли стандартными методами при комнатной температуре по фазовым переходам  $Bi_{I-IV}$ ,  $Bi_{III-V}$ ,  $PbSe$  с последующим построением калибровочных кривых. Изменение давления в процессе нагрева контролировали по положению линии равновесия графит-алмаз [3]. Давление в ростовых циклах воспроизводили с точностью  $\pm 0.2$  ГПа.

Измерение температуры проводили термопарой PtRh-30/6 в каждом эксперименте. Необходимые поправки на воздействия давления, ненулевую температуру "холодных" концов и паразитные ЭДС вводили на основе калибровки термопары по линиям плавления Ag, Au, Ni, Pt. Точность воспроизведения температуры в экспериментах составляла  $\pm 15^\circ C$ . Перепад температуры по оси нагревателя задавали от 3 до 10 град/мм. Радиальный перепад не превышал 2 град/мм. Длительность экспериментов достигала 300 часов.

## Метод роста

При выращивании монокристаллов алмаза применен метод температурного градиента, обычно используемый при росте кристаллов из раствора в расплаве. Впервые особенности его применения при высоком давлении описаны в ра-

ботах [4, 5]. При реализации метода рост алмаза осуществляется за счет разности его растворимости в расплаве металла в зоне источника ( $T_1$ ) и зоне роста ( $T_2$ ),  $T_1 > T_2$ . Повышение скорости массопереноса углерода обеспечивается увеличением величины  $\Delta T = T_1 - T_2$ .

Эксперименты по изучению механизма транспорта углерода из зоны растворения к растущему кристаллу проведены по трем схемам кристаллизации, при различной ориентации ячейки относительно вектора силы тяжести:

- **схема А** — угол  $\alpha_1$  между вектором силы тяжести ( $g$ ) и направлением градиента температур ( $\Delta T$ ) равен  $90^\circ$ ;
- **схема В** — угол  $\alpha_2$  равен  $180^\circ$ ;
- **схема С** — угол  $\alpha_3$  равен  $0^\circ$ .

Соотношение скоростей массопереноса по схемам А, В и С экспериментально определено как 2.5:1.5:1. Анализ реальных искажений кристаллов, закономерностей распределения в них дефектов и профилей растворения источников углерода при различных схемах кристаллизации позволяет сделать заключение о том, что рост кристаллов алмаза методом температурного градиента в значительной мере зависит от специфики тепловой гравитационной конвекции, а скорость роста кристалла определяется диффузионным массообменом в концентрационном пограничном слое. Полученные данные согласуются с представлениями Венторфа [5] (схема В) и результатами анализа гидродинамической модели слоя, в случае наклонного положения ячейки ( $\alpha = 45^\circ$ ), приведенного в работах [6, 7].

### Реальная структура монокристаллов

**Включения.** Под реальной структурой понимаем совокупность трехмерных, двумерных, линейных и точечных дефектов. Среди включений в монокристаллах синтетического алмаза установлены — тэнит ( $\gamma\text{-Fe}_{0.3}\text{Ni}_{0.7}$ ;  $a_0 = 3.57 \text{ \AA}$ ), вюстит ( $\text{Fe}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}$ ,  $a_0 = 4.30 \text{ \AA}$ ), шпинель (близкая по составу к магнетиту ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) или феррохромиту ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ),  $a_0 =$

= 8.38 Å), пироп-гроссулярь алмазидовый гранат ( $a_0 = 11.73$  Å), ортопироксен энстатит-ферросилитового ряда, алмаз, флюид (СО, Н<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> и углеводороды) [8].

Установлено, что образование силикатных включений в алмазе происходит за счет диффузии элементов материала контейнера в расплав металлов и примесей, содержащихся в исходных реактивах. Флюидные включения в алмазе формируются, вероятно, благодаря гетерогенезации расплава, происходящей при изменении Р, Т-параметров в процессе роста. Наличие флюидной составляющей в расплаве связано с адсорбцией атмосферных газов на исходных материалах ячейки высокого давления.

**Дислокации и дефекты упаковки (ДУ).** Большинство дислокаций, визуализированных методами рентгеновской топографии, прямолинейны и распространяются от затравки. Плотность дислокаций для большой серии кристаллов обычно укладывается в пределы от 10 до  $10^4$  см<sup>-2</sup>. Высококачественные монокристаллы, выращенные модернизированным методом температурного градиента, содержат области 10—30 мм<sup>3</sup>, не имеющие дефектов, разрешаемыми методами рентгеновской топографии [9].

Основная причина образования планарных дефектов в кристаллах синтетического алмаза — некогерентное срастание слоев на границе кристалл-подложка. ДУ в форме треугольников, трапеций или других полигональных фигур установлены в большинстве изученных кристаллов и располагаются в плоскостях (111), иногда пересекая весь кристалл. При выращивании кристаллов в направлении [111] области локализации ДУ обычно совпадают с областями, содержащими дислокации, и могут быть расположены в любой из систем октаэдрических плоскостей, непараллельных верхней грани.

Исследованные кристаллы обладают ростовой неоднородностью, связанной с зональностью по (100) и по (111), секториальностью, а также имеют напряжения решетки вокруг включений и границ между секторами роста различных граней.

Плотность дефектов и характер их распределения в кристаллах в значительной степени обусловлены условиями кристаллизации и прежде всего зависят от скорости роста.

**Примесные дефекты.** В настоящее время выращены синтетические алмазы следующих основных типов (по физической классификации): Ib, Ib+IaA, IaA+Ib, -IaA, IIa и IIb, а также полупроводниковые кристаллы с *n*-типом проводимости. Примесные азотные дефекты кристаллов, выращенных в базовой системе, представлены А и С-центрами. В зависимости от источника углерода и состава ростовой среды (введение геттеров и др.), интегральная концентрация азота изменялась от 10 до 500 ppm. Различная концентрация и тип азотных дефектов являются основной причиной, вызывающей зональные и секториальные неоднородности в кристаллах.

При изучении кристаллов синтетического алмаза, выращенных с близкими скоростями (3—3.5 мг/ч) при температурах 1400, 1500 и 1750°C, установлено, что увеличение температуры роста в указанном диапазоне приводит к увеличению доли А-центров, практически, до 100 %.

При низких скоростях роста (0.8 мг/ч) и температуре 1500°C, доминирующей формой примесного азота являются дефекты А, а при высоких (10 мг/ч) — дефекты С. Кроме того, изменение скорости в этом интервале приводит к снижению общего содержания азота от 233 до 160 ppm.

Увеличение концентрации азота в ростовой среде, за счет введения азотсодержащих соединений, приводит к резкому увеличению доли А-центров.

Особенности ростовой зональности, зависимость концентрации А-центров от температуры, скорости роста и от содержания азота в ростовой системе позволяют сделать вывод о ростовой природе части А-центров [2].

### **Свойства кристаллов**

Оптические свойства полученных кристаллов синтетического алмаза определяются, главным образом, концентрацией и типом азотных дефектов. Диапазон прозрачности в

видимой и УФ-областях спектра в кристаллах типа Ib — 450—500 нм, IaA+Ib — 350—400 нм, IIa и IIb — 230—250 нм. В кристаллах, выращенных в системе Ni-Fe-C, наблюдаются оптические центры, обусловленные вхождением атомов никеля в решетку алмаза. Для этих кристаллов характерна желто-зеленая фотолюминесценция, связанная с центрами S2 и S3.

Изучение теплофизических свойств проведено методом бесконтактного измерения локальной теплопроводности [11]. Установлено, что коэффициент теплопроводности кристаллов изменяется от 5 до 20 Вт/(см·К) и зависит от условий кристаллизации. В кристаллах, выращенных в системе Ni-Fe-C, основной вклад в теплосоппротивление вносит рассеяние фононов на дефектах, содержащих в своей структуре атомы (ионы) никеля [10].

Методом рентгеновской двухкристальной дифрактометрии (MoK<sub>α</sub>-излучение, асимметричное отражение 511(Si) установлено, что угловая полуширина кривой качания рефлекса 222 в полученных кристаллах составляет 3—8".

### Перспективы применения

Геммологические свойства полученных кристаллов рассмотрены ранее [11].

Элементы из монокристаллов синтетического алмаза ряда Ib-IaA с теплопроводностью на уровне 10—15 Вт/(см·К) и, особенно, из кристаллов тип IIa с теплопроводностью до 20 Вт/(см·К) являются весьма перспективным материалом для изготовления теплоотводов для мощных полупроводниковых приборов и твердотельных лазеров.

В Институте ядерной физики СО РАН на станции "Аномальное рассеяние" проведены измерения пластинок монокристаллов синтетического алмаза размером 7.2×5.7×0.75 мм (отклонение от плоскости (111) — 45', отклонение от плоскопараллельности — 4') методом прецизионной рентгеновской дифрактометрии (измерения выполнены В. Черновым). В результате исследований показана перспективность

использования синтетического алмаза в качестве преобразователя поляризации (линейная —> циркулярная). Данные преобразователи необходимы для исследования магнитных свойств вещества с помощью рентгеновского излучения (альтернатива измерениям на нейтронных пучках).

Крупные (более 1.5 карат) кристаллы синтетического алмаза, прошедшие специальную Р, Т-обработку, после облучения их электронами высокой энергии (2.4 МэВ) приобретают хорошие сцинтилляционные характеристики как в красной, так и сине-зеленой области спектра. Эти кристаллы были использованы в качестве элементной базы для создания датчиков ионизирующего излучения, благодаря высоким характеристикам по радиационной стойкости и световых выходов сцинтилляции. Применение синтетических алмазов в устройствах по контролю толщины оболочек внутренних покрытий ТВЭЛОВ, на основе *бетта альбеда* метода показало хорошие результаты. Устройство использовано в действующем производстве.

В последнее время получены синтетические алмазы, практически не имеющие дислокаций, дефектов упаковки, центров рассеяния и характеризующиеся высоким световым выходом люминесценции. На этих кристаллах реализован эффект оптической генерации в зеленой области спектра при импульсном лазерном возбуждении в ближнем УФ диапазоне.

Серьезные перспективы применения алмаза в электронике и электронной технике открываются благодаря комплексному сочетанию технологий роста алмаза при высоких давлениях, наращиванию алмазных слоев CVD-методом и возможностям модификации структуры и свойств алмазов методами ионной имплантации [12].

### Список литературы

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. Т. 38, № 5, С. 54—78.
3. Kennedy C. S., Kennedy G. C. // J. Geophys. Res. 1976. V. 8. № 14. P. 2467—2470.
4. Strong H. M., Chrenko R. M. // J. Phys. Chem. 1971. V. 75. № 12. P. 1838—1843.

5. *Wentorf R. H.* // *J. Phys. Chem.* 1971. V. 75. № 12. P. 1833—1837.
6. *Кирдяшкин А. Г., Федоров И. И., Чепуров А. И., Борздов Ю. М.* // *Сверхтвердые материалы.* 1986. № 3. С. 23—29.
7. *Добрецов Н. Л., Кирдяшкин А. Г.* *Глубинная геодинамика.* Новосибирск: Изд-во СО РАН НИЦ ОИГТМ, 1994. С. 99—104.
8. *Пальинов Ю. Н., Хохряков А. Ф., Борздов Ю. М. и др.* // *Докл. РАН.* 1994. Т. 338. № 1. С. 78—80.
9. *Пальинов Ю.Н., Борздов Ю.М., Сокол А.Г. и др.* // *Докл. РАН.* 1997. Т. 353. № 12. С. 233—236.
10. *Antsigin V. D., Gusev V. A., Rylov G. M. et al.* // *J. Crystal Growth.* 1995. V. 151, P. 312.
11. *Shigley J. E., Fritsch E., Kolvula J. I. et al.* // *Gems and Gemology.* 1993. V. 29. № 4. P. 228.
12. *Полянский Е. В., Латтев В. А., Мартынов С. А. и др.* // *Труды ВНИИСИМС.* 1997. Т. XIV. С. 64—80.

# ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ СВЕРХВЫСОКИХ ГАЗОВЫХ ДАВЛЕНИЯХ

В. А. Муханов

## Разработка методики сжатия газов и жидкостей до сверхвысоких давлений

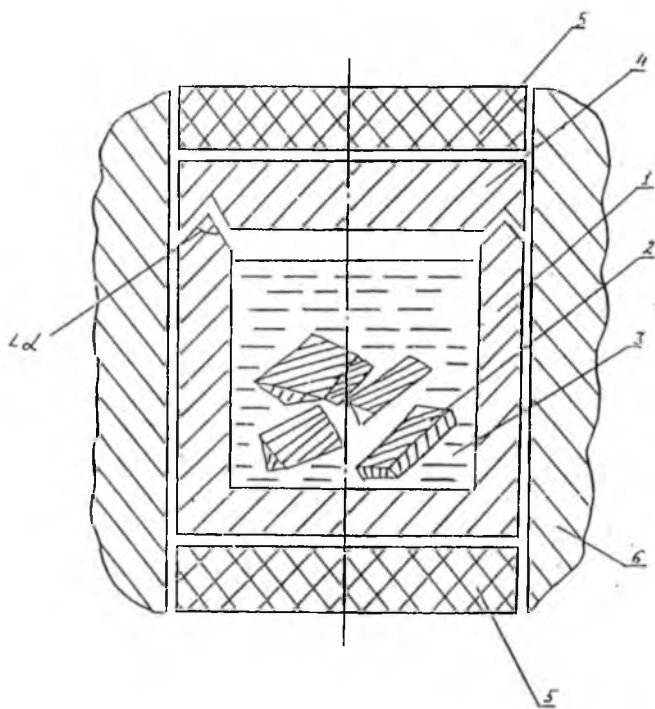
Известно, что многие технологические процессы значительно ускоряются под высоким давлением, однако большие проблемы возникают при сжатии газов и жидкостей.

Известен способ создания сверхвысокого давления воды, заключающийся в ее сжатии при комнатной температуре в стальной ампуле с медной крышкой и в контейнере из литографского камня. При сжатии края стенок стальной ампулы вдавливаются в мягкую медную крышку, и создается надежное ножевое уплотнение, препятствующее вытеканию воды из реакционного объема [1]. Нагрев сжатой ампулы осуществляют пропусканием через нее электрического тока.

Целью работы является создание ячейки для обработки различных материалов высоким давлением газов в широком диапазоне температур.

Поставленная цель была достигнута сжатием газов в конденсированном состоянии (твердом или жидком) в медной (или из бериллиевой бронзы) ампуле. Края стакана ампулы были выполнены в виде  $\Lambda$ -образного выступа, а в крышке имелось углубление, совпадающее с выступом.

Реакционная ячейка показана на рис. 1. В ампулу 1 помещают образец 2. Ампулу с образцом охлаждают, заполняют жидким азотом — ( $-196^{\circ}\text{C}$ ), закрывают крышкой 4. После испарения жидкого азота крышку 4 открывают и быстро вносят в ампулу необходимое количество сконденсированного газа 3, затем ампулу закрывают крышкой 4, повторно охлаждают до  $-196^{\circ}\text{C}$  и вместе с охлажденными до  $-196^{\circ}\text{C}$  торцевыми электровводами 5 помещают в контейнер из литографского камня или пиррофиллита 6.



**Рис. 1.** Реакционная ячейка для сжатия сжиженных газов.

1 — стакан ампулы из меди или бериллиевой бронзы (при сжатии кислорода стакан выполнен из алюминия); 2 — обрабатываемый высоким давлением газа материал; 3 — сжимаемый газ; 4 — крышка из меди, бериллиевой бронзы (при сжатии кислорода из алюминия); 5 — композиционные электроводы; 6 — контейнер из лятографского камня или пирофиллита.

Снаряженный контейнер помещают между двумя твердосплавными матрицами и сжимают до давления 2.0—2.5 ГПа, выдерживают 2—3 минуты для того, чтобы ячейка приобрела комнатную температуру, а затем сжимают до нужного давления (калибровка по давлению по стандартной методике).

После сжатия пропусканием электрического тока через реакционную ячейку производят разогрев ее до необходимой температуры по заданной мощности (предварительная калибровка с помощью термопары хромель-алюмель).

После выдержки в течение необходимого времени нагрев отключают, давление снижают до атмосферного. По описанной методике достигнуто давление 4.3—4.5 ГПа и температура до 1300°C в среде метана, азота, аргона, аммиака, углекислого газа, различных жидкостей в объемах до 2 см<sup>3</sup>. При сжатии кислорода отмечалось его энергичное (особенно при нагревании) взаимодействие с медью, что препятствовало герметизации камеры.

Если в ходе химической реакции выделяется водород, то медь интенсивно начинает его пропускать при давлении 4.0 ГПа уже при 700—800°C.

Установлено, что газы, имеющие температуру кипения выше -196°C, можно сжать вплоть до 10.0 ГПа, используя разработанную методику.

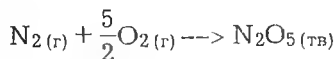
Сжать кислород удалось в алюминиевой ампуле. В этом случае на поверхности алюминия под действием сжатого кислорода образуется чрезвычайно прочная пленка окисла, защищающая металл от дальнейшего окисления. При этом установлено, что нагрев ячейки можно осуществить до температуры плавления алюминия, при давлении 2.0 ГПа удается нагреть реакционную ячейку до 760°C, при 4.0 ГПа до 980°C, при 6.0 ГПа до 1050°C, при 10 ГПа до 1300°C. При более высоких температурах возможна разгерметизация ячейки.

По тем же причинам алюминиевая ампула устойчива и к воздействию фтора, фтористого водорода, дифторида ксенона.

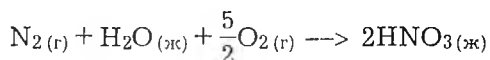
Экспериментальная проверка ячейки высокого давления была проведена следующим образом.

В алюминиевой ампуле объемом 192 мм<sup>3</sup> сжали 180 мг смеси: 10 вес. % азота и 90 вес. % кислорода до давления 4.2 ГПа и нагрели до 850°C, выдержали 1 минуту, а затем охлаждали со скоростью 50° в минуту. После сброса давления

в ампуле обнаружили 16 мг азотного ангидрида в виде бесцветного игольчатого материала (выход по азоту 22.2 % от теоретического). Процесс осуществлялся по химической реакции (с уменьшением объема) по схеме:



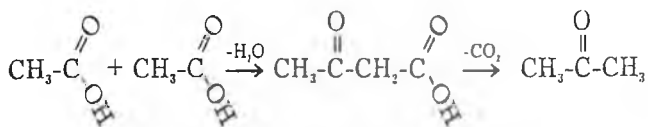
При баротермообработке смеси азота, кислорода и воды с использованием алюминиевой ампулы со специальной поверхностью (4.0 ГПа, 600°C в течение 5 мин. и охлаждение 50°C/мин.) удалось получить азотную кислоту в одну стадию с количественным выходом:



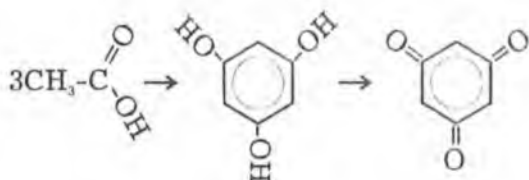
В алюминиевой (или дюралевой) ампуле возможно термообращывать при сверхвысоком давлении кислорода различные соединения: в частности, высокотемпературные сверхпроводники. Так, при обработке  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$  ( $T_c = 89$  К) при 4.0 ГПа кислорода и при температурах до 570°C поглощает кислород до состава  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$  ( $T_c = 91$  К). При более высоких температурах проходит оксигенолиз этого соединения с образованием  $\text{YCuO}_3$  и  $\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ . Висмутовые и таллиевые сверхпроводящие соединения подвергаются оксигенолизу уже при 300°C под давлением кислорода 2.0 ГПа с образованием соединений с пятивалентным висмутом, трехвалентным таллием и трехвалентной медью. В ходе проведения исследований были установлены (при 77 К) сверхпроводящие свойства у трехоксида таллия  $\text{Tl}_2\text{O}_3$  (доля ВТСП фазы ~ 0.01 %).

Высокое давление чрезвычайно активизирует различные органические реакции: полимеризацию, поликонденсацию, гидролиз, реакцию присоединения к двойным связям (Дильса-Альдера) и т. п. При давлениях ~ 1 ГПа легко идет полимеризация полихлорированных олефинов. При барической термообработке этилового спирта  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  получается смола, являющаяся, по-видимому, продуктом частичного разложения полиэтилена. Термообработка уксусной кисло-

ты приводит к образованию нескольких продуктов, в частности, ацетоуксусной кислоты и ацетона (200°C, 3 ГПа, 10—15 минут)



Также образуется 1,3,5-триоксibenзол (флуоглюцин)



и различные смолы — продукты дальнейшей поликонденсации. При давлении до 5 ГПа, при терморазложении вышеперечисленных веществ, а также муравьиной кислоты и различных органических кислот, образования алмаза не наблюдалось: было обнаружено лишь отложение сажи.

Первоначально сжатие газов проводили в металлических ампулах с внешним диаметром 11 мм и внутренним диаметром 7 мм, высотой 9 мм в контейнере УОС-20. При использовании камеры высокого давления УОС-25 диаметр реакционного объема был увеличен до 9—10 мм, а высота до 7 мм. Еще больший размер реакционного объема был реализован в камере УОС-40. Сжатие сжиженного аммиака проводили в медных ампулах с диаметром реакционного объема 13 мм и высотой 10 мм ( $V = 1.33 \text{ см}^3$ ) и с диаметром реакционного объема 16 мм и высотой 10 мм ( $2.0 \text{ см}^3$ ). Использование таких ампул позволяет получать в аммоний-термальном процессе до 15 карат кубического нитрида бора в каждом 3—5-минутном цикле.

## Взаимодействие в системе В-N-H

### в условиях высоких давлений и температур

Скорость превращения графитоподобного нитрида бора в кубический относительно низка при давлении ниже 4 ГПа и температуре выше 1100°C. Процесс значительно ускоряется и протекает при более низких давлениях в присутствии традиционных катализаторов превращения графитоподобного нитрида бора (борнитрида магния, борнитрида лития, нитрида алюминия, диборида магния).

При использовании смесей гексагонального нитрида бора  $\text{BN}_r$  (90 вес. %) и вышеперечисленных катализаторов (10 вес. %) удалось получить кубический нитрид бора при давлении 2.5—2.9 ГПа в интервале температур 1000—1100°C со степенью превращения графитоподобной фазы в кубическую 0.90—0.98. В результате реакции образуется желтый порошок кубического нитрида бора с размером частиц от 1 до 50 микрон (при прочих равных условиях размер зерен возрастает при снижении давления и увеличении доли аммиака в реакционной массе [4]. Параметры спонтанной кристаллизации кубического нитрида бора ( $\text{BN}_k$ ) в различных системах в присутствии аммиака (гидразина) приведены на рис. 2.

Проведение специальных опытов по оценке возрастания давления в системе, содержащей сжатый газ, за счет термического расширения показало, что величина возрастания давления соизмерима со значениями для твердофазного снаряжения (оценка производилась по известным линиям равновесия "графит-алмаз" и "кварц-коэсит"). Например, при давлении (на холоду) 4.23 ГПа (репер PbSe) в камере УОС-20 с использованием ампулы объемом 0.09 см<sup>3</sup>, заполненной 20 мг аммиака и 30 мг смеси ( $\text{BN}_r + \text{MgB}_2$ -85:15 по массе), наблюдается образование ростков алмаза в смеси

\* Эта часть работы выполнена совместно с В. Л. Соложенко (ИСМ АН Украины).

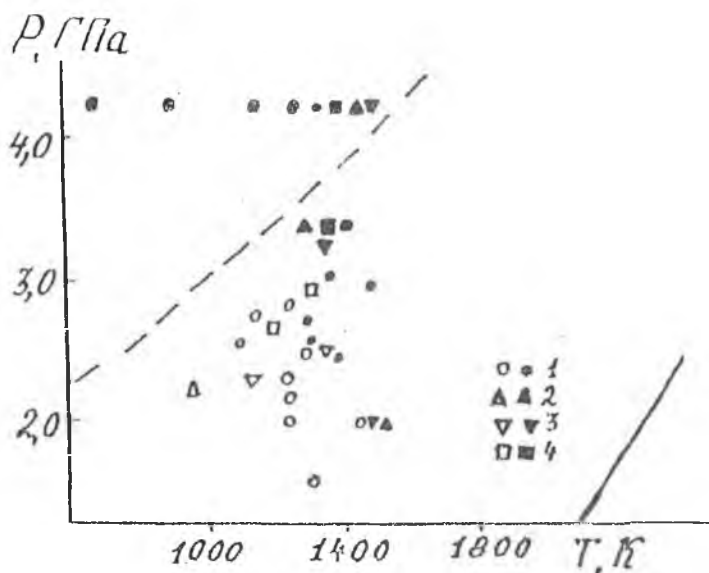


Рис. 2. Кристаллизация кубического нитрида бора в системе  $\text{BN-NH}_3$  в присутствии катализаторов: 1 —  $\text{MgB}_2$ ; 2 —  $\text{Li}_3\text{N}$ ; 3 —  $\text{Mg}_3\text{N}_2$ ; 4 —  $\text{AlN}$ .

графита и сплава никель-марганец, расположенной в реакционном объеме над ампулой.

Аналогичный результат имеет место и в случае, когда ячейка полностью снаряжена гомогенной шихтой графит-сплав никель-марганец. При давлении 2.9 ГПа и температуре 1100°C в условиях синтеза кубического нитрида бора в среде аммиака происходит превращение аморфного кремнезема в коэсит. Однако порошок  $\alpha$ -кварца в коэсит не переходит. На основании этого можно сделать вывод, что давление в реакционном объеме при высокой температуре не превосходит 3.7—3.8 ГПа.

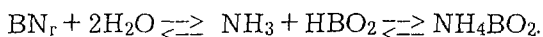
Следует отметить, что в контейнерах из пирофиллита требуемое для получения  $\text{BN}_k$  давление на 0.4—0.7 ГПа

выше, чем в контейнерах из литографского камня. Полученные результаты противоречат общепринятой фазовой диаграмме нитрида бора [2] и хорошо согласуются с диаграммой, рассчитанной в работе [3] (линии равновесия  $\text{BN}_{\text{гекс}} \rightleftharpoons \text{BN}_{\text{куб}}$  показаны на рис. 2 штриховой линией [2] и сплошной линией [3]).

Убыль массы кубического нитрида бора при взаимодействии 117.4 мг  $\text{BN}_{\text{куб}}$  с 39.3 мг Mg в присутствии 718 мг  $\text{NH}_3$  в течении 30 минут при 4.0 ГПа и 1100°C составило 30.7 мг, что свидетельствует о растворимости  $\text{BN}_{\text{куб}}$  в водородонасыщенной фазе аммиака 0.50 вес. % (в случае образования  $\text{Mg}_3(\text{BN}_2)_2$ ) и 2.20 вес. % (в случае образования  $\text{Mg}_3\text{BN}_3$ ). При использовании  $\text{Mg}_3\text{N}_2$  эти значения увеличиваются в 1.5—1.8 раза (разброс обусловлен, по-видимому, недостаточной чистотой  $\text{Mg}_3\text{N}_2$ ). Следует отметить, что убыль массы кубического нитрида бора пропорциональна использованному количеству магния (нитрида магния), поэтому рассчитанная эффективная растворимость  $\text{BN}_{\text{к}}$  в  $\text{Mg}_3(\text{BN}_2)_2$  в присутствии аммиака составляет 4.84 вес. % (растворимость  $\text{BN}_{\text{к}}$  в расчете на образование  $\text{Mg}_3\text{BN}_3$  составляет 25.4 вес. %).

С целью повышения технологичности в качестве аммиакообразующего вещества для системы  $\text{BN}_{\text{г}} + \text{MgB}_2$  использовали безводный гидразин  $\text{N}_2\text{H}_4$  или его смесь с аммиаком 1:1 (при 0°C 1 вес. часть гидразина растворяет 1 вес. часть аммиака). Однако гидразин чрезвычайно ядовит, что препятствует внедрению усовершенствованной методики в производство.

С целью исключения использования вредных веществ и повышения технологичности синтез  $\text{BN}_{\text{к}}$ -фазы осуществлялся из смеси магния с графитоподобным нитридом бора и мочевиной. Кроме этого, установлено, что перекристаллизации  $\text{BN}_{\text{г}}$  и  $\text{BN}_{\text{к}}$  способствует присутствие воды. Процесс протекает при давлениях выше 3.5 ГПа и температурах выше 1100°C, катализатором превращения служит водноаммонийбороксидная смесь, образующаяся по реакции:



В ходе этого процесса образуются мелкие кристаллы  $\text{BN}_k$  тетраэдрического габитуса (2—3 мкм).

Были проведены предварительные эксперименты по изучению взаимодействия аморфного бора и диборида магния с азотом (марки “ч”) под сверхвысоким давлением. Методом рентгенофазового анализа (РФА) продуктов взаимодействия установлено, что при давлении 4.2 ГПа и температуре 1200°C образуется турбостратный нитрид бора, а при использовании диборида магния наблюдается образование также и борнитрида магния.

При температуре 1300°C и давлении 4.2 ГПа (репером служит селенид свинца) наблюдается интенсивное взаимодействие диборида магния с азотом вследствие образования жидкой фазы, облегчающей протекание процесса, с образованием борнитрида магния и кубического нитрида бора. Наличие аммиака облегчает протекание процесса взаимодействия в условиях высоких давлений и температур. Аморфный и ромбоэдрический бор реагирует с аммиаком, начиная с 700°C при давлениях 0.20—3.5 ГПа, с образованием ромбоэдрического нитрида бора. По данным РФА чистота фазы составляет 98—99 %,  $a = 2.504 \text{ \AA}$ ,  $c = 10.00 \text{ \AA}$ . При более высоких давлениях аммиака (свыше 3.5 ГПа), температурах выше 1100°C и длительных выдержках ромбоэдрический нитрид бора переходит в гексагональный и кубический нитрид бора. Дифрактограмма полученного впервые в чистом виде ромбоэдрического нитрида бора представлена в табл. 1. Как показали предварительные исследования, степень трехмерного упорядочения получаемого  $\text{BN}_p$  обычно составляет 0.7—0.9. Кроме того, эти образцы содержат значительное количество водорода.

Предварительные оценки показывают, что достаточно 1 атома водорода на 1000 атомов бора и азота, чтобы сделать выгодным “ромбоэдрическое” (ABC ABC) расположение боразотных слоев. Однако ромбоэдрическая модификация

термодинамически неустойчива и переходит в гексагональную при длительной выдержке под высоким давлением в аммиаке. Этот процесс значительно ускоряется в присутствии воды: при 3 вес. %  $H_2O$  в реакционной смеси  $BN_p$  полностью переходит в  $BN_r$  за 3 минуты.

Ромбоэдрическая модификация всегда образуется как промежуточная фаза при взаимодействии аммиака или гидразина с бором или его соединениями (рис. 3, 4).

Следует отметить, что при низких температурах (менее  $800^\circ C$ ) в системах  $B + NH_3$ ,  $B_4C + NH_3$ ,  $BP + NH_3$ ,  $MgB_2 + NH_3$  кристаллизуется неупорядоченный, так называемый мезографитный, нитрид бора  $m-BN$  со степенью трехмерного упорядочения от 0.2 до 0.7. При более высоких температурах он переходит в  $BN_p$ .

Бюрцитный нитрид бора  $BN_b$  перекристаллизовывается при 4.0 ГПа и  $1100^\circ C$  в аммиаке в смесь графитоподобной и кубической модификаций, а в присутствии традиционных катализаторов переходит полностью в  $BN_k$ , поэтому  $BN_b$  отсутствует на диаграммах кристаллизации  $B + NH_3$ ,  $MgB_2 + NH_3$  (рис. 3, 4).  $BN_p$  образуется также при термическом разложении боразола  $B_3N_3H_6$  и борнитрида аммония  $NH_4BH_4$  в аммиаке при давлениях 1.5—3.5 ГПа и температурах выше  $900^\circ C$  (при более низких температурах велика доля мезографитного  $BN$ ), причем процесс идет более мягко в присутствии газообразного азота, связывающего выделяющийся водород.

Некоторые результаты изучения взаимодействия бора и его соединений с аммиаком и гидразином при высоких давлениях и температурах приведены в табл. 2. Из анализа

Таблица 1  
Дифрактограмма  
( $CuK\alpha$ , ДРОН-3.0)  
ромбоэдрического нитрида  
бора ( $a = 2.504 \text{ \AA}$ ,  $c = 10.00 \text{ \AA}$ )

Номер реф- лексов	$d, \text{ \AA}$	$I/I_0, \%$	$hkl$
1	3.331	100	003
2	2.120	15	101
3	1.990	15	012
4	1.665	7	006
5	1.640	3	104
6	1.460	3	015
7	1.252	7	110
8	1.172	10	114
9	1.1110	4	009

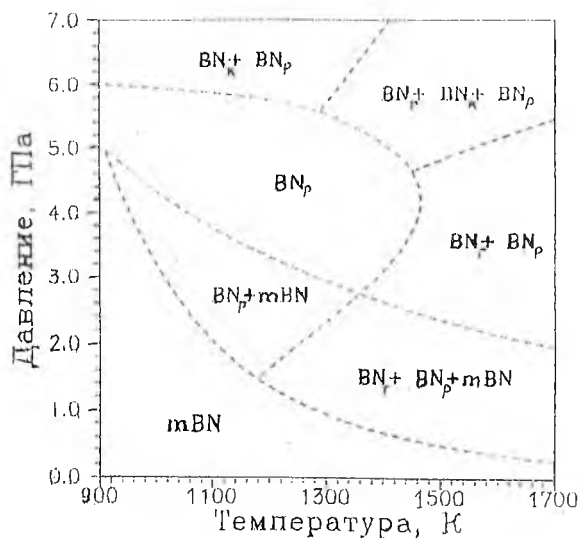


Рис. 3. Диаграмма кристаллизации нитрида бора в системах  $B + NH_3$  и  $B + N_2H_4$ .

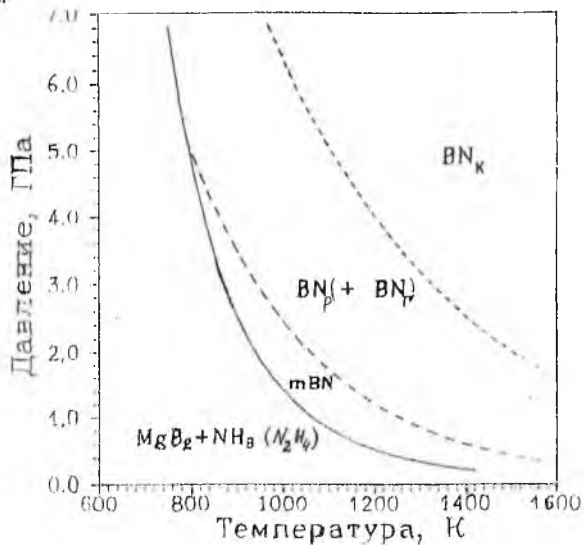


Рис. 4. Диаграмма кристаллизации нитрида бора в системах  $MgB_2 + NH_3$  и  $MgB_2 + N_2H_4$ .

Таблица 2

Взаимодействие бора и его соединений с аммиаком или гидразином при высоких давлениях и температурах (время взаимодействия 15 мин; отношение вещество:аммиак = 1:2 по массе)

Вещество	Давление аммиака, ГПа	Температура начала взаимодействия, К	Температура взаимодействия, К	Фазовый состав образующегося пентрида бора, мас. %		
				BN <sub>р</sub>	BN <sub>г</sub>	BN <sub>к</sub>
B*	2.0	1170	1270	96	4	
	2.7	1070	1270	94	6	
	4.2	850	1170	95	5	
			1270	90	8	2
	8.0	800	1500	10		90
MgB <sub>2</sub>	2.5	900	900	95	5	
			1400	следы	следы	98
	4.2	820	900	50	следы	50
	8.0	750	750	100	следы	—
		1500		следы	100	
BP	2.7	1000	1400	85	15	
	4.2	1000	1400	80	10	10
	8.0	940	1400		следы	100
B <sub>4</sub> C	2.7	1100	1350	97	3	
	4.2	1070	1350	94	4	2
	8.0	1000	1350		следы	100
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.0	600	1150		100	
	4.2	570	1270		98	2
	8.0		1500		следы	100
NH <sub>4</sub> BH <sub>4</sub> **	3.0	400	1100	99	1	0
B <sub>3</sub> N <sub>3</sub> H <sub>6</sub> **	3.0	560	1100	99.5	0.5	0

#### Примечания.

\* В условиях эксперимента не удалось обнаружить различий в поведении аморфного азота и кристаллического бора.

\*\* Реакция ускоряется в присутствии азота.

полученных данных следует, что во всем исследуемом диапазоне давлений при низких (порядка T<sub>0</sub>) температурах для всех изучаемых соединений, за исключением B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, в результате взаимодействия наблюдается образование гра-

фитоподобного ромбоэдрического нитрида бора ( $\text{BN}_r$ ), который при более высоких температурах превращается в графитоподобную гексагональную и/или кубическую ( $\text{BN}_k$ ) модификации, причем в присутствии традиционных катализаторов превращения  $\text{BN}_r \rightarrow \text{BN}_k$  ( $\text{MgB}_2$ ,  $\text{Mg}_3\text{N}_2$ ,  $\text{AlN}$ ,  $\text{Li}_3\text{N}$ ) основным продуктом взаимодействия является сфалеритный нитрид бора. Последнее наглядно иллюстрируется тем, что взаимодействие аммиака с диборидом магния сопровождается образованием  $\text{BN}_k$  уже при давлениях порядка 2.0—2.5 ГПа, причем при высоких температурах относительное содержание кубической модификации в образующемся  $\text{BN}$  может достигать 96—98 %. Отсутствие  $\text{BN}_r$  в продуктах взаимодействия  $\text{B}_2\text{O}_3$  с аммиаком может быть объяснено быстрым превращением этой модификации в гексагональную в присутствии боратов аммония. Образование вюрцитной модификации нитрида бора ( $\text{BN}_v$ ) в исследованных системах не наблюдалось.

С целью изучения особенностей взаимных превращений различных модификаций нитрида бора в условиях, отвечающих описанным выше экспериментам, проведено исследование взаимодействия  $\text{BN}_r$ ,  $\text{BN}_k$ ,  $\text{BN}_v$  с аммиаком при высоких давлениях и температурах (табл. 3). Полученные данные свидетельствуют о том, что при давлениях выше 4.0 ГПа и высоких (порядка 1500 К) температурах наблюдается перекристаллизация графитоподобного и вюрцитного  $\text{BN}$  в кубический, скорость которой значительно возрастает в присутствии традиционных катализаторов синтеза  $\text{BN}_k$  [5].

С другой стороны, в продуктах взаимодействия сфалеритного нитрида бора с аммиаком во всем изученном диапазоне давлений и, в частности, в области термодинамической стабильности  $\text{BN}_k$ , согласно общепринятой фазовой диаграмме нитрида бора [2] присутствуют  $\text{BN}_r$  и  $\text{BN}_v$ , причем с увеличением отношения  $\text{NH}_3:\text{BN}$  содержание графитоподобных модификаций возрастает и может достигать 70—80 %. Последнее, по-видимому, обусловлено метастабильной кристаллизацией  $\text{BN}_r$  и  $\text{BN}_v$  из растворов нитрида бора в аммиаке при быстром (порядка 100 К/с) охлаждении

Таблица 3

Взаимодействие различных модификаций нитрида бора с аммиаком при высоких давлениях и температурах  
(время взаимодействия 15 мин; отношение  $\text{BN}:\text{NH}_3 = 1:1$  по массе;  
скорость охлаждения порядка 100 К/с)

Модификация	Давление аммиака, ГПа	Температура взаимодействия, К	Фазовый состав продуктов взаимодействия, мас. %			
			$\text{BN}_p$	$\text{BN}_r$	$\text{BN}_k$	$\text{BN}_b$
$\text{BN}_r$	2.0—4.0	1300—1500		100		
	4.2	1500		98	2	
	5.5	1500		50	50	
	8.0	1500		2	98	
	2.5*	1400		4	96	
	4.2*	1400		2	98	
$\text{BN}_k$	3.0	1400		2	98	
	4.2	1500		4	96	
	8.0	1500		1	99	
	4.2**	1400	25	58	17	
	8.0**	1500	10	85	5	
$\text{BN}_b$	2.5	1400				100
	4.2	1500	2	3	30	65
	8.0	1500		следы		
	3.0*	1400	следы	следы	85	15
	4.2*	1400			100	

**Примечания.**

\* В присутствии катализаторов превращения  $\text{BN}_r \rightarrow \text{BN}_k$ .

\*\* Отношение  $\text{BN}:\text{NH}_3 = 1:30$  по массе.

реакционной смеси в условиях эксперимента, что позволяет объяснить наличие следовых количеств графитоподобных модификаций BN в продуктах взаимодействия бора и его соединений с аммиаком даже при давлении 8.0 ГПа.

Следует отметить, что пиролитический нитрид бора под действием аммиака претерпевает значительное упорядочение в направлении оси с (3.0 ГПа, 1100°C, 15 мин), расслаиваясь при этом на тонкие листочки: полуширина рефлекса (002) уменьшается с 0.7—1.2° ( $\theta$ ) до 0.15—0.18° (при одноосном сжатии (3.0 ГПа и 1100°C) полуширина этого рефлекса

уменьшается до  $0.5\text{--}0.6^\circ$  ( $\theta$ ). ( $U$  гексагонального нитрида бора полуширина рефлекса  $0.12^\circ$ .)

В ходе изучения растворимости  $\text{BN}_k$  в системах  $\text{MgB}_2\text{--NH}_3$  и  $\text{Mg}_3\text{N}_2\text{--NH}_3$  было установлено, что при использовании избытка аммиака растворяющим агентом является соединение  $\text{Mg}_3(\text{BN}_2)_2 \cdot 4\text{NH}_3$ , растворимость в котором составляет в первой системе  $3.5 \pm 0.5$  вес. %, а во второй системе  $4.5 \pm 1.0$  вес. %. Различие обусловлено присутствием в первой системе значительного количества водорода, выделяющегося при взаимодействии диборида магния с аммиаком.

Взаимодействие бора, его фосфида и карбида с азотом во всем диапазоне реализуемых давлений (и, в частности, в области термодинамической стабильности  $\text{BN}_k$  по диаграмме [3] сопровождается образованием неупорядоченного графитоподобного нитрида бора, при этом значение  $T_0$  для данного соединения в среднем на  $500\text{--}600$  К превышает соответствующее значение для процесса взаимодействия с аммиаком, что обусловлено как химической инертностью азота, так и отсутствием в этом случае фазы, способной растворять образующийся  $\text{BN}$ . Взаимодействие бора с азотом значительно ускоряется в присутствии следов воды, что связано с образованием в системе аммиака, при этом при давлении выше  $5.0$  ГПа образуется  $\text{BN}_k$ . Образование сфалеритной модификации наблюдается лишь в случае взаимодействия азота с диборидом магния при давлениях  $4.2\text{--}8.0$  ГПа и температурах около  $1600$  К, когда роль растворителя, по-видимому, играет эвтектический расплав нитрида бора и борнитрида магния.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о сходном характере протекания изучаемых процессов взаимодействия, и, в частности, о наличии в реальных системах альтернативного метастабильного поведения  $\text{BN}$  в широкой области  $P$ ,  $T$ -параметров, при этом значительная часть экспериментальных данных не может быть объяснена в рамках существующих представлений о полиморфизме нитрида бора, но хорошо согласуется с новой фазовой диаграммой  $\text{BN}$ , предложенной в [3].

Из анализа полученных результатов следует, что при взаимодействии в течение 300—500 с в исследуемых системах спонтанная кристаллизация сфалеритного нитрида бора наблюдается вплоть до давлений порядка 2.0 ГПа, причем при давлениях выше 2.5 ГПа степень превращения  $BN_r \rightarrow BN_k$  достигает значений 0.90—0.98. Высокая степень превращения, а также малые размеры образующихся кристаллов свидетельствуют о протекании процесса кристаллизации кубического нитрида бора в области его термодинамической стабильности вдали от линии равновесия.

При давлениях ниже 2.0 ГПа до настоящего времени не удалось зафиксировать спонтанную кристаллизацию  $BN_k$ , однако эксперименты, проведенные в диапазоне давлений 0.5—2.0 ГПа и температур 1200—1300 К с использованием затравочных монокристаллов  $BN_k$  и алмаза, показали возможность роста кристаллов кубического нитрида бора на поверхности введенных затравок.

В специальной серии экспериментов показано, что при давлении 0.1—0.2 МПа и температуре 1130—1200 К в системе  $Li_3N-BN-NH_3$  на поверхности граней октаэдра отдельных затравочных монокристаллов алмаза наблюдается эпитаксиальный рост микрокристаллов  $BN_k$  с образованием как параллельных, так и двойниковых (по шпинелевому закону) сростаний.

Таким образом, поведение синтеза  $BN_k$  в присутствии флюидной фазы позволяет существенно расширить P, T-область образования сфалеритного нитрида бора, при этом полученные экспериментальные результаты противоречат общепринятой фазовой диаграмме BN [2] и хорошо согласуются с диаграммой, рассчитанной в [3].

Следует отметить, что не обнаружено существенного различия на диаграммах кристаллизации различных модификаций нитрида бора во флюидных средах при замене аммиака на гидразин. Опыты в аммиачном флюиде проводили в 1988—90 годах, исследования в гидразине, распадающемся уже при 450°C (при 3 ГПа) на аммиак и азот, что при определенных условиях может давать прибавку в дав-

лении, провели в 1990—91 годах, а термобарообработка борозола и аммиачного раствора боргидрида аммония, как в присутствии азота, так и в его отсутствие, была проведена весной 1993 года для наиболее простого и эффективного получения мезографитного и ромбоэдрического нитрида бора с различной степенью упорядочения.

### Список литературы

1. *Горбунов Л. В.* Синтез кристаллов в гидротермальных условиях при давлениях свыше 20 килобар. Современная техника и методы экспериментальной минералогии // Тез. Всес. симпоз. Черноголовка, 1983. С. 11—12.
2. *Corrigan F. R., Bundy F. P.* Direct transitions among the allotropic forms of boron nitride at high pressure and temperatures // *J. Chem. Phys.* 1975. V. 63. № 9. P. 3812—3820.
3. *Соложенко В. Л.* О фазовой диаграмме нитрида бора // *ДАН СССР.* 1988. Т 309. № 1. С. 147—149.
4. *Соложенко В. Л., Муханов В. А., Новиков Н. В.* P-T-области образования сфалеритного нитрида бора // *ДАН СССР.* 1989. Т. 308. № 1. С. 131—133.
5. *Соложенко В. Л., Муханов В. А., Новиков Н. В.* Взаимодействие алмаза и азота с бором и его соединениями в условиях высоких давлений и температур // *ДАН СССР.* 1990. Т. 312. № 3. С. 630—633.



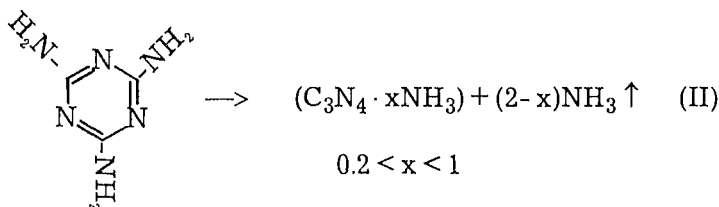
новый сверхтвердый материал. Такой же сшивке можно подвергнуть углеродные цепи  $\alpha$ - и  $\beta$ -карбинов, при этом твердость полученного материала будет, очевидно, выше, чем у фуллерита.

По-видимому, достаточно сшить 10—20 % атомов углерода соседних плоскостей графита, чтобы такое вещество стало сверхтвердым материалом. Сшивка может быть проведена под давлением с помощью кислорода или ацетилена.

Все вышесказанное можно отнести к борнитридным, борокарбидным 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).

Сверхтвердый нитрид углерода  $C_3N_4$  может быть получен химическим путем из меламина.

Сначала проводится удаление части аммиака из меламина путем термообработки при 450—700°C в атмосфере азота.



Затем полученное вещество (II) смешивается с 10—20 вес. % меламина и 5—10 вес. % нитридов магния или лития. При этой смеси в самоуплотняющейся ампуле при давлении свыше 4.0 ГПа и температуре 900—1000°C возможно получение сверхтвердого нитрида углерода  $\beta$ - $C_3N_4$ .

Таким образом, с помощью химического синтеза и 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

Как известно [1], ювелирные разновидности жадеитового самоцвета характеризуются красивым изумрудно-зеленым цветом, однородностью окраски и внутренней морфологией 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 хлормеланитовые омфацинты со средними размерами кристаллов менее одного микрона.

В нашей работе для получения образцов ювелирного жадеита из некондиционных сортов и отходов производства предлагается метод двойного фазового превращения [2]. Сущность метода заключается в том, что на первом этапе используемый материал подвергается термической обработке в муфельной печи при температурах 1000—1040°C, в ходе которой жадеититы превращаются в тонкую смесь кристаллов нефелина и альбита, иногда с небольшой примесью неразложившихся пироксенов (спек 1). Затем эта масса помещается в контейнер высокого давления и подвергается пресс-спеканию при температурах 1300—1400°C и давлении порядка 40—45 кбар (спек 2). 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 течение 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 ( $d/n = 0.639, 0.405, 0.378, 0.366, 0.318$  нм и т. д.) и, возможно, жадеита.

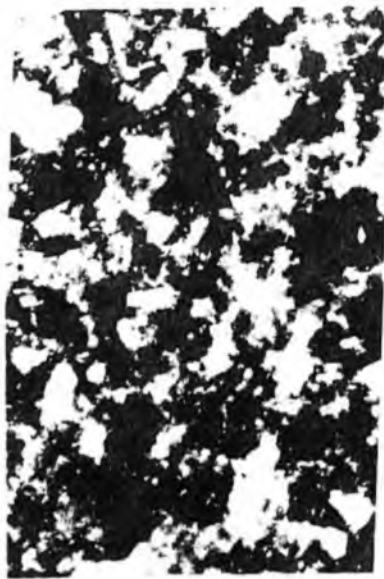
Под микроскопом — это микрокристаллическая нефелиновая порода, в качестве примесей содержащая эгирин (акмит) и редкие пластинки альбита. Нефелин представлен неправильными замутненными зернами буровато-серого цвета размерами 0.05—0.01 мм и мельче. Альбит встречается в виде сдвойникованных зерен, сопоставимых по величине с зернами нефелина. Зерна эгирина характеризуются удлиненным пластинчатым габитусом, длиной до 0.2 мм, зеленовато-светло-коричневым цветом и высоким двупреломлением. В шлифах при наблюдении без анализатора проявляется пятнистая текстура спека, обусловленная неправильными скоплениями микрокристаллических выделений нефелина, и в скрещенных николях — мелколепидогранобластовая структура (рис. 1).

После пресс-спекания в течение 3—5 минут при температуре 1300—1400°C и давлении 40—45 кбар образец приобретает зональное строение. Внешняя непрозрачная часть окрашена в желтовато-белый цвет и отличается тонкозернистым строением. Внутренняя часть спеченного образца 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.).

Микроструктурные различия разных частей образцов в виде таблетки иллюстрируются рис. 2. Непрозрачная часть спека характеризуется микротрещиноватостью, а просвечивающее ядро отличается однородным массивным рисунком текстуры. При этом внешняя оторочка спека сложена пластинчатым замутненным жадеитом с размерами зерен 0.03—



а

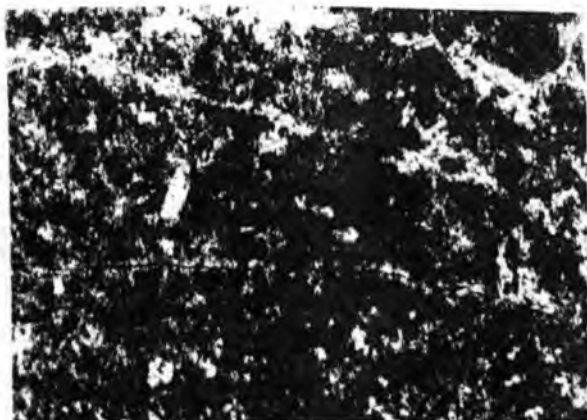


б

**Рис. 1.** Спек 1. Плагиоклаз-эпидин-нефелиновая порода. Ув. 100. 1, а — пятнистая структура спека. Без анализатора. (Ник. П) 1, б — зеркальное отражение того же шлифа в скрещенных Николях. (Ник. +) Серое — нефелин; зерна удлиненной формы, темно-серые до черного — эпидин; светло-серые сдвойникованные пластинки — альбит.

0.1 мм. Замутнение зерен, скорее всего, вызвано рассеянием по их границам тонкодисперсных окислов железа или железосодержащих карбонатов. Под микроскопом в непрозрачной части спека наблюдается трещиноватая текстура и цементная структура (рис. 3). Такая структура характеризуется тем, что заметное количество более крупных в разной степени катаклазированных пластин жадеита погружено в микрозернистую слабо двупреломляющую массу того же пироксена.

Следует отметить, что неоднородные, в том числе цементные, структуры и катакластические текстуры весьма характерны для низкосортовых и несортных природных

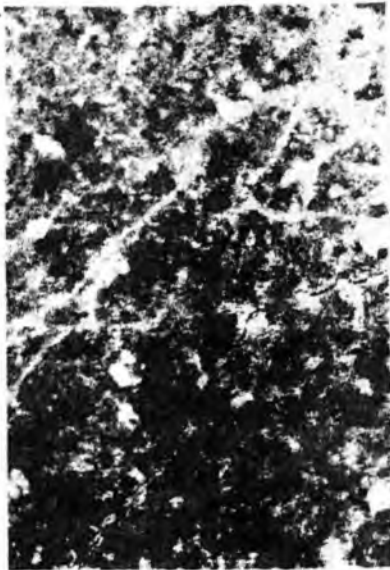


**Рис. 2.** Спек 2. Жадеитит, общий вид. Ув. 40. Ник. П. Трециноватая часть соответствует непрочной оторочке спека, однородная по текстуре часть шлифа отвечает просвечивающему ядру спека.

жадеититов. Иллюстрацией микростроения одной из разновидностей катаклазированного несортowego жадеитита может послужить рис. 4.

Прозрачная 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 особенностям внутренней части спека следует отнести ее скрыто-однороднозернистое строение, лейстовидную структуру, чистоту, характерное волнистое погасание отдельных индивидов и агрегатов в целом, обуславливающее скорлуповатую текстуру (рис. 5), характерную для природного высокосортного жадеитового самоцвета (рис. 6, 7).

Итак, сравнение особенностей микростроения спеков и природных жадеититов с разных месторождений выявило черты их внутреннего сходства. Структуры и текстуры несортowych природных жадеититов аналогичны таковым в не-



*a*



*б*

**Рис. 3.** Фрагмент непрозрачной части спека П. Ув. 100. 3, *a* — трещиноватая текстура. Ник. П, 3, *б* — цементная структура. Ник. +.



**Рис. 4.** Природный несортовой жадеитит катакlastической структуры (Казахстан). Ув. 40. Ник. П.

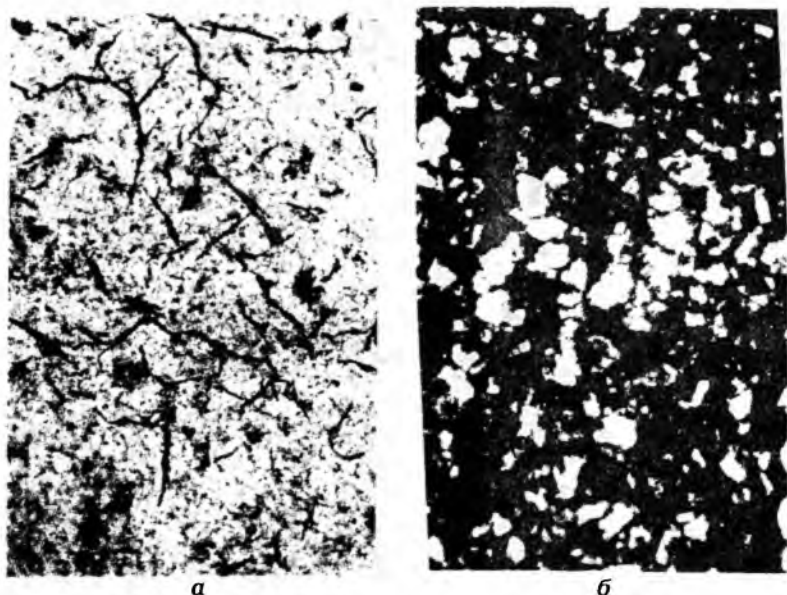


Рис. 5. Прозрачная часть спека П. Ув. 100. 5, а — скорлуповатая отдельность и элементы сфероидальной текстуры. Ник. П. 5, б — лейстовидная структура с элементами центрической.

прозрачных частях жадеитового спека. Просвечивающие участки спека характеризуются идеально однородным тонкокристаллическим строением и сопоставимыми по структуре и текстуре с природными жадеитовыми самоцветами. Хотя следует отметить, что последние отличаются разнообразием структурно-текстурного рисунка и других геммологических свойств [3, 4].

Таким образом, проведенные исследования показали возможность получения просвечивающих или прозрачных скрытокристаллических, однороднозернистых спеков пироксенов жадеитовой группы из крупнозернистых несортových жадеититов методом двойного фазового превращения:



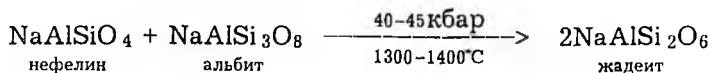


*a*



*б*

**Рис. 6.** Природный (ювелирно-поделочный) жадеит. Месторождение Итмуруды (Казахстан). Ув. 40. *а* — сфероидальная текстура и скорлуповатая отдельность. Ник. П. *б*, *б* — сноповидная структура. Ник. +.



Варьируя время выдержки в муфельной печи, добиваясь однородности температурного режима в реакционном объеме контейнера высокого давления, подбирая оптимальные Р, Т-условия пресс-спекания, вполне можно избавиться от вероятных напряжений трещиноватости, сланцеватости получаемых материалов. А для получения требуемой окраски спеков можно использовать либо небольшие добавки хром-содержащих 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 юве-



*a*



*б*

**Рис. 7.** Природный (ювелирно-поделочный) жадеитит. Месторождение Борусское (Зап. Саян). Ув. 40. *a* — сфероидальная текстура. Ник. П. *б* — гранобластовая структура с элементами центрической. Ник. +.

лирного жадеитового самоцвета представляется достаточно перспективным и требует дальнейших исследований и отработки оптимальных технологических параметров.

### **Список литературы**

1. Аеров Г. Д., Свириденко А. Ф., Коваленко И. В. Жадеит. М.: Недра, 1992. 144 с.
2. Муханов В. А., Горбунов Л. В., Коваленко В. С. и др. О возможности получения ювелирного жадеита // Труды ВНИИСИМС, т. XIV, Александров. 1997. С. 93—99.
3. Свириденко А. Ф., Коваленко В. С., Смирнова С. А. и др. Поролообразующие и ювелирно-поделочные жадеиты Прибалхашья и Полярного Урала // В сб. "Минералы и парагенезисы минералов, горных пород и руд". 1979. С. 100—111.
4. Коваленко И. В., Костелова Т. Г., Коваленко В. С. Геммология жадеитов // Разведка и охрана недр. 1995. № 3. С. 6—8.

## 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. Самойлович

Одним из определяющих факторов декоративных особенностей многих минеральных образований, применяемых в ювелирном и ювелирно-поделочном производстве, являются их механические свойства (прочность, вязкость, полируемость). Но многие камни, особо выделяемые и любимые потребителем (чароит, бирюза, благородный опал), бывают сыпучи и пористы.

Низкие прочностные характеристики некоторых разновидностей чароититов существенно ограничивают возможности использования их в ювелирно-поделочном деле. Эти показатели связаны с характером проявления пострудной тектоники формирования месторождения "Сиреневый камень", со структурой и размерами агрегатов чароита, структурно-текстурными особенностями чароититов и минеральным составом породы. Влияние минерального состава на прочность камня, в основном, определяется размерами включений, количеством сопутствующих минералов и их физическими свойствами. Происходит снижение прочности чароитита при увеличении размеров и количества минеральных примесей, наличия минералов с хорошей спайностью или хрупких, таких как федорит, эгирин, тинаксит, кальцит, апофиллит и др., крупные радиально-лучистые агрегаты, или слюдоподобные длиннопризматические кристаллы которых легко выкрашиваются при механической обработке камня. Наиболее интенсивно проявленные по трещинкам в рассланцованных или плейчатых чароитовых породах процессы кальцитизации и апофиллитизации также понижают технологические свойства чароитита.

Бирюза также не мономинеральна по своему составу. Различают прокварцованную, опализованную и аллофани-

зированной бирюзу [1], которая неодинакова и по своим физическим свойствам. Микротвердость, к примеру, опализованной бирюзы от 40 и выше  $\text{кг/мм}^2$ , аллофанизированной — от 100  $\text{кг/мм}^2$ , а прокварцованной уже более 190  $\text{кг/мм}^2$ . И эффективная пористость самая высокая у бирюзы, содержащей опал (порядка 20—30 %) — основного объекта упрочнения.

Исходя из структурных особенностей различают и 3 вида опалов: К-опал — хорошо упорядоченный,  $\alpha$ -кристобалит с незначительным количеством тридимита, КТ-опал — разупорядоченный  $\alpha$ -кристобалит и  $\alpha$ -тридимит и А-опал — аморфный опал, к которому относится и благородный (ювелирный) опал. Именно А-опалы очень хрупки и эффективная пористость достигает в отдельных образцах 40 %.

Для устранения перечисленных недостатков камнесамоцветного сырья разработаны определенные методы, которые основаны на использовании высоко и низко концентрированных дисперсных кремний-неорганических систем типа золь-гель, неорганических клеев в виде жидких стекол и зольей, для которых характерны процессы отвердевания при одновременном проявлении адгезионных свойств. При укреплении каменных структур без нарушения их целостности важно учитывать структурные особенности и минеральный состав самоцветного сырья, для более эффективного подбора цементирующих веществ, которые могут иметь различный состав, определенную среду (рН), что неоднозначно сказывается при обработке полиминеральных образований, различную вязкость (от сильно разбавленных для более глубокого пропитывания до концентрированных для устранения дефектов поверхности). Можно также получить укрепляющие растворы с определенными размерами частиц, для более полного заполнения пористых образований.

Предметом нашего рассмотрения являются укрепляющие системы, у которых отвердевание и проявление адгезионных свойств происходит в течение определенного вре-

мени, которое делает возможным их практическое использование, а приобретенные образцами механические свойства могут значительно увеличиться. Такие системы называются неорганическими связующими или клеями.

### **Неорганические клеи**

#### **на основе силикатов щелочных металлов**

Самыми доступными неорганическими клеями, применяемыми для упрочнения являются жидкие стекла — щелочные силикаты натрия и калия, широко выпускаемые промышленностью. Существует немало способов и их лабораторного получения.

Растворы жидких стекол рассматриваются как истинные растворы неорганических полимеров, которые содержат гидратированные мономинеральные катионы щелочных металлов и полиминеральные кремнекислородные анионы не высокой степени полимеризации [2]. Наличие полярных групп обеспечивает растворам этих солей определенную вязкость за счет водородных связей, а при отверждении — возможность конденсации с образованием геля кремневой кислоты.

Состав растворимого стекла выражается формулой  $R_2O \cdot nSiO_2$ , где  $R_2O$  — щелочные окислы K и Na. Он может колебаться в широких пределах, но, в основном, определяется количественным соотношением кремнезема и щелочных окислов, называемое кремнеземистым модулем растворимого (жидкого) стекла.

Хорошо приготовленные растворы жидкого стекла обычно имеют слегка желтоватую окраску и бывают почти совершенно прозрачны. Но даже в очень чистых растворах можно заметить более или менее отчетливую опалесценцию, особенно в проходящем свете, которая определяется присутствием взвешенной коллоидной суспензии кремнезема, образовавшейся при растворении силиката.

Калиевые жидкие стекла представляют значительно меньший промышленный интерес, чем натриевые, но для упрочнения минеральных структур они более приемлемы.

Хотя к особенностям силикатов калия необходимо отнести их слабо выраженную кристаллизационную способность, что затрудняет устанавливать их индивидуальность, а следовательно и химический состав, взаимодействие кремнезема с едким калием протекает значительно легче, чем с едким натром. Кроме того, силикаты калия обладают значительно большей растворимостью, что позволяет получить более концентрированные жидкие стекла. А отсутствие ионов Na (в отличие от K) избежать нежелательного белого налета и повышения прозрачности.

Часто для укрепления минеральных образований используются модифицированные жидкие стекла (жидкие стекла с различными добавками в виде солей) для достижения тех или иных целей. Например, добавление к жидкому стеклу вольфрамата и цинката Na уменьшает вязкость жидкого стекла, улучшая его вяжущие свойства.

Модифицирование, на наш взгляд, является весьма перспективным направлением развития химии и технологии связующих веществ, поскольку позволяет довольно простыми методами существенно менять свойства жидких стекол применительно к различным минеральным (каменным) структурам.

### **Клеи на основе концентрированных растворов (золей) кремневой кислоты**

Кроме жидких стекол для решения проблем упрочнения каменных структур используются и неорганические клеи на основе концентрированных растворов (золей) кремневой кислоты. Концентрированный золь кремнезема — это относительно стабильная дисперсия, состоящая из дискретных частиц аморфного кремнезема [3].

Но не всякий концентрированный золь используется в качестве пропитки. Кремнезоли, применяемые для упрочнения каменного материала, должны отвечать ряду требований. Во-первых, золь должен быть устойчивым при достаточно высокой концентрации и определенном размере частиц, соизмеримым с пораами и интерстициями образца. Во-вторых, золь должен быть стабильным, что достигается на-

личием определенного заряда на частицах золя в данных условиях и препятствует флэкуляции частиц, гелеобразованию. Но эта стабильность должна быть относительной и в определенный момент легко сниматься. Наконец, концентрация золя должна быть строго определена. Поскольку концентрация золя связана с его вязкостью, слишком высокая вязкость будет препятствовать полному заполнению твердой структуры и способствовать ускоренному процессу гелеобразования без полной глубинной пропитки образца.

Концентрированные кремнеземные золи стабилизируют с целью преждевременного образования силоксановых связей между частицами. Обычно в качестве стабилизаторов используют одноатомные органические спирты или смеси низших спиртов с полиэфирами при низких значениях pH, или наведение отрицательного заряда на частицы кремнезема для щелочных условий получения золя.

В настоящее время известно множество процессов приготовления коллоидного кремнезема из имеющих низкую стоимость растворов силиката натрия (жидких стекол).

Наиболее распространен способ нейтрализации растворимых силикатов кислотами (до pH 8—9), получая не гель, а золь кремнезема с небольшим содержанием  $\text{SiO}_2$  (около 3 %), который далее используется в качестве зародышевого [4]. Затем из него удаляют ионы  $\text{Na}^+$ , пропуская через ионообменную колонку. С целью формирования зародышей  $\text{SiO}_2$  желаемого размера первоначальный золь нагревают и при интенсивном перемешивании подпитывают растворами кислоты и силиката натрия, поддерживая при этом определенную температуру и pH.

Полученный золь отделяют или путем коагуляции с ионами металла (например, кальция), с последующим отмыванием солей натрия пептизацией с целью повышения концентрации, или при формировании кислого золя осаждением соли натрия в сильнокислой среде, используя органические растворители (спирт [5], ацетон [3]).

Высококонцентрированные золи с содержанием  $\text{SiO}_2$  до 30—50 % позволяет получить электродиализ [6]. Но этот

метод трудновоспроизводим в лабораторных условиях и требует сложного технического оснащения. Известны методы получения золя из гелей кремнезема, названные "пептизацией студня" и при помощи ультразвукового диспергирования [7] и др.

Наиболее распространенным в последнее время является метод получения чистых золой кремнезема из способных гидролизиться соединений, таких как этилсиликат или тетрахлорид кремния. Однако при гидролизе тетрахлорида кремния получаются золи с частицами 200 нм и более, которые не соизмеримы с размерами пустот в минералах и не пригодны для их укрепления.

Для укрепления минеральных образований используются золи, полученные гидролизом тетраэтоксисилана в спиртовой среде. Применение различных легирующих добавок (модифицирование) способствует достижению тех или иных качественных характеристик золой (высокая термическая устойчивость, кислотоустойчивость, необходимый показатель преломления).

### **Упрочнение минеральных образований**

**Чароитит.** Для упрочнения были выбраны образцы чароитита плейчатого и параллельно-шестоватого структурно-текстурного типа, гофрированной, волнистой, сноповидной и метельчатой разновидностей, отличающиеся повышенной хрупкостью (легко разламываются, выкрашиваются при механической обработке, твердость  $160\text{--}200$  кгс/мм<sup>2</sup>, нагрузка 50 гс), макрохарактеристика которых приведена в табл. 1.

В качестве укрепляющих пропиток использовались калиевое жидкое стекло (модуль 3), натриевое жидкое стекло (модуль 2.7), калиевое жидкое стекло, модифицированное фосфатом бора (до 5 %), 20 % кремний-органический золь

---

\* Твердость чароита по данным В. П. Роговой и др. (1978) —  $412 \pm 6$  кгс/мм<sup>2</sup> (нагрузка 50 гс).

Таблица 1

## Макроскопическое описание хрупких исходных образцов чароитита

№	Структурно-текстуриный тип	Разновидность	Характеристика рисунка	Размер агрегатов чароита, см	Сопутствующие минералы, об. %
1	плойчатый	гофрированная	Микроскладчатые и складчатые образования чароита с мелкими (до 0.5 мм) вкраплениями сопутствующих минералов	0.1—0.3	кальцит до 3 апофиллит 1
2	плойчатый	волнистая	—"	0.3—1.0	полевой шпат 1 оксиды железа < 1 кальцит до 5
3	плойчатый	гофрированная	—"	0.5—1.5	пектолит до 10 кальцит до 5
4	параллельно-шестоватый	сноповидная	Полосчатые четко ориентированные образования волокон чароита и сопутствующих минералов	1.0—2.0	пектолит до 30 эгирин до 2 апофиллит до 1
5	параллельно-шестоватый	мельчатая		1.0—3.0	пектолит до 20 кварц до 3 эгирин до 10 микроклин до 5 апофиллит до 2

(с содержанием N,N-диметилформамида). Образцы представляли из себя шлифованные пластины, толщиной 0.4 см, которые погружались в пропитку, выдерживались определенное время при комнатной температуре, затем подвергались термообработке для золя — до полной полимеризации с переходом в гель и ксерогель, для жидких стекол — до

Таблица 2

Результаты упрочнения сыпучих чароититов  
месторождения "Сиреневый камень"  
(уч. Северный, Старый)

№	Исх. микро- твердость кгс/мм, 100 гс	Состав пропитки	Отверди- тель	Микро- твердость (кгс/мм <sup>2</sup> , 100 гс)
1	338	К-ж. с.	—	382
2	377	К-ж. с.+0.1 % мод.	Al(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	436
3	338	Na-ж. с.	—	399
4	377	Na-ж. с.+0.1 % мод.	Al(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	411
5	377	К-ж. с.+3 % ВР <sub>О</sub> <sub>4</sub>	отжиг	463
6	377	Na-ж. с.+3 % ВР <sub>О</sub> <sub>4</sub>	отжиг	436
7	338	20 % Si-золь, рН 3	отжиг	351
8	338	20 % Si-золь, двойная пропитка	отжиг	410

**Примечания.** К-ж. с. — калиевое жидкое стекло (модуль 3); Na-ж. с. — натриевое жидкое стекло (модуль 2.7).

частичного гелеобразования с последующим применением отвердителей и отжигом.

Так как чароитит — это полиминеральное образование, для образцов, затронутых процессами кальцитизации, использовались жидкие стекла (рН 8). Для образцов свободных от карбонатов применялись и жидкие стекла и кислые (рН 3) золи.

Экспресс-метод по определению результатов упрочнения чароитита подобрать трудно. С некоторыми допущениями была определена микротвердость по возможности в мономинеральных участках пластин, до и после обработки, хотя это довольно субъективный метод для полиминеральных образцов. Кроме того, брались во внимание замечания камнерезных специалистов, которые дают достаточно положительные заключения, отмечая особый эффект калиевых жидких стёкол с модификаторами. Первые результаты упрочнения чароититов представлены в табл. 2.

Таблица 3

Результаты упрочнения опализованной бирюзы  
Техутского месторождения

№	Состав пропитки	Отвердитель	Микротвердость (кгс/мм <sup>2</sup> , 100 гс)
1	Ж. с.	не применялся	193
2	Ж. с.+0.2 % NaHCO <sub>3</sub>	н. р-р CdSO <sub>4</sub>	200
3	Ж. с.+0.1 % NaHCO <sub>3</sub> + 0.1 % Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	не применялся	200
4	Ж. с.+0.2 % Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	не применялся	200
5	Ж. с.+0.1 % NaHCO <sub>3</sub> + 0.1 % Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	н. р-р Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	231
6	Ж. с.+0.1 % Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	н. р-р CdSO <sub>4</sub>	236
7	Ж. с.+0.2 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	н. р-р Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	203

Примечание. Ж. с. — жидкое стекло.

**Бирюза.** Для укрепления структуры опализованной бирюзы Техутского месторождения (микротвердость 42—67 кг/мм<sup>2</sup>, нагрузка 20 гс) использовались чистые жидкие стекла с модулем 3 и модифицированные 0.1—0.2 % растворами NaHCO<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>. В качестве отвердителей применялись насыщенные растворы CdSO<sub>4</sub> и Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, в которых образцы выдерживались 7 суток. Результаты работы с бирюзой сведены в табл. 3.

**Благородный опал.** Для заполнения межпорового пространства природного благородного опала и на завершающих стадиях при синтезе этого камня лучший эффект достигается использованием золой кремнезема, обладающих следующими свойствами:

- концентрация порядка 20—25 мас. % SiO<sub>2</sub>;
- показатель преломления золой в интервале 1.40—1.46, для усиления иризации — основного неповторимого признака опалов;
- минимальный размер частиц кремнезема, для более эффективного заполнения межглобулярного пространства. Кроме того, именно золь с малыми разме-

рами частиц обладает оптимальным склеивающим действием за счет большой поверхности контактов;

- управляемая стабильность золя и легкое ее снятие после приготовления и пропитки образцов для полимеризации и образования прочного, прозрачного вещества;
- вязкость 5 пуаз.

В результате гидролизом тетраэтоксисилана при рН 2—3 были получены и применены чистые кремнезоли и золи, содержащие различные легирующие добавки (с Al, В, Рb и др.) [8]. После неоднократной пропитки и температурной обработки по золь-гель-стекло режиму наблюдалось упрочнение образцов (микротвердость от 3 до 4—5 ед. по Моосу), уменьшение эффективной пористости до 3—5 %, улучшения иризации.

Приведенные выше данные с успехом могут быть применены и для упрочнения других сыпучих минеральных образований.

### *Список литературы*

1. Яхонтова Л. К., Собалева Т. В., Плюшина И. И. и др. Бирюза техутского месторождения — минералогия и генезис // ЗВМО, 1989, Ч. 118, № 2. С. 83—93.
2. Матвеев М. А., Зосин А. П., Гуревич Б. И. // В кн.: Химия и технология вяжущих веществ. Л.: Наука, 1968. С. 36—40.
3. Айлер Р. Химия кремнезема. Т. 2, М.: Мир, 1982. 1120 с.
4. Alexander G. B., Iler R. K., Wolter F. J. Pat. USA № 601235 (Du Pont), 1952.
5. Alexander G. B., Iler R. K. US Patent № 2 905 228 (Du Pont), 1952.
6. Iler R. K. Method of producing colloidal silica by electrolysis of a silicate. US Patent № 2224 325, 1941.
7. Бубырева Н. С., Биндас Б. П. // Коллоидный журнал. 1959. Т. 21. Вып. 4. С. 388.
8. Ивичева С. Н., Самойлович Л. А. Использование кремнезелей при синтезе благородного опала. // Тезисы Федоровской конференции. Ленинград, 1990.

## ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ РОСТА И РАСТВОРЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ ОТ ИХ РАЗМЕРОВ

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

Известно, что процессы перекристаллизации, происходящие в растворе, содержащем кристаллы с различными исходными размерами, в условиях колебания температуры раствора относительно точки насыщения, сопровождаются ростом более крупных кристаллов за счет растворения более мелких. Другими словами, при этом наблюдается так называемое явление созревания кристаллов, в результате которого размеры кристаллов в целом увеличиваются, а их гранулометрический состав становится более однородным. Это явление известно давно, однако до сих оно изучено недостаточно [1—4].

Ряд особенностей этого явления был рассмотрен нами в работе [5], где в ходе экспериментов (на примере алюмокалиевых квасцов) исследовались закономерности влияния исходных размеров кристаллов  $r_0$  на их размеры  $r_g$  и  $r_d$ , которые они приобретали при их коллективном росте и растворении, осуществлявшимся как отдельно (независимо друг от друга), так и в рамках единичного цикла перекристаллизации.

Результаты экспериментов свидетельствуют о том, что созревание кристаллов при перекристаллизации в условиях колебания температуры обусловлено наличием определенных зависимостей скорости роста  $V_g$  и растворения  $V_d$  кристаллов от их исходных размеров  $r_0$ . Размеры кристаллов в такого рода экспериментах были сравнительно велики — от десятых долей до нескольких миллиметров. Поэтому указанные зависимости не удастся объяснить, исходя из уравнения Оствальда, устанавливающего связь между размерами кристаллов и растворимостью, так как применимость Оствальдова механизма ограничена: он справедлив

лишь для кристаллов с размерами, как правило, не более 1 мкм [4]. На сегодняшний день истинные причины этих зависимостей для сравнительно крупных кристаллов остаются не выясненными. В связи с этим исследования закономерностей и механизмов рассматриваемого явления представляют особый научный интерес.

Данная работа является продолжением исследований, начатых нами в работе [5]. Прежде чем приступить к описанию экспериментов, которые выполнялись на примере тех же алюмокалиевых квасцов, рассмотрим некоторые из результатов предшествовавшей работы, в частности, экспериментальные зависимости  $r_g(r_0)$  и  $r_d(r_0)$ , полученные раздельно при коллективном росте и растворении кристаллов (рис. 1 и 2). На основании этих зависимостей построим соответствующие зависимости  $V_g(r_0)$  и  $V_d(r_0)$  (рис. 1 и 2). Как видно из представленных на рисунках кривых, в случае роста  $V_g$  увеличивается с увеличением  $r_0$ , постепенно приближаясь к некоторому значению  $V_{gm}$ , которое остается почти постоянным, когда  $r_0$  превышает некоторое значение  $r_{0gm}$ . Причем, чем ближе  $V_g$  к  $V_{gm}$ , тем меньше изменяется  $V_g$  в зависимости от  $r_0$ . Аналогично, в случае растворения  $V_d$  уменьшается с увеличением  $r_0$ , постепенно приближаясь к некоторому значению  $V_{dm}$ , которое также остается почти постоянным, когда  $r_0$  превышает некоторое значение  $r_{0dm}$ . Причем, чем ближе  $V_d$  к  $V_{dm}$ , тем меньше изменяется  $V_d$  в зависимости от  $r_0$ . Таким образом, некоторое изменение  $dV_g$  или  $dV_d$  будет пропорционально не только соответствующему изменению  $dr_0$ , но также разнице между  $V_{gm}$  и  $V_g$  или  $V_d$  и  $V_{dm}$  соответственно:

$$dV_g/dr_0 = \alpha_g(V_{gm} - V_g); \quad (1)$$

$$dV_d/dr_0 = \alpha_d(V_{dm} - V_d). \quad (2)$$

Решая эти уравнения с учетом начальных условий ( $V_g \approx 0$  при  $r_0$  и  $V_d \approx V_{d0}$  при  $r_0 \approx 0$ ), можно получить следующие приближенные выражения для  $V_g(r_0)$  и  $V_d(r_0)$ :

$$V_g = V_{gm}[1 - \exp(-\alpha_g r_0)]; \quad (3)$$

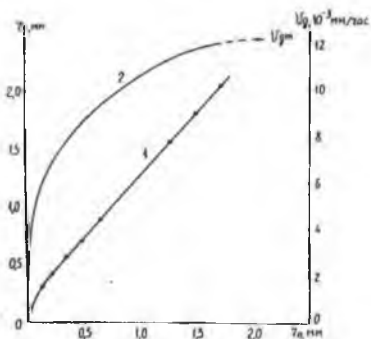


Рис. 1. Экспериментальная зависимость  $r_g(r_0)$  (1) [5] и построенная графическим путем на ее основании зависимость  $V_g(r_0)$  (2).

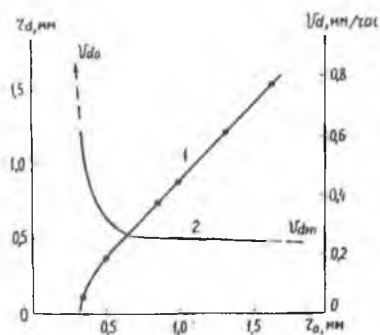


Рис. 2. Экспериментальная зависимость  $r_d(r_0)$  (1) [5] и построенная графическим путем на ее основании зависимость  $V_d(r_0)$ .

$$V_d = V_{dm}[1 + (V_{d0}/V_{dm})\exp(-\alpha_d r_0)]. \quad (4)$$

Пользуясь уравнениями (3) и (4), нетрудно получить соответствующие уравнения изменения размеров кристаллов  $r_g(r_0)$  и  $r_d(r_0)$  за время роста  $t_g$  или растворения  $t_d$ :

$$r_g(r_0) = r_0 + V_g(r_0)t_g = r_0 + V_{gm}[1 - \exp(-\alpha_g r_0)]t_g; \quad (5)$$

$$r_d(r_0) = r_0 - V_d(r_0)t_d = r_0 - V_{dm}[1 + (V_{d0}/V_{dm})\exp(-\alpha_d r_0)]t_d. \quad (6)$$

В представленных уравнениях параметры  $\alpha_g$  и  $\alpha_d$  являются константами скорости изменения  $V_g$  и  $V_d$  в зависимости от  $r_0$ , значения которых определяются свойствами кристаллов данного типа. Путем подбора этих значений можно целенаправленно видоизменять ход расчетных кривых, описываемых уравнениями (5) и (6), подстраивая их под соответствующие экспериментальные кривые. Такая подстройка будет наиболее точной в случае малых значений  $t_g$  и  $t_d$ , когда можно предположить, что значения  $V_g$  и  $V_d$  для каждого кристалла постоянны в течение данного периода роста или растворения. (Как будет показано позже, значения  $V_g$  и  $V_d$  для каждого отдельно взятого кристалла

определенным образом изменяются во время роста и растворения.) Поэтому, если процессы роста или растворения достаточно длительные, их предпочтительно разбивать на  $n$  более коротких стадий. При этом изменения  $r_g$  и  $r_d$  в зависимости от  $r_0$  можно описывать с помощью последовательности уравнений вида

$$r_{gn}(r_{g(n-1)}) = r_{g(n-1)} + V_{gm}[1 - \exp(-\alpha_g r_{g(n-1)})]t_{gn}; \quad (7)$$

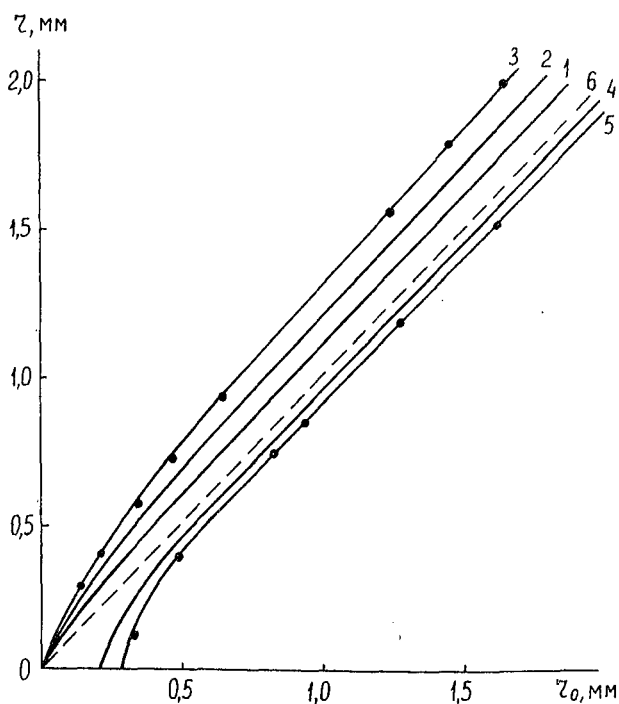
$$r_{dn}(r_{d(n-1)}) = r_{d(n-1)} - V_{dm}[1 + (V_{d0}/V_{dm})\exp(-\alpha_d r_{d(n-1)})]t_{dn}, \quad (8)$$

где  $r_{g0} = r_0$ ,  $t_{gn} = t_g/n$ ;  $r_{d0} \equiv r_0$ ,  $t_{dn} = t_d/n$ ;  $n = 1, 2, 3, \dots$

В качестве примера на рис. 3 представлены семейства расчетных кривых  $r_g(r_0)$  и  $r_d(r_0)$ , полученных при различных значениях  $n$  с учетом экспериментальных данных работы [5]. Как видно из рисунка, расчетные зависимости  $r_g(r_0)$  при  $n = 3$  и  $r_d(r_0)$  при  $n = 2$  достаточно точно совпадают с соответствующими экспериментальными зависимостями, которые изображены там же посредством точек.

С помощью полученных уравнений можно сравнительно просто изучать характер изменения размеров кристаллов в результате перекристаллизации, не проводя при этом специальных экспериментов по перекристаллизации. Так, подставляя вместо  $r_0$  в (6) значения  $r_g$  из (5) или в (5) значения  $r_d$  из (6), можно получать зависимости вида  $r_d[r_g(r_0)]$  и  $r_g[r_d(r_0)]$ , определяющие характер изменения размеров кристаллов к концу единичного цикла перекристаллизации, осуществляемой соответственно по схемам "рост-растворение" или "растворение-рост". Пользуясь полученными зависимостями, можно определять значения критических размеров кристаллов, не изменяющихся к концу единичного цикла перекристаллизации, и находить условия их существования (возможность существования кристаллов с такими критическими размерами установлена в работе [5]). Значения этих размеров соответствуют точке пересечения кривых  $r_d[r_g(r_0)]$  и  $r_g[r_d(r_0)]$  с прямой  $r_0(r_0)$ .

Как показывают результаты экспериментов, описываемых ниже, общее изменение  $r_g$  и  $r_d$  в зависимости от исходных размеров  $r_0$  при коллективном росте или растворении



**Рис. 3.** Зависимости  $r_g(r_0)$  и  $r_d(r_0)$ . 1—3 (линии) — расчетные зависимости  $r_g(r_0)$ , полученные на основании уравнения (7);  $\alpha_g \approx 3$ ;  $n = 1$ (1); 2(2); 3(3);  $V_{gm}g \approx 0.33$  мм; 4, 5 (линии) — расчетные зависимости  $r_d(r_0)$ , полученные на основании уравнения (8);  $\alpha_d \approx 3n = 1$ (4); 2(5);  $V_{dm}d \approx 0.07$  мм;  $V_d/V_{dm} \approx 55$ ; 3 и 4 (точки) — экспериментальные зависимости  $r_g(r_0)$  и  $r_d(r_0)$  соответственно, полученные в работе [5]; 6 — биссектриса координатного угла  $r_0(r_0)$ .

кристаллов к концу какого-то периода времени является следствием определенного изменения  $r_g$  и  $r_d$  для каждого индивидуального кристалла в течение этого же периода.

Методика экспериментов была во многом подобна описанной в работе [5]. Раствор объемом 200 мл находился в закрытом стеклянном сосуде с плоским дном и во время опытов имел комнатную температуру. Исследуемые кристаллы размещались на дне сосуда. Под ним располагался объектив микроскопа, с помощью которого осуществляли контроль за размерами кристаллов. Микроскоп был сопряжен с телевизионным устройством, на экране которого можно было видеть увеличенные в несколько десятков раз изображения кристаллов. Растворению подвергали как одиночные кристаллы, так и группы кристаллов (по 3—5 штук в группе). Используемые при этом кристаллы имели начальные размеры в несколько миллиметров. Их получали предварительно путем разращивания затравок, спонтанно образующихся в отдельном растворе в ходе массовой кристаллизации. Растворяемые кристаллы в группах располагались на удалении друг от друга в 1—2 см. Рост проводили на затравки, спонтанно образующиеся непосредственно в маточном растворе. При этом обычно возникало не более 10—20 кристалликов, которые, как правило, становилось возможным уверенно наблюдать при достижении ими размеров 0.05—0.1 мм. Эти кристаллики располагались на удалении друг от друга в несколько миллиметров.

При проведении экспериментов предполагалось, что характер роста и растворения для кристаллов в группах является приблизительно таким же, как и одиночных кристаллов. Действительно, размеры кристаллов малы по сравнению с объемом раствора, поэтому в процессе роста и растворения одиночных кристаллов концентрация раствора будет оставаться почти неизменной. То же можно сказать и в отношении сравнительно небольшой группы кристаллов. Более того, учитывая значительную удаленность друг от друга кристаллов при их размещении в группах, можно пренебречь их возможным взаимным влиянием. Таким образом, в обоих случаях характер роста и растворения для отдельно взятых кристаллов должен быть одинаковым (при одинаковых внешних условиях). Подтверждением этому яв-

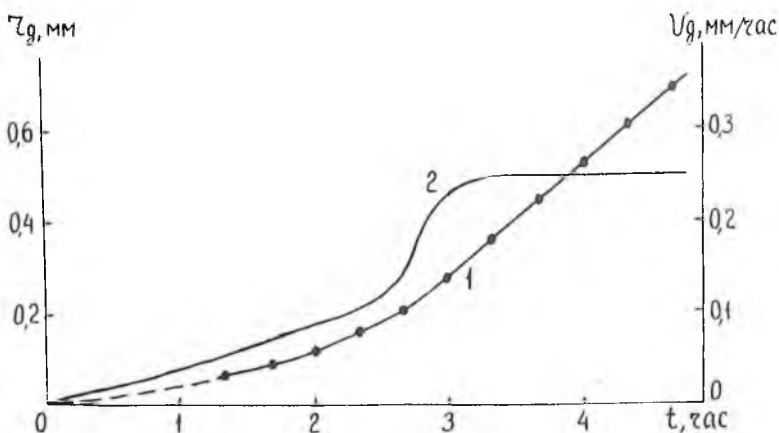
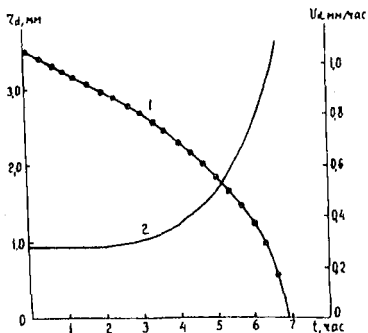


Рис. 4. Экспериментальная зависимость  $r_g(t)$  (1) и построенная графическим путем на ее основании зависимость  $V_g(t)$  (2). Температуры: насыщения  $28.4^\circ\text{C}$ ; роста —  $22.9^\circ\text{C}$ .

ляются, в частности, результаты экспериментов по индивидуальному и групповому растворению кристаллов — в обоих случаях кривые изменения размеров кристаллов во времени имели один и тот же вид.

На рис. 4 и 5 показаны типичные кривые изменения во времени размеров кристаллов при их индивидуальном росте и растворении — зависимости  $r_g(t)$  и  $r_d(t)$ , а также соответствующие им зависимости  $V_g(t)$  и  $V_d(t)$ . Как видно из рисунков, в случае роста со временем (т. е. по мере увеличения  $r_g$ ) значения  $V_g$  повышаются вначале медленно, затем быстрее, затем опять все более медленно и, наконец, становятся практически постоянными, достигнув максимума. Наоборот, в случае растворения со временем (т. е. по мере уменьшения  $r_d$ ) значения  $V_d$  вначале остаются практически постоянными, затем повышаются — вначале медленно, а далее все более быстро, пока кристалл не растворится полностью.

С учетом полученных результатов по росту и растворению одиночных кристаллов можно представить следующую



**Рис. 5.** Экспериментальная зависимость  $r_d(t)$  (1) и построенная графическим путем на ее основании зависимость  $V_d(t)$  (2). Температуры: насыщения —  $13^\circ\text{C}$ ; растворения —  $19^\circ\text{C}$ .

вместе с тем для каждого кристалла они отличаются от тех значений  $V_g$  и  $V_d$ , которые имел этот же кристалл в предшествующий момент времени. Таким образом, существует определенная взаимосвязь между зависимостями  $V_g(r_0)$  и  $V_d(r_0)$  в случае роста и растворения “коллектива” кристаллов, с одной стороны, и соответствующими зависимостями  $V_g(t)$  и  $V_d(t)$  в случае роста и растворения индивидуальных кристаллов, с другой стороны.

Для подтверждения сказанного сделаем ряд следующих операций. На кривой  $r_g(t)$  (рис. 4) отметим произвольно ряд точек, соответствующих разным размерам растущего кристалла. Представим, что таким образом мы выбрали ряд кристаллов с различными исходными размерами  $r_0$ , которые будут подвергаться коллективному росту в течение некоторого времени  $t_g$ . Определим по кривой  $r_g(t)$  размеры  $r_g$ , которые приобретет каждый из кристаллов за время  $t_g$ . Ус-

картину развития во времени процессов роста и растворения “коллектива” кристаллов. В начальный момент роста или растворения кристаллы с различными исходными значениями  $r_0$  имеют некоторые определенные значения  $V_g$  и  $V_d$ , различные для разных по размерам кристаллов. По мере развития указанных процессов размеры каждого из кристаллов изменяются (увеличиваются или уменьшаются). Соответственно в любой последующий момент времени каждый из кристаллов приобретает новые значения  $V_g$  и  $V_d$ . Эти новые значения для разных по размерам кристаллов различны. Но

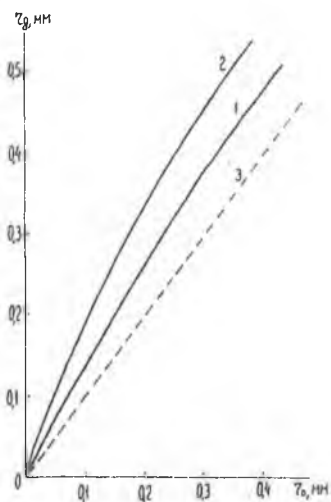


Рис. 6. Зависимости  $r_g(r_0)$  для различных значений  $t_g$ , построенные графическим путем на основании экспериментальной зависимости  $r_g(t)$ , представленной на рис. 4.  $t_g = 20$  мин (1); 40 мин (2); 3 — биссектриса координатного угла  $r_0(r_0)$ .

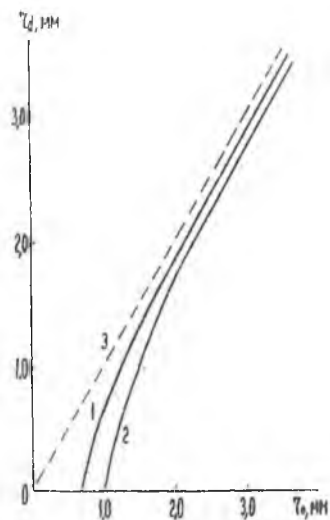


Рис. 7. Зависимости  $r_d(r_0)$  для различных значений  $t_d$ , построенные графическим путем на основании экспериментальной зависимости  $r_d(t)$ , представленной на рис. 5.  $t_d = 20$  мин (1); 40 мин (2); 3 — биссектриса координатного угла  $r_0(r_0)$ .

танавливая соответствие между  $r_g$  и  $r_0$  для каждого кристалла, построим кривые  $r_g(r_0)$  для различных значений  $t_g$ . Прделаем аналогичные операции для случая растворения, пользуясь кривой  $r_d(t)$  (рис. 5), и построим кривые  $r_d(r_0)$  для различных значений  $t_d$ . Результаты таких графических построений показаны на рис. 6 и 7, из которых видно, что полученные данным способом кривые подобны по своему виду аналогичным кривым, полученным в экспериментах по коллективному росту и растворению кристаллов (см., например, рис. 1 и 2, а также работы [1, 2, 5]).

Как отмечалось выше, зависимости скорости роста и растворения кристаллов от их исходных размеров являются причиной созревания кристаллов. При этом в ходе

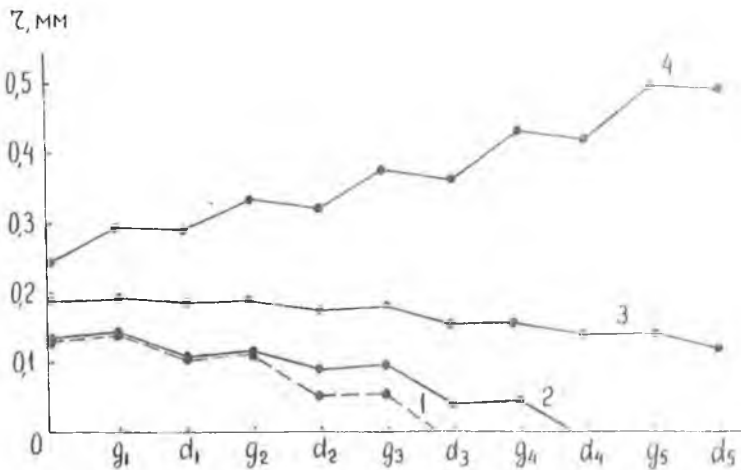


Рис. 8. Изменение размеров кристаллов  $g$  в процессе многоциклической перекристаллизации (с числом циклов  $n$ ).  $g_n$  — стадия роста  $n$ -го цикла;  $d_n$  — стадия растворения  $n$ -го цикла. Длительности обеих стадий одинаковы ( $\sim 40$  мин). Температуры: насыщения —  $30,6^\circ\text{C}$ ; стадии роста —  $29,3^\circ\text{C}$ ; стадии растворения  $31,9^\circ\text{C}$ . 1, 2, 3 — растворяющиеся кристаллы; 4 — растущий кристалл.

многоциклической перекристаллизации за счет постепенного растворения мелких кристаллов можно получить один относительно крупный кристалл. Подтверждением тому являются результаты предварительных экспериментов по исследованию кинетики процесса многоциклической перекристаллизации, представленные на рис. 8. Методика экспериментов была подобна описанной выше. Периодические изменения температуры осуществляли с помощью термостата, в котором находился сосуд с раствором и кристаллами. На основании этого можно сделать заключение о возможности целенаправленного перекристаллизационного выращивания кристаллов из растворов, на что, указывается, в частности, в работе [4]. Однако при этом возникают определенные сомнения относительно качества таких кристаллов.

В частности, не исключена вероятность появления мутных областей с включениями, которые представляют собой зоны регенерации, происходящей при перекристаллизации на этапах перехода со стадии растворения к стадии роста. В связи с этим вопрос о возможности выращивания высококачественных кристаллов перекристаллизационным методом требует специального изучения. Вместе с тем перекристаллизация может играть, порой, немаловажную роль при выращивании кристаллов беззатравочным методом, о чем свидетельствуют результаты работы [6]. Дело в том, что далеко не всегда удается создать условия, при которых в растворе в результате спонтанного зарождения возникает единственная затравка, дающая впоследствии начало росту кристалла. Нередко образуется несколько затравок, имеющих, как правило, разные размеры. В этом случае можно достаточно просто избавиться от лишних затравок путем перекристаллизации.

По-видимому, процессы перекристаллизации могут найти более широкое применение, прежде всего, при разработке методов управления гранулометрическим составом кристаллических осадков, получаемых из растворов в процессе производства минеральных удобрений, технических солей, фармацевтических препаратов, пищевых продуктов. Однако для этого необходимы дальнейшие исследования закономерностей этих процессов с учетом свойств конкретных кристаллизующих систем.

В заключение обсудим в общих чертах вопрос о возможных механизмах рассматриваемых процессов. Итак, экспериментально установлено, что созревание кристаллов при перекристаллизации в условиях колебаний температуры обусловлено наличием зависимости скорости роста и растворения кристаллов от их размеров, однако причины этой зависимости до сих пор остаются невыясненными. По-видимому, эти причины должны быть связаны, в первую очередь, с индивидуальными свойствами кристаллов, с их индивидуальными особенностями взаимодействия с окружающей средой, о чем свидетельствуют экспериментальные ре-

зультаты. При этом несомненно, что в случае большого коллектива кристаллов на характер их роста и растворения должно оказывать определенное влияние их возможное взаимодействие между собой.

При обсуждении данного вопроса не раз высказывались различные предположения относительно причин влияния размеров кристаллов в отдельности либо на скорость роста, либо на скорость растворения. Однако такие причины, даже если они и имеют место, должны носить частный характер. Действительно, процессы роста и растворения, несмотря на имеющиеся в них различия, являются, в известной мере, обратимыми процессами, в основе которых лежат одни и те же механизмы [7]. Следовательно, одними и теми же механизмами должно объясняться и влияние размеров кристаллов как на скорость роста, так и на скорость растворения. Именно таким методологическим подходом следует руководствоваться при исследовании рассматриваемой проблемы.

На наш взгляд в качестве одного из возможных механизмов зависимости скорости роста и растворения кристаллов от размеров может быть предложен следующий. Существует гипотеза о дальнедействующих силах кристалла [8—12]. Согласно этой гипотезе в объеме кристалла имеются активные центры, которые создают в окрестности кристалла поле дальнедействующих сил. Эти центры сосредоточены преимущественно в приповерхностном активном слое кристалла. Дальнедействующие силы способны притягивать к поверхности кристалла строительные частицы, находящиеся в растворе вблизи кристалла. Одновременно эти силы оказывают на частицы ориентирующее воздействие. Отсюда можно предположить, что дальнедействующие силы должны способствовать росту кристалла, и, наоборот, препятствовать его растворению. Далее можно предположить, что степень активности приповерхностного слоя (его толщина и “активные” свойства) увеличивается с увеличением размера кристалла и достигает своего максимума, оставаясь практически независимой от размеров, у достаточ-

но крупных кристаллов. Отсюда следует: чем крупнее кристалл, тем активнее его приповерхностный слой и тем больше создаваемые им дальнедействующие силы, которые, в свою очередь, оказывают более значительное ускоряющее воздействие на его рост и замедляющее воздействие на его растворение. У достаточно крупных кристаллов величина указанного воздействия является практически постоянной (не изменяется с изменением размеров кристаллов). Понятно, что данный механизм на сегодняшний день является только лишь предположением и его справедливость сможет быть доказана или опровергнута дальнейшими исследованиями.

### Список литературы

1. *Бажал И. Г.* Исследование механизма рекристаллизации в дисперсных системах: автореф. докт. дисс. Киев: Ин-т коллоидной химии и химии воды АН УССР, 1972. 41 с.
2. *Бажал И. Г., Куриленко О. Д.* Перекоаенсация в дисперсных системах. Киев: Наукова думка, 1976. 216 с.
3. *Зернев А. А.* Современная кристаллография. Т. 3. Образование кристаллов. М.: Наука, 1980. 408 с.
4. *Асхабов А. М.* Процессы и механизмы кристаллогенезиса. Л.: Наука, 1984. 166 с.
5. *Толочко Н. К., Кашевич И. Ф., Можжиров С. Е. и др.* // Кристаллография. 1996. Т. 41. № 6. С. 1106—1109.
6. *Толочко Н. К., Ядройцев И. А.* // Кристаллография. 1995. Т. 40. № 3. С. 570—571.
7. *Сансвал К.* Травление кристаллов: Теория, эксперимент, практика. М.: Мир, 1990. 492 с.
8. *Гриздэйл О. Р.* // В кн.: Теория и практика выращивания кристаллов. М.: Металлургия, 1968. С. 176—189.
9. *Шефтель Н.Н., Кисенко В. Е.* // В кн.: Процессы реального кристаллообразования. М.: Наука, 1977. С. 22—30.
10. *Кватер Л. И., Фришберг И. В.* // Там же. С. 151—190.
11. *Дистлер Т. И.* // В кн.: Рост кристаллов. М.: Наука, 1968. Т. 8. С. 106—123.
12. *Козлова О. Г.* Рост и морфология кристаллов. М.: Изд-во МГУ, 1980. 386 с.

# ОБЛАСТЬ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ТРИБОРАТА ЛИТИЯ В СИСТЕМЕ $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_3-\text{MoO}_3$

Н. А. Пыльнева, Ж. Г. Базарова, Н. Г. Кононова,  
А. М. Юркин, Б. Г. Базаров

Раствор-расплавной кристаллизацией при спонтанном зародышеобразовании, кристаллизацией на затравку и закалкой получены кристаллы трибората лития из системы  $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_3-\text{MoO}_3$ . Результаты исследований нанесены на треугольник составов  $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_3-\text{MoO}_3$ .

## Введение

Триборат лития является перспективным нелинейно-оптическим материалом и применяется для генерации когерентного излучения в области ультрафиолета [1].

$\text{LiV}_3\text{O}_5$  — инконгруэнтно плавящееся соединение, и его монокристаллы выращиваются раствор-расплавной кристаллизацией. В качестве растворителя используется избыток оксида бора или трехокись молибдена [1—4]. Использование в качестве растворителя  $\text{MoO}_3$  позволяет получать кристаллы хорошего оптического качества. Поэтому представляется целесообразным изучение процессов роста кристаллов  $\text{LiV}_3\text{O}_5$  из системы  $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_3-\text{MoO}_3$ .

Цель данной работы — определение области кристаллизации  $\text{LiV}_3\text{O}_5$  в системе  $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_3-\text{MoO}_3$ .

## Экспериментальная часть

Для приготовления образцов использовали реактивы  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  квалификации "осч",  $\text{MoO}_3$  квалификации "чда". Образцы системы  $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_3-\text{MoO}_3$  различного состава готовили методами твердофазного синтеза, кристаллизацией из раствора-расплава и закалкой расплава. В случае твердофазного синтеза шихту спекали в платиновом тигле при 450, 550, 650°C в течение 80 часов при каждой температуре и медленно охлаждали. При таком режиме синтеза достигалось равновесие, что подтверждалось рентгенофазовым анализом. Методом твердофазных реакций

система изучена по разрезам в субсолидусной области до 650°C.

По методу закалки шихту определенного состава расплавляли в платиновом тигле, гомогенизировали при температуре 900°C в течение 16 часов, а затем охлаждали до 800°C. После двухчасовой выдержки плава осуществлялся отбор пробы из тигля платиновым ковшом с последующей закалкой жидким азотом.

В случае стеклования системы отбор проб был затруднен из-за вязкости расплава. Данные РФА подтверждали аморфность полученного состава. В остальных случаях представлялась возможной идентификация закаленных образцов.

При приготовлении образцов методом спонтанной кристаллизации смесь расплавляли и выдерживали при 900°C в течение 16 часов, а затем охлаждали от 900°C до комнатной температуры со скоростью 10—20 град/ч. Полученные в результате кристаллизации образцы извлекались из тигля горячей водой. Кристаллы имели вид прозрачных столбиков. Как и в методе закалки при определенных составах  $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{MoO}_3$  в тиглях не удавалось достичь кристаллизации — наблюдалось стеклование, удаление плава из тигля осуществлялось последующим расплавлением и выливанием на подложку. В отдельных опытах затравка, вырезанная вдоль оси с или Pt-петля вводились в расплав  $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{MoO}_3$  и выдерживались при температуре расплава. Затем расплав (900°C) медленно охлаждался до определенной температуры (700°C).

Следует отметить, что режим плавления и гомогенизации расплава найдены опытным путем: образцы расплавлены и выдержаны при температуре на 100—150°C выше температуры плавления в течение 16—20 часов. Такой режим был достаточным для достижения равновесного состояния. Достижение равновесия контролировалось рентгенографически.

Идентификацию фаз осуществляли методом рентгенофазового анализа (РФА-ДРОН УМ-1,  $\text{Cu}-\text{K}_\alpha$ ) и по генераци-

онным характеристикам трибората лития. Из всех боратов лития разных составов только  $\text{LiV}_3\text{O}_5$  генерирует вторую гармонику на  $\text{V}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}$  лазере.

### Результаты и их обсуждение

Двойные системы  $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3-\text{MoO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{O}-\text{MoO}_3$ , огранивающие концентрационный треугольник  $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_3-\text{MoO}_3$  нами достаточно подробно изучены.

Система  $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_3$  изучена в интервале концентрации от 50—80 %. В системе при мольном отношении исходных компонентов 1:1 получена фаза  $\text{LiVO}_2$ . Увеличение  $\text{V}_2\text{O}_3$  до 75 % приводит к образованию  $\text{LiV}_2\text{O}_3$  наряду с  $\text{LiVO}_2$ . С увеличением содержания  $\text{V}_2\text{O}_3$  до 80 % выявлено присутствие фазы  $\text{LiV}_3\text{O}_5$ . Данные по росту кристаллов в избытке подтверждают результаты по синтезу этих соединений. Чистая фаза  $\text{LiV}_3\text{O}_5$  (без примеси других боратов) формируется при содержании  $\text{V}_2\text{O}_3$  более 80 %. Как показывает эксперимент по росту кристаллов, дальнейшее увеличение  $\text{V}_2\text{O}_3$  (80 и более %) повышает вязкость расплава, и рост становится затруднительным.

Таким образом, в системе  $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_3$  в области концентраций от 50 до 80 %  $\text{V}_2\text{O}_3$  при температуре 650°C наблюдается образование трех фаз  $\text{LiVO}_2$ ,  $\text{LiV}_2\text{O}_3$ , и  $\text{LiV}_3\text{O}_5$ , что находится в согласии с литературными данными [5, 6]. В соответствии с диаграммой плавкости  $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_3$ , приведенной в [5, 6], триборат лития устойчив в интервале температур 595—834°C. Результаты наших исследований показывают, что кристаллы трибората лития стабильны при низких температурах (до  $t_{\text{комн}}$ ) и подтверждают данные работ [1, 2].

Система  $\text{Li}_3\text{MoO}_4-\text{MoO}_3$  нами подробно исследована комплексами методов и установлено образование двух молибдатов составов  $\text{Li}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$  и  $\text{Li}_4\text{Mo}_5\text{O}_{17}$  (рис. 1). Большинство исследователей получены ди- и тетрамолибдаты и только в некоторых работах получен тримолибдат лития [7—9]. Рентгеноструктурным анализом монокристалла  $\text{Li}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  было установлено, что этот полимолибдат представляет собой фазу переменного состава с общей форму-

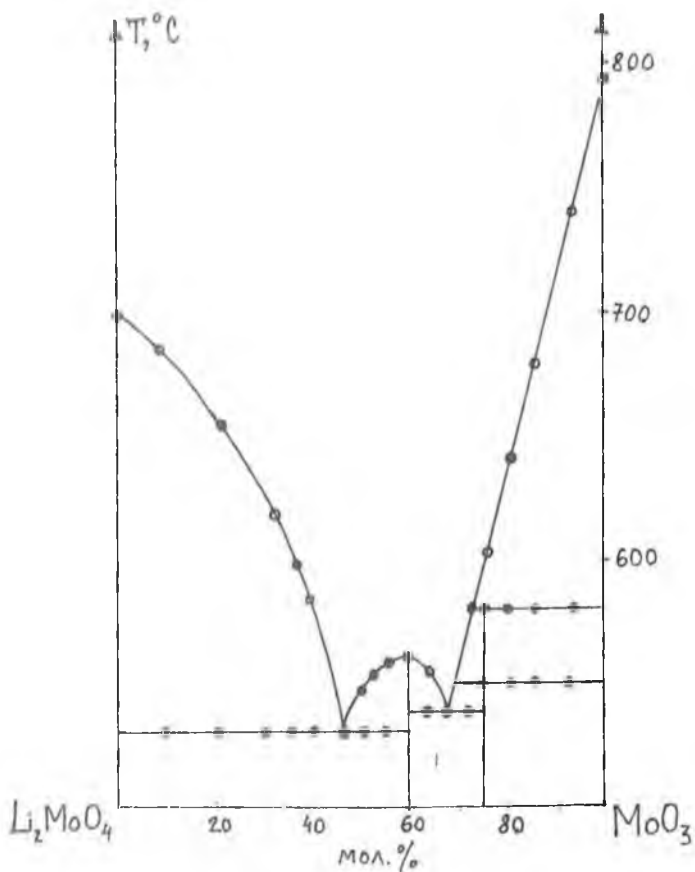


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ - $\text{MoO}_3$ .

лой  $\text{Li}_8\text{Mo}_{10-x}\text{O}_{34-3x}$ , где  $0 \leq x \leq 1$  [10]. Конечным членом этого ряда при  $x = 0$  является  $\text{Li}_4\text{Mo}_5\text{O}_{17}$ , что находится в согласии с [11] и нашими данными.

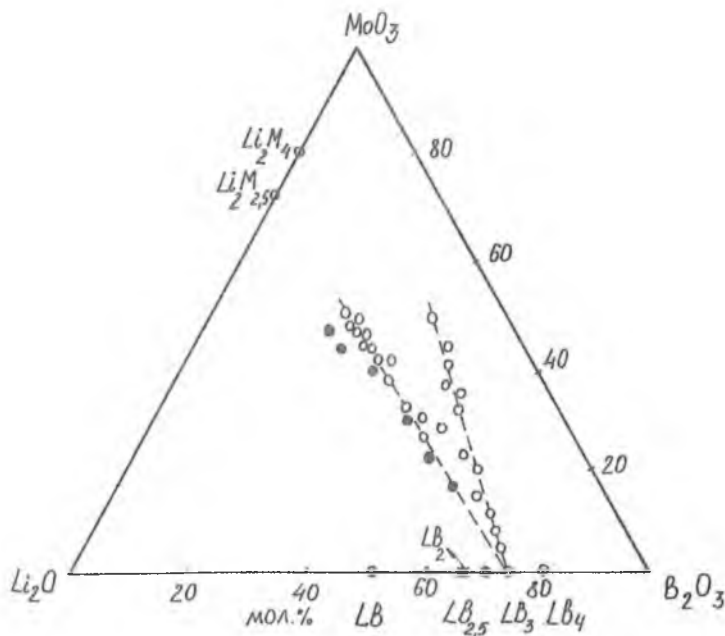


Рис. 2. Область кристаллизации трибората лития ( $\text{LB}_3$ ).

В системе  $\text{B}_2\text{O}_3-\text{MoO}_3$  в наших условиях эксперимента не наблюдается образование новых соединений. Предварительно были исследованы процессы кристаллизации трибората лития из системы  $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{MoO}_3$  различных составов. Раствор-расплавной кристаллизацией при спонтанном зародышеобразовании, кристаллизацией на затравку и методом закалки подробно исследовались разрезы  $\text{LiB}_3\text{O}_5-\text{MoO}_3$ ,  $\text{LiB}_3\text{O}_5-\text{Li}_4\text{Mo}_5\text{O}_{17}$ . При кристаллизации трибората лития из шихты с содержанием  $\text{MoO}_3$  от 20 до 80 % во всех случаях получали триборат лития, по данным РФА не выявлено боратов лития других составов. Однако при содержании  $\text{MoO}_3$  в шихте более 80 % в закристаллизовавшемся плаве основную часть составляют кристаллы  $\text{MoO}_3$ . При этом увеличение доли  $\text{MoO}_3$  в исходной шихте приводит к не-

пропорциональному уменьшению количества полученного продукта  $\text{LiV}_3\text{O}_5$  (результаты спонтанной кристаллизации) и к уменьшению размеров, ухудшению качества полученных кристаллов. Исследование разреза  $\text{LiV}_3\text{O}_5\text{-Li}_4\text{Mo}_5\text{O}_{17}$  показало, что кристаллизующийся  $\text{LiV}_3\text{O}_5$  является единственным боратом лития в этой системе.

Результаты опытов нанесены на треугольник составов  $\text{Li}_2\text{O-V}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ . Как видно из рис. 2, области кристаллизации трибората лития ограничены с одной стороны разрезами  $\text{LiV}_3\text{O}_5\text{-MoO}_3$ , с другой  $\text{LiV}_3\text{O}_5\text{-Li}_4\text{Mo}_5\text{O}_{17}$ . Увеличение содержания  $\text{Li}_2\text{O}$  способствует кристаллизации боратов с отношением  $\text{Li}_2\text{O:V}_2\text{O}_3 < 3$ .

### Выводы

Определена область кристаллизации  $\text{LiV}_3\text{O}_5$  из расплава системы  $\text{Li}_2\text{O-V}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$  и она ограничена разрезами  $\text{LiV}_3\text{O}_5\text{-MoO}_3$ ,  $\text{LiV}_3\text{O}_5\text{-Li}_2\text{Mo}_{2,5}\text{O}_{8,5}$ .

### Список литературы

1. Харциева Т. Е. // Лазерная техника и оптоэлектроника. 1992. № 1—2. С. 76—91.
2. Каплун А. Б., Мешалкин А. Б. // Сборник научных трудов "Теплофизические свойства растворов, расплавов и композитов". Новосибирск. 1991. С. 60—75.
3. Ходяков А. А., Джафаров М. Х., Куриленко Л. Н. и др. // ЖФХ. 1991. Т. 65. № 9. С. 2561—2563.
4. United States Patent. № 4826285.
5. Sastry B. S. R., Hummel F. A. // J. Am. Ceram. Soc. 1959. V. 42. № 5. P. 8—10.
6. Sastry B. S. R., Hummel F. A. // J. Am. Ceram. Soc. 1958. V. 41. № 1. P. 7—17.
7. Мохосов М. В., Базарова Ж. Г. Сложные оксиды молибдена и вольфрама с элементами I—IV групп. М.: Наука, 1990. 255 с.
8. Hoermann F. // Stschr. Anorg. and allg. Chem. 1928. Bd. 177. S. 145—186.
9. Wielen G. N., Stein N. N., Stevels Z. M. // J. Non-Cryst. Solids. 1968. V. 1. P. 18—28.
10. Магарилл С. А., Клевцова Р. Ф., Бакакин В. В. // Кристаллография. 1974. Т. 19. С. 870—872.
11. Brower W. S., Parner H. S., Roth R. S., Waring J. L. // J. Cryst. Growth. 1972. V. 16. P. 115—120.

# ТРОЙНЫЕ МОЛИБДАТЫ КАЛИЯ, ДВУХ- И ЧЕТЫРЕХВАЛЕНТНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ: СИНТЕЗ И СТРУКТУРА КРИСТАЛЛОВ

Б. Г. Базаров, Р. Ф. Клевцова, Ж. Г. Базарова,  
Л. А. Глинская, С. Т. Базарова, К. Н. Федоров

Методами дифференциально-термического и рентгенофазового анализов изучены системы  $\text{Me}_2\text{MoO}_4\text{-AMoO}_4\text{-Zr(Hf)(MoO}_4)_2$ , где Me — Li—K, Tl; A — Mg, Mn, Ni, Co в субсолидусной области (550—600°C), и построены изотермические сечения систем. Показано образование новых соединений с общими формулами  $\text{K}_5\text{A}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{MoO}_4)_6$  и  $\text{K}(\text{A}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})(\text{MoO}_4)_2$ . Расшифрованы кристаллические структуры соединений  $\text{K}_5\text{Mg}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{MoO}_4)_6$  ( $S_1$ ) и  $\text{K}(\text{Mg}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})(\text{MoO}_4)_2$  ( $S_2$ ). Структура  $S_1$  тригональная (пространственная группа  $R\bar{3}c$ ),  $a = 10.756(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 7.511(3) \text{ \AA}$ ,  $Z = 6$ ,  $d_{\text{расч}} = 3.756$ ,  $d_{\text{изм}} = 3.54 \text{ г/см}^3$ . Основной фрагмент структуры — чередующиеся Mo-тетраэдры и (Mg, Zr)-октаэдры. Атомы калия трех сортов размещаются в больших полостях каркаса. Соединение  $S_2$  кристаллизуется в тригональной сингонии с параметрами  $a = b = 5.7631(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 7.1871(5) \text{ \AA}$ , пространственная группа  $R\bar{3}m1$ ,  $Z = 1$ . Структура слоистая. Слой составлен из чередующихся Mo-тетраэдров и (Mg, Zr)-октаэдров. Атомы калия расположены в другом слое.

## Введение

В течение последних десяти-пятнадцати лет проводились систематические исследования фазообразования в системах, содержащих молибден, вольфрам, разработке условий получения двойных молибдатов в виде поли- и монокристаллов, изучению их структуры, термических, кристаллографических, электрофизических, сегнетоэлектрических и других свойств [1—4].

Проанализировано влияние различных факторов (размер катионов, катионная и анионная подрешетка) на характер

взаимодействия в двойных системах, структуру и свойства образующихся фаз. Графоаналитическим методом установлена связь между свойствами элементов и структурами соединений, которая позволяет прогнозировать соединения с заданной структурой и свойствами [4, 5].

С использованием установленной взаимосвязи "состав-структура-свойства" создан ряд сегнетоэлектрических, сегнетоэластических, пьезоэлектрических материалов на основе двойных молибдатов и вольфрамов, и определены предполагаемые области их применения (табл. 1) [6].

Переход от двойных к тройным молибдатам с различными сочетаниями катионов (рис. 1) представляет интерес для материаловедения и обусловлен необходимостью получения новых физико-химических характеристик, определяющих области их практического применения.

В связи с этим нами исследовано взаимодействие в системах  $Me_2MoO_4-A-MoO_4-Zr(MoO_4)_2$  ( $A - Mg, Mn, Ni, Co$ ).

#### Методика эксперимента

Исследование выполнялось в несколько этапов:

1) методами рентгенографии и дифференциально-термического анализа (ДТА) изучен фазовый состав точек пересечения существующих в системах разрезов, что позволило выявить квазибинарные разрезы;

2) подробно исследовались выявленные квазибинарные разрезы;

3) определены оптимальные условия синтеза новых соединений и отработаны условия получения их монокристаллов;

4) расшифрованы структуры полученных монокристаллов и изучены физико-химические характеристики соединений, определены предполагаемые области их применения.

Взаимодействие компонентов систем  $Me_2MoO_4-A-MoO_4-Zr(MoO_4)_2$  исследовано методом "перекрещивающихся разрезов" в субсолидусной области (550—600°C). Системы исследованы по разрезам во всей области концентрации через 5—10 мол. %. Отжиг образцов проводили в интервале тем-

Таблица 1

Свойства и предполагаемые области применения молибдатов, вольфрамов

№	Соединения	Сингония, пр. группа	$T_{\text{фн}}$ , °С	Свойства и $I_{2w}/I_{2w}(\text{SiO}_2)$	Предполагаемые области применения
1	$\text{Cs}_2\text{Cd}_2(\text{MoO}_4)_3$	кубическая, $P2_12$	—	пьезоэлектрик	в акустоэлектронике (фильтры, линии задержки), нелинейной оптике
2	$\text{Cs}_2\text{Zn}(\text{MoO}_4)_2$	моноклинная	200	сегнетоэластик	в качестве среды для элементов акустоэлектронных устройств и датчиков давления
3	$\text{Rb}_2\text{Cd}_2(\text{MoO}_4)_3$	ромб., $P212_12_1$	190	сегнетоэластик	
4	$\text{Rb}_4\text{Cd}(\text{MoO}_4)_3$	ромб., $Pna21$		по прогнозу сегнетоэластик	
5	$\text{Rb}_4\text{Zn}(\text{WO}_4)_3$	ромбическая	530	сегнетоэластик	
6	$\text{Tl}_4\text{Zn}(\text{MoO}_4)_3$	ромб., $Pnnc$	200	сегнетоэластик	
7	$\text{TlLiWO}_4$	моноклинная	200	200	
8	$\text{Ti}_2\text{Pb}(\text{MoO}_4)_2$	тригональная, $R3$	330	70 (сегнетоэлектрик)	в электронике и приборостроении (модуляция, усиление)
9	$\text{Rb}_2\text{HfW}_5\text{O}_{18}$	гексагональная, $P6322$	220	9,5, $P_5(5,3)$	
10	$\text{K}_2\text{Ti}_3\text{W}_7\text{O}_{28}$	гексагональная, $P6322$	425	40 (температурное изменение спонтанной поляризации)	пироэлектрические видеоконы
11	$\text{Me}_2\text{M}^{4+}(\text{WO}_4)_3$ $\text{Me}^+ — \text{K, Tl, Cs};$ $\text{Me}^{4+} — \text{Ti, Zr, Hf}$	кубическая, тип пирохлора, $F43m$		прогнозируется как ионный проводник	в качестве твердых электролитов
12	$\text{K}_5(\text{A}_{0.5}\text{Zr}_{1.5})(\text{MoO}_4)_4$ $\text{A} — \text{Mg, Mn, Ni, Co}$	тригональная, тип глазерита		то же	то же

#### Примечания

В интервале от  $T_{\text{комн}}$  до  $T_{\text{пл}}$  не обнаружены температур 20—550(600°С) в течение 200—250 часов до достижения равновесия.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре ДРОН-УМ1 (Cu-K $_{\alpha}$ -излучение), дифференциально-

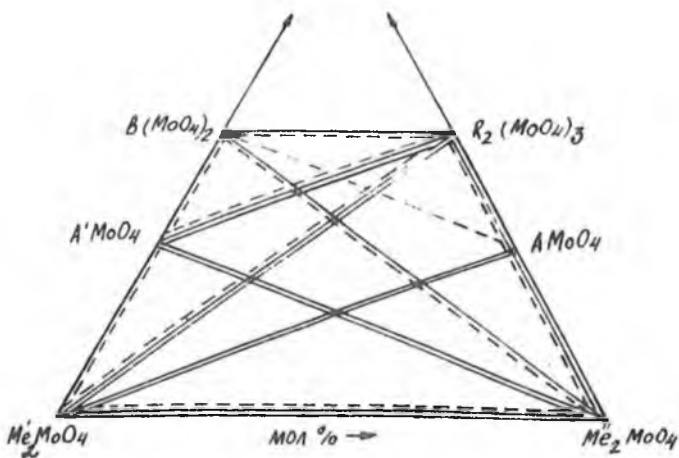


Рис. 1. Схематическая сводка данных по тройным системам. Штриховкой выделены системы, изучаемые нами в настоящее время, двойными линиями — полностью изученные системы.

термический анализ — на дериватографе ОД-103 фирмы МОМ.

Массив рентгеновских дифракционных отражений получили на автоматическом дифрактометре САД-4 от монокристалла пластинчатого габитуса ( $\text{Mo-K}_\alpha$ -излучение), графитовый монохроматор, метод сканирования,  $\max 2\theta = 60^\circ$ ).

Относительно тяжелые атомы Mo, Zr и часть атомов K были локализованы прямым методом. Координаты остальных атомов — калия и кислорода — определяли из последовательной серии карт электронной плотности.

### Результаты и их обсуждение

По результатам исследования построены изотермические разрезы систем  $\text{Me}_2\text{MoO}_4\text{-AMoO}_4\text{-Zr}(\text{MoO}_4)_2$  при 500—600°C (рис. 2, 3).

Системы, ограничивающие концентрационные треугольники, достаточно изучены [4].

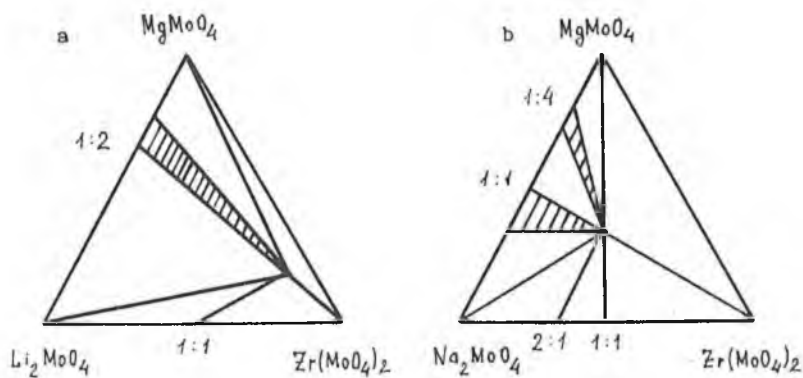


Рис. 2. Фазовые соотношения в системах  $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{-MgMoO}_4\text{-Zr}(\text{MoO}_4)_2$  (a),  $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{-MgMoO}_4\text{-Zr}(\text{MoO}_4)_2$  (b).

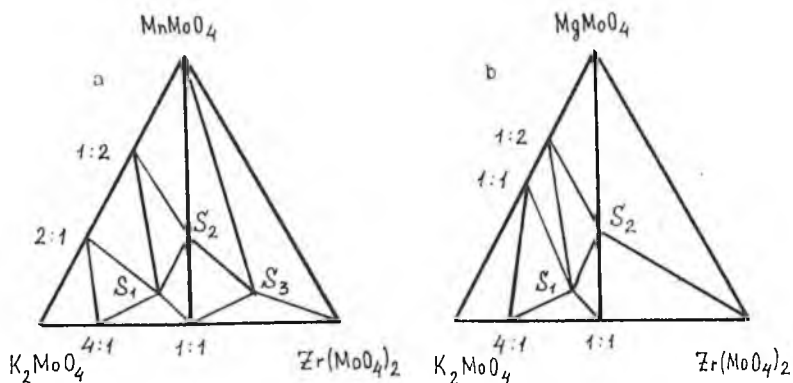
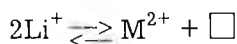
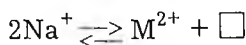


Рис. 3. Фазовые соотношения в системах  $\text{K}_2\text{MoO}_4\text{-MnMoO}_4\text{-Zr}(\text{MoO}_4)_2$  (a),  $\text{K}_2\text{MoO}_4\text{-MgMoO}_4\text{-Zr}(\text{MoO}_4)_2$  (b).

Гетеровалентное замещение по схемам



( $\square$  — катионная вакансия) происходит в системах  $\text{Me}_2\text{MoO}_4\text{-AMoO}_4$  (Me — Li, Na) с молибдатами  $3d$ -элементов, Mg. Такое замещение приводит к образованию нестехиометрических двойных молибдатов.

Исследованные системы  $K_2MoO_4-A MoO_4-Zr(MoO_4)_2$  ( $A = Mg, Mn$ ) отличаются по фазообразованию, в одной из них ( $A = Mn$ ) обнаружены три тройные фазы составов 5:1:3, 1:1:1 и 2:1:6. В системах с магнием образуются два тройных соединения  $S_1, S_2$ . Фазовые соотношения систем с молибдатом гафния аналогичны.

Исследования тройных солевых систем с другими двухзарядными катионами ( $Zn, Cu$ ) показали образование молибдатов составов 5:1:3, изоструктурных  $S_1$ . На их изоструктурность указывает идентичность их дифрактограмм и колебательных спектров.

Рентгенографически было предположено, что соединение  $S_1$  имеет область гомогенности. Были проведены расчеты, учитывающие возможность изменения количества катионов (кроме  $Mo^{6+}$ ) и их размещения в различных позициях с сохранением электронейтральности формулы. Расчеты дали отрицательный результат.

Сравнение систем  $K_2MoO_4-A MoO_4-Zr(MoO_4)_2$  и  $Rb_2MoO_4-A MoO_4-Zr(MoO_4)_2$  [7], где  $A = Mg, Mn$ , показывает идентичность фазового состава систем с марганцем, а фазовый состав систем с магнием зависит от природы  $Me^+$ .

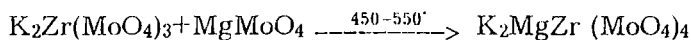
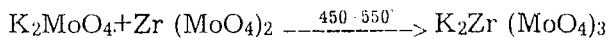
По данным РФА в системе  $K_2MoO_4-MgMoO_4-Hf(MoO_4)_2$  установлено образование аналогичных фаз — тройных молибдатов составов 5:1:3 ( $S_1$ ) и 1:1:1 ( $S_2$ ).

На состав и формирование структуры тройных молибдатов сказывается влияние величины ионных радиусов одновалентных катионов. Для области изменения радиусов  $0.74+1.1 \text{ \AA}$  [8] характерны фазы ромбической сингонии. По мере увеличения ионного радиуса одновалентного катиона меняются состав и структура соединений. Так, в калиевой системе образуются тройные молибдаты следующих составов  $K_5(Mn_{0.5}Zr_{1.5})(MoO_4)_6$  ( $S_1$ ) и  $K(Mn_{0.5}Zr_{0.5})(MoO_4)_2$  ( $S_2$ ). Такие же соединения образуются в системах с  $Mg, Ni, Co$  и  $Hf$ . Молибдаты  $Mg, Mn$  кристаллизуются в структуре  $\alpha-MnMoO_4$ . Присутствие молибдатов ( $A MoO_4$ ) со структурой  $\alpha-MnMoO_4$ , по-видимому, способствует образованию соединений  $K_5(A_{0.5}Zr_{1.5})(MoO_4)_6$  и  $K(A_{0.5}Zr_{0.5})(MoO_4)_2$ .

В системах с участием молибдатов  $A\text{MoO}_4$ , кристаллизующихся в структурном типе  $\alpha\text{-MeMoO}_4$  ( $\text{CoMoO}_4$ ,  $\text{NiMoO}_4$ ) не наблюдается образования  $S_2$  и  $S_3$ . Это не исключает образование соединений, например,  $S_2$  при более высоких температурах, т. е. в условиях перехода  $\alpha\text{-CoMoO}_4$  в высокотемпературную модификацию  $\alpha\text{-MnMoO}_4$ .

В системах с участием  $A\text{MoO}_4$  ( $A\text{-Ca, Ba, Sr}$ ) со структурой шеелита не образуются тройные соединения.

Синтез тройного молибдата  $\text{K}_2\text{MgZr}(\text{MoO}_4)_4$  ( $S_2$ ) осуществлен из стехиометрической смеси молибдатов калия, магния и циркония. Согласно данным РФА, в смеси первоначально формируется калийциркониевый молибдат, впоследствии реагирующий с молибдатом магния с образованием тройного молибдата в температурном интервале  $450\text{--}600^\circ\text{C}$ :



Тройные молибдаты плавятся инконгруэнтно в интервале температур  $550\text{--}700^\circ\text{C}$  и кристаллизуются в четырех различных структурных типах. Все тройные молибдаты состава  $5:1:3$  ( $S_1$ ), судя по рентгенограммам и колебательным спектрам (КР и ИК-спектры), изоструктурны между собой. В табл. 2 приведены кристаллографические и термические характеристики тройных молибдатов.

В системах  $\text{Ti}_2\text{MoO}_4\text{-AMoO}_4\text{-Zr(Hf)(MoO}_4)_2$  ( $A = \text{Mg, Mn, Ni, Co}$ ) обнаружена тройная фаза состава  $5:1:3$ . Тройные молибдаты таллия изоструктурны между собой и тройному молибдату калия такого же состава. Плавятся они инконгруэнтно в интервале температур  $500\text{--}600^\circ\text{C}$ .

Раствор-расплавной кристаллизацией были выращены монокристаллы представителей новой группы тройных соединений и изучены их структуры.

Кристаллическая структура исследуемого молибдата  $\text{K}_5\text{Mg}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{MoO}_4)_6$  ( $S_1$ ) представляет трехмерный смешанный каркас, 2 сорта атомов Мо находятся внутри кислородных тетраэдров. Атомы циркония распределены по двум

Таблица 2

Кристаллографические характеристики, температура плавления полученных тройных соединений

Соединения	Пр. группа	Параметры элементарной ячейки		Z	Плотность, г/см <sup>3</sup>		T <sub>пл.</sub> , °C	
		a = b, Å	c, Å		d <sub>изм</sub>	d <sub>выч</sub>		
K <sub>5</sub> A <sub>0.5</sub> Zr <sub>1.5</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub>	A <sup>2+</sup> =Mg	R3c	10.576(1)	37.511(3)	6	3.54	3.576	640
	A <sup>2+</sup> =Mn	R3c	10.584(1)	37.576(3)	6	3.60	3.606	650
	A <sup>2+</sup> =Ni	R3c	10.555(1)	37.442(1)	6	3.57	3.580	650
	A <sup>2+</sup> =Co	R3c	10.572(3)	37.501(2)	6	3.57	3.578	660
KA <sub>0.5</sub> Zr <sub>0.5</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	A <sup>2+</sup> =Mg	R3m1	5.763(1)	7.187(1)	1	3.34	3.348	730
	A <sup>2+</sup> =Mn	P3m1	5.771(2)	7.247(1)	1	—	—	670

кристаллографическим позициям вместе с частью атомов магния и находятся внутри слегка деформированных октаэдров (рис. 4).

Низкозарядные щелочные катионы калия трех сортов расположены внутри крупных полиэдров. Для атомов К (1) и К (2) это девятивершинники, имеющие форму разногранных октаэдров с тремя центрированными гранями, для К (3) — либо 12-вершинник, либо 8-вершинник. Представляло интерес проследить за изменением деталей кристаллической структуры K<sub>5</sub>(Mn<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>)Zr(MoO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> S<sub>1</sub>, вносимым двухвалентным марганцем.

Монокристалльный рентгеноструктурный анализ марганецсодержащих соединений показал, что соединение изоструктурно таковому с магнием. Трехмерный каркас не претерпел существенных изменений по сравнению с Mg-содержащим соединением. Наиболее удобным для изображения структуры является разрез, проходящий по плоскости (110) (рис. 5).

Следует заметить, что характерной особенностью этой группы соединений K<sub>5</sub>(A<sub>0.5</sub><sup>2+</sup>Zr<sub>0.5</sub>)Zr(MoO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> является статистическое распределение атомов двухвалентного металла и циркония по двум независимым позициям с различными коэффициентами заселенности. По мере увеличения ионно-

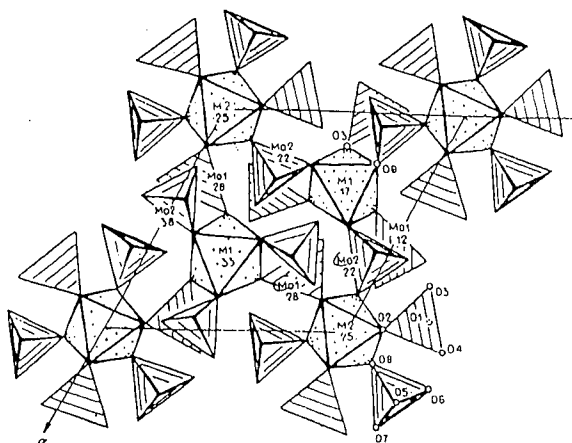


Рис. 4. Смешанный каркас из (Mg, Zn)-октаэдров и Mo-тетраэдров в структуре  $K_5(Mg_{0.5}Zr_{1.5})(MoO_4)_6$ .

го радиуса доля  $A^{2+}$  в позиции М (2) уменьшается, так, например в Mg-содержащем молибдате распределение атомов Zr и Mg следующее:

$$M(1) = 0.61 \text{ Zr} + 0.39 \text{ Mg}$$

$$M(2) = 0.89 \text{ Zr} + 0.1 \text{ Mg}$$

Расчеты, проведенные для марганцевого соединения, показывают, что в позиции М (1) атомы Zr и Mn распределены равномерно, а в позиции М (2) преимущественно располагаются атомы

$$M(1) = 0.50 \text{ (2) Zr} + 0.50 \text{ (2) Mn}$$

$$M(2) = 1.00 \text{ (2) Zr}$$

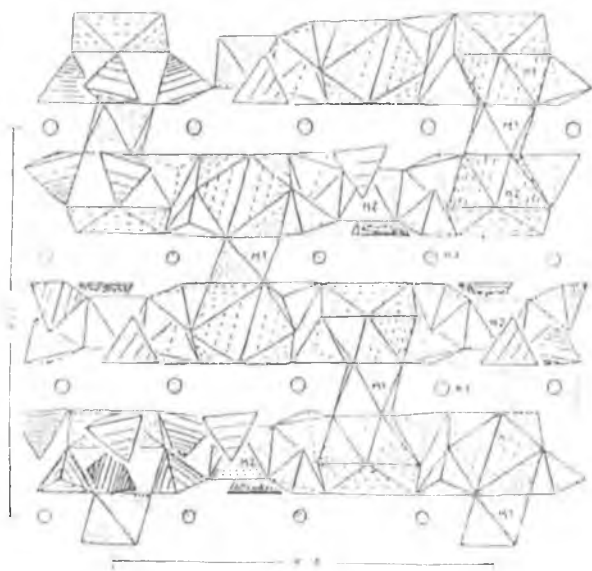


Рис. 5. Полиэдрическая стенка, параллельная (110) в структуре  $K_5(Mn_{0.5}Zr_{1.5})(MoO_4)_6$ .

На основании этого можно предположить, что более “мелкие” атомы  $A^{2+}$  размещаются в двух позициях, а по мере увеличения ионного радиуса их доля в позиции М (2) уменьшается. Кристаллохимическую формулу этой группы соединений можно записать в виде  $K_5(A_{0.5}^{2+}Zr_{0.5})Zr(MoO_4)_8$ . Ее правильность подтверждена результатами расчета локального баланса валентных усилий на атомах кислорода (качество баланса  $D_0 = 3.4 \%$ ).

Соединение  $K(Mg_{0.5}Zr_{0.5})(MoO_4)_2$  отнесено к структурному типу глазерита. В полиэдрическом представлении

структура этого молибдата может быть описана как состоящая из трех сортов кислородных полиэдров: Мо-тетраэдров, (Mg, Zr)-октаэдров и К-икосаэдров (рис. 6). Структура слоистая, один слой составлен из (Mg, Zr)-октаэдров, второй — из К-икосаэдров и присоединенных к ним через кислородные ребра Мо-тетраэдров (рис. 7).

Кроме тетраэдрических, октаэдрических пустот, заполненных соответственно Мо и (Mg, Zr) статистически, в соединении имеются две большие пустоты, в которых размещаются крупные катионы щелочного металла.

Таким образом, систематическим исследованием систем  $\text{Me}_2\text{MoO}_4$ - $\text{AMoO}_4$ - $\text{Zr(Hf)(MoO}_4)_2$  получены новые 4 группы соединений:

литий (цирконий-гафние-вая) группа

натрий (цирконий-гафние-вая) группа

калиевая группа общей формулы  $\text{K}(\text{A}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})(\text{MoO}_4)_2$  (A — Mg, Mn),

калий-таллиевая группа с общей формулой  $\text{Me}_5\text{A}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{MoO}_4)_6$  (Me — K, Tl, A — Mg, Mn, Ni, Co).

У группы соединений с

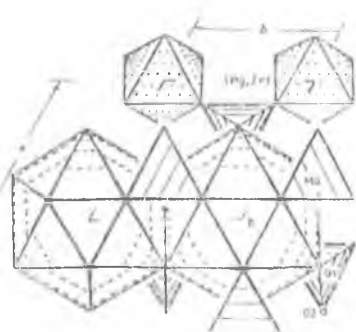


Рис. 6. Проекция структуры  $\text{K}(\text{Mg}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})(\text{MoO}_4)_2$  вдоль направления 001.

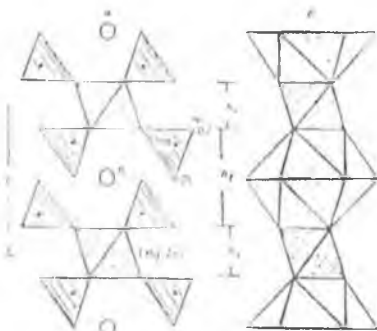


Рис. 7. Фрагменты структуры  $\text{K}(\text{Mg}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})(\text{MoO}_4)_2$ , проходящие вдоль оси 3 (проекция на плоскость (110): а — (Mg, Zr)-октаэдры с присоединенными к ним Мо-тетраэдрами; б — стержень из (Mg, Zr)-октаэдров и К-икосаэдров;  $h_1$  и  $h_2$  — толщины октаэдрического и икосаэдрического слоев соответственно.

общей формулой  $K_5A_{0.5}^{2+}Zr_{1.5})Zr(MoO_4)_6(S_1)$   $A = Mg, Mn, Ni, Co$  имеются каналы большого сечения, в которых размещены атомы калия. Высокая подвижность последних в электрическом поле позволяет предположить свойства твердых электролитов этих соединений (табл. 1, соединение № 12).

### Список литературы

1. *Цыренова Г. Д.* Автореф. дисс. "Двойные молибдаты рублидия, цезия и двухвалентных элементов" канд. хим. наук. М., 1989. 23 с.
2. *Архицеева С. И.* Автореф. дисс. "Синтез и физико-химические свойства двойных молибдатов таллия (I) и одно- и двухвалентных металлов" канд. хим. наук. Иркутск, 1989. 23 с.
3. *Хайкина Е. Г.* Автореф. дисс. "Синтез и свойства некоторых висмутсодержащих молибдатов двух- и трехвалентных металлов", канд. хим. наук. М., 1986. 24 с.
4. *Мохосов М. В., Базарова Ж. Г.* // Сложные оксиды молибдена и вольфрама с элементами I—IV групп. М.: Наука, 1990. 225 с.
5. *Базарова Ж. Г., Мохосов М. В., Базаров Б. Г.* // Докл. АН СССР. 1991. Т. 316. № 2. С. 383—387.
6. *Базарова Ж. Г., Цыренова Г. Д. и др.* Труды конференции "Материалы Сибири". 1995. Новосибирск.
7. *Иванова М. Н., Цыренова Г. Д., Базарова Ж. Г.* // Журн. неорганической химии. 1993. Т. 38. № 10. С. 1743—1745.
8. *Shannon K. D.* Acta Crystall. 1976. V. 32. P. 751—767.

# ХАРАКТЕР ВЫНУЖДЕННОЙ И ЕСТЕСТВЕННОЙ КОНВЕКЦИИ И ЕГО ВЛИЯНИЕ НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСИ В КРИСТАЛЛЕ ПРИ РОСТЕ МЕТОДОМ ОТФ<sub>1а</sub>

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

## Введение

Методы выращивания монокристаллов в условиях осевого теплового потока вблизи фронта кристаллизации (ОТФ методы) были предложены в работах [1—2] для создания точно определяемых условий тепло- и массопереноса вблизи фронта кристаллизации в процессе роста и для выращивания крупногабаритных монокристаллов. В работе [3] описывается классификация этих методов ОТФ. Близкие по геометрии методы были предложены в работах [4—8] для получения заданной формы фронта кристаллизации [4], получения однородного по высоте распределения примеси при выращивании диэлектриков [5, 6], подавления естественной конвекции при росте монокристаллов полупроводников в наземных условиях [7, 8].

Основной особенностью, отличающей эти методы от традиционных методов роста объемных монокристаллов, является рост из сравнительно тонкого слоя расплава (порядка одного сантиметра высотой) за счет размещения вблизи фронта кристаллизации перегородки (выделяющей или не выделяющей тепло), перекрывающей практически все сечение растущего кристалла. Это приводит к созданию *Осевого Теплового потока вблизи Фронта кристаллизации (ОТФ)*, поэтому мы относим все эти методы к разновидностям методов ОТФ. Другой особенностью этих методов является существенное отличие гидродинамики расплава, присущей новым методам, от гидродинамики, характерной для традиционных методов.

Весь расплав, содержащийся в тигле при кристаллизации методами ОТФ, разделяется на две зоны, сообщающие-

ся между собой через зазор малого сечения. Причем расплав вблизи фронта кристаллизации (прикристалльная зона расплава между фронтом кристаллизации и перегородкой) имеет очень слабый компонент естественноконвективного течения. Это открывает возможности для точного управления переносом массы в процессе роста.

Однако до настоящего времени были недостаточно исследованы особенности переноса массы при росте кристаллов в таких условиях. В работах [9, 10] были проведены численные исследования влияния высоты слоя прикристалльной области расплава, но эти работы посвящены схеме размещения кристалла сверху (подогрев снизу). В работе [5] приведены экспериментальные данные о характере продольного распределения примеси при росте монокристаллов диэлектриков методом, предложенным Карповым. Отмечается быстрое наступление режима постоянной продольной сегрегации примеси.

В работах [8, 11] рассматриваются экспериментальные исследования характера продольной сегрегации примеси при росте монокристаллов полупроводников методом погруженного нагревателя, предложенного А. Острогорским. Исследовалась возможность получения в наземных условиях диффузионного режима переноса примеси. Результаты показали, что наступление режима стационарной продольной сегрегации, который связывался с наступлением диффузионного режима переноса примеси, зависит от типа легирующей примеси. В работах [12—13] аналитически исследуется перенос примеси на основе балансных соотношений. Результаты этих исследований позволили авторам сделать вывод, что диффузионный режим переноса не может быть достигнут для примесей, имеющих величину коэффициента сегрегации  $K < 0.1$ , а значит для таких примесей не может быть достигнута постоянная продольная сегрегация.

В работах [14, 15] рассматриваются численные исследования характера конвекции и распределения примеси в расплаве на основе решения стационарной задачи при росте монокристаллов полупроводников методом погружен-

ного нагревателя. Так как расчеты основаны на решении стационарной задачи, то в качестве результата анализируется установившийся режим распределения примеси в расплаве. В связи с этим расчеты не позволили определить закономерности продольной сегрегации примеси. Тем не менее на основе рассмотрения стационарной радиальной неоднородности распределения примеси в прикристалльной зоне расплава был сделан вывод, подтверждающий вывод предыдущих исследований о невозможности получения диффузионного режима переноса для примесей с величиной  $K < 0.1$ .

Однако полученные расчетные результаты находятся частично в противоречии с экспериментальными данными, так как не объясняют наступление режима постоянной продольной сегрегации при кристаллизации Ge путем дополнительного легирования прикристалльной зоны расплава сурьмой, имеющей коэффициент сегрегации существенно меньше 0.1 ( $K = 0.03$ ). Авторы работы [11] объясняют это реализацией кристаллизации по методу зонной плавки из зоны расплава малой толщины. Однако объяснение наступления режима постоянной продольной сегрегации путем привлечения механизма зонной плавки при схеме кристаллизации по методам ОТФ не может быть применено, так как по Пфанну предполагается полное перемешивание в зоне расплава, что в методах ОТФ не достигается из-за существенного подавления конвекции.

Учитывая неоднозначность ранее полученных исследований, а также перспективность методов ОТФ для точного управления переносом тепла и массы в процессе роста кристаллов, возникает задача более тщательного исследования процессов массопереноса для этих методов.

Из всех предложенных к настоящему времени методов [1—8] наилучшие условия для точного определения тепло- и массопереноса предоставляют методы ОТФ в геометрии и режимах предложенных в [1—3]. Поэтому настоящая работа посвящена расчетно-экспериментальному исследованию влияния условий выращивания методом ОТФ1а в класси-

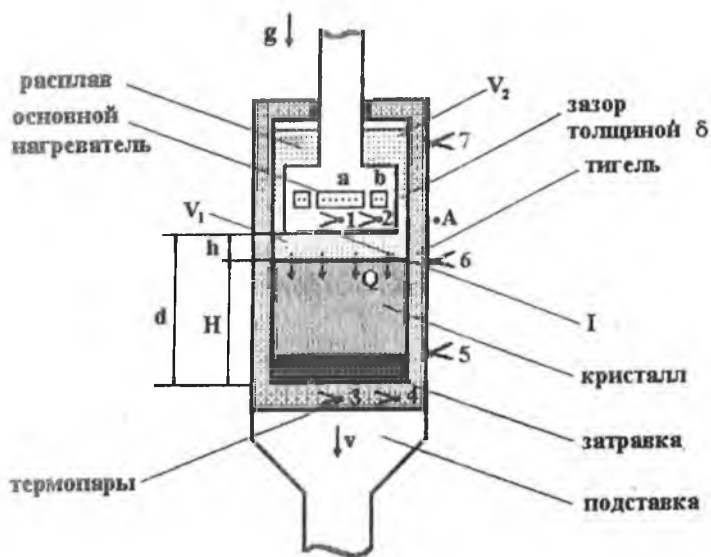


Рис. 1. Схема кристаллизатора по методу ОТФ1а.

$Q$  — осевой тепловой поток,  $V_1$  — прикристалльная зона расплава,  $V_2$  — зона расплава над основным нагревателем.  $I$  — поверхность дна основного нагревателя, обращенная к фронту кристаллизации.

фикации [3] на закономерности формирования продольного распределения примеси. В качестве модельной среды используется Ge, легированный Sb и Ga. Численные исследования проводились на базе решения нестационарных уравнений. В работе исследуется случай, когда накапливаемая примесь не выходит из прикристалльной зоны расплава, в которой естественная конвекция подавлена.

#### Описание метода ОТФ1а и условий проведения ростовых экспериментов

Схема кристаллизатора по методу ОТФ1а приведена на рис. 1. В соответствии со схемой метода ОТФ1а кристаллизация идет при неподвижном основном нагревателе путем

вытягивания вниз с постоянной скоростью  $v$  тигля с растущим кристаллом.

Режим кристаллизации по методу ОТФ1а заключается в поддержании заданной временной зависимости температуры в точках  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_A$  и  $T_3$  в процессе вытягивания тигля. Температура в точках 1, 2 и А поддерживается постоянной. Для получения изотермичности поверхности I температура  $T_1$  поддерживается равной  $T_2$ . Температура в точке 3 меняется по закону, определяемому тепловой моделью так, чтобы величина толщины слоя расплава  $h$  сохранялась постоянной.

При выполнении этих условий скорость роста кристалла  $V$  постоянна и равна скорости вытягивания  $v$ . Перегрев расплава ( $\Delta = T_2 - T_{пл}$ , где  $T_{пл}$  — температура плавления) и градиент температуры на фронте кристаллизации постоянны тоже. Форма фронта кристаллизации остается также постоянной, так как при малых  $h$  она определяется только соотношением между температурами  $T_1$ ,  $T_2$  и  $T_A$ , которые в процессе роста сохраняются постоянными.

Задача контроля и управления тепло- и массопереносом сводится к задаче контроля и управления температурой ( $T_1 - T_A$ ) по границам объема  $V$ . Этот цилиндрический объем диаметром  $D$  и высотой  $d$  постоянно растет за счет увеличения высоты кристалла и величины  $d$ , но при этом в методах ОТФ толщина слоя расплава  $h$  остается постоянной. Для расчета поля температур используются показания термомпар в точках  $T_1 - T_7$ . Такой подход позволяет не следить за изменением ситуации в печи. Главное, чтобы система управления была бы в состоянии управлять с заданной точностью температурами по границам объема  $V$  в соответствии с решением уравнения теплопереноса в этом объеме.

Благодаря горизонтальности расположения слоя расплава  $h$ , охлаждению снизу и изотермичности дна основного нагревателя естественная конвекция подавлена в такой степени, что можно не учитывать ее вклада в теплоперенос [3]. Это приводит к стационарному и ламинарному характеру движения расплава и отсутствию вклада конвективного

движения в колебание температур на фронте кристаллизации. Неразвитость конвективного движения, простота геометрии и точное знание распределения температур на границах объема позволяют решать задачу тепломассопереноса достаточно строго и дают возможность решить поставленные задачи точного управления условиями тепло- и массопереноса и точного сопоставления условий массопереноса и качества выросшего кристалла.

Нагреватель перед началом кристаллизации устанавливается на расстоянии  $d = d_0$  от дна тигля так, чтобы при заданных  $T_1$  и градиенте температуры в расплаве ( $\text{grad } T_m$ ) высота затравки после подплавления и высота слоя расплава  $h$  равнялись бы заданным величинам. Кристаллы Ge кристаллизовались в графитовых тиглях внутренний диаметр которых был 48 и 68 мм. Защитный кожух основного нагревателя также изготавливался из графита. Зазор между стенкой тигля и основным нагревателем составлял величину  $\delta = 0.5\text{—}1.5$  мм. Высота полученных слитков была до 90 мм. Высота тиглей до 150 мм. В качестве шихты использовался монокристаллический Ge. Кристаллизация велась в среде спектрально чистого аргона.

Были использованы два варианта легирования Sb кристаллов Ge. По первому варианту начальная концентрация примеси всего расплава была одинаковой:  $C_H = C_0$ . По второму варианту зона расплава под основным нагревателем легировалась дополнительно по соотношению:  $C_H = C_0/K$ , где  $C_0$  — концентрация примеси в объеме расплава  $V_2$  над основным нагревателем,  $K$  — равновесный коэффициент сегрегации примеси,  $C_H$  — начальная концентрация примеси в зоне расплава под основным нагревателем. Зона расплава под основным нагревателем названа нами прикристалльной зоной.

### Численная модель

Численное моделирование проведено по методике, реализованной в пакете программ АСТРА [17—21] с использованием метода конечных элементов [16—17]. Математичес-

кая модель основана на полных нестационарных уравнениях Навье–Стокса, учитывающих слабую сжимаемость и силы плавучести в рамках приближения Буссинеска [22]. Учтены эффекты термо-гравитационной и вынужденной конвекции, эффекты диффузии тепла, импульса и концентрации, а также взаимодействие указанных механизмов течения, интенсивность которых определяется значениями безразмерных чисел подобия: Грасгофа ( $Gr = gR^3\beta\Delta T/\nu^2$ ), Прандтля ( $Pr = \nu/\lambda$ ), Шмидта ( $Sc = \nu/D$ ) и Рейнольдса ( $Re = V_s R/\nu$ ), где  $g$  — ускорение свободного падения,  $R$  — радиус тигля,  $\beta$  — коэффициент объемного расширения расплава,  $\Delta T$  — перепад температуры,  $\nu$  — кинематическая вязкость расплава,  $\lambda$  — теплопроводность расплава,  $D$  — коэффициент диффузии примеси,  $V_s$  — радиальный компонент скорости движения расплава. Система уравнений Навье–Стокса в приближении Буссинеска описывает течение расплава в кристаллизаторе и состоит из соотношений, связывающих функцию тока, компоненты вектора скорости и завихренность:

$$u = \frac{1}{r^\alpha} \frac{\partial \Psi}{\partial z}; \quad w = -\frac{1}{r^\alpha} \frac{\partial \Psi}{\partial r}, \quad \omega = r^\alpha \left( \frac{\partial u}{\partial z} - \frac{\partial w}{\partial r} \right);$$

уравнения для функции тока:

$$\frac{\omega}{r^\alpha} = \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{1}{r^\alpha} \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{1}{r^\alpha} \frac{\partial \Psi}{\partial z} \right);$$

уравнения для завихренности:

$$\frac{1}{r^\alpha} \frac{d\Psi}{dt} - \alpha \frac{2\omega u}{r^2} = \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{\nu}{r^\alpha} \frac{\partial \omega}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{\nu}{r^\alpha} \frac{\partial \omega}{\partial z} \right) + \alpha \frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{v^2}{r^\alpha} \right) - g\beta\Delta T \frac{\partial \theta}{\partial r},$$

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{1}{r^\alpha} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^\alpha k \frac{\partial \theta}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( k \frac{\partial \theta}{\partial z} \right)$$

и уравнения концентрации

$$\frac{dC}{dt} = \frac{1}{r^\alpha} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^\alpha D \frac{\partial C}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( D \frac{\partial C}{\partial z} \right)$$

где  $\alpha$  — параметр геометрии, равный 0 для плоской геометрии или 1 для осесимметричной геометрии (наш случай). Расчетная схема показана на рис. 2.

Течение расплава рассчитывалось в рабочей зоне между нагревателем и поверхностью кристалла:

$$V = \{r \in [0, R]; z \in [0, h]; t \in [0, t_{\max}]\}.$$

Граничные условия имеют вид:

$$r = 0, \psi = 0, u = 0, \frac{\partial \omega}{\partial r} = 0, \frac{\partial T}{\partial r} = 0, \frac{\partial C}{\partial r} = 0;$$

$$x = 0, \psi = V_s \frac{r_2}{2}, u = 0, \omega = -V_s, T = T_s, D \frac{\partial C}{\partial z} = V_s C(1 - k);$$

$$r = R, \psi = V_s \frac{R_2}{2}, u = 0, \omega = 0, \frac{\partial T}{\partial r} = 0, \frac{\partial C}{\partial r} = 0;$$

$$x = h, 0 \leq r \leq R - \delta, \psi = 0, u = 0, \omega = 0,$$

$$T = T_1 + \frac{r}{R - \delta} (T_2 - T_1), \frac{\partial C}{\partial z} = 0;$$

$$x = h, R - \delta \leq r \leq R, \frac{\partial \psi}{\partial z} = 0, u = 0, \frac{\partial \omega}{\partial z} = 0, \frac{\partial T}{\partial z} = 0, C = C_0.$$

Начальные условия имеют вид:

$$\psi|_{t=0} = \psi_0, u|_{t=0} = u_0, \omega|_{t=0} = \omega_0, T|_{t=0} = T_s, C|_{t=0} = C_0;$$

Граничные условия предусматривают прилипание жидкости на поверхности нагревателя, стенок тигля и растущего кристалла, а также теплообмен и оттеснение примеси на фронте кристаллизации, который предполагается плоским. Для определения распределения концентрации в кристалле запоминаются значения распределения концентрации  $C$  на фронте кристаллизации в процессе роста, которые потом

пересчитываются в значение концентрации в кристалле по формуле  $C_{cr} = KC$ .

Использованы треугольные линейные конечные элементы для пространственных переменных и неявная конечно-разностная схема интегрирования уравнений по времени. Вспомогательные краевые задачи для функций тока, завихренности, температуры, концентрации и давления решались методом сопряженных градиентов с преобусловливанием без применения матричных операций [18]. Конвективные и диффузионные члены аппроксимировались по симметричному шаблону, для устойчивости расчета конвекции вводился дополнительный диссипативный член, вид которого определяется из условия положительной определенности оператора краевой задачи с учетом дифференциального приближения конечноэлементной схемы. Были проведены расчеты на различных сетках и выявлена слабая зависимость результата для распределения концентрации от числа узлов и их расположения. В частности, сетка в зоне над нагревателем (зона 2) может быть взята грубой, так как течение в этой зоне практически не оказывает влияния на течение в рабочей зоне. Более того, расчет течения расплава можно проводить, рассматривая только зазор между нагревателем и стенкой тигля, а также рабочую зону между нагревателем и фронтом кристаллизации. При этом полная область решения используется лишь для расчета распределения температуры. Ниже приводятся результаты, полученные по этой

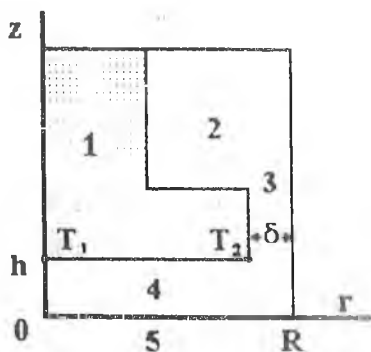


Рис. 2. Геометрия расчетной области.

1 — основной нагреватель, 2 — зона расплава над нагревателем, 3 — зазор между основным нагревателем и стенками тигля толщиной  $\delta$ , 4 — прикристалльная зона расплава, 5 — поверхность фронта кристаллизации ( $z=0$ ),  $R$  — радиус тигля,  $h$  — высота слоя расплава между основным нагревателем и фронтом кристаллизации,  $Oz$  — ось симметрии.

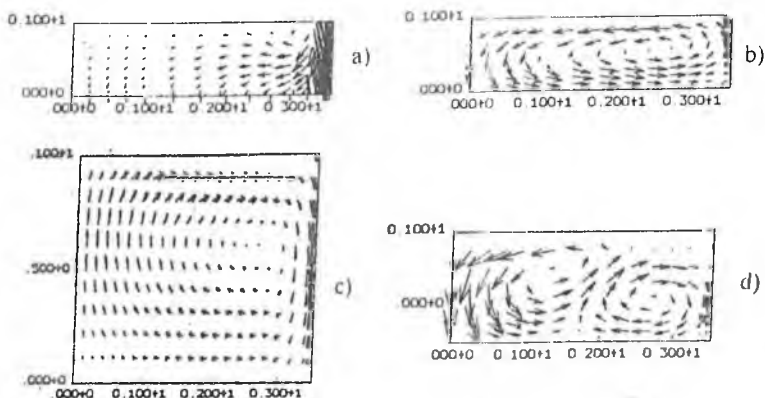


Рис. 3. Структура течения при росте кристаллов Ge методом ОТФ: а) вынужденное течение,  $h = 1$  см; б) естественноконвективное течение,  $\text{grad } T_{\text{рад}} = -0.1$  град/см,  $h = 1$  см; в) естественноконвективное течение,  $\text{grad } T_{\text{рад}} = +0.1$  град/см,  $h = 1$  см; г) естественноконвективное течение,  $\text{grad } T_{\text{рад}} = -0.1$  град/см,  $h = 1.5$  см;

схеме в предположении, что вся примесь остается в рабочей зоне, для этого было использовано граничное условие о постоянстве концентрации примеси на входе в рабочую зону.

### Результаты численного анализа

**Характер движения расплава и распределение концентрации примеси в расплаве.** Численные исследования показали, что при кристаллизации по методу ОТФ и другими близкими к нему методами роста характер течения расплава зависит от величины слоя расплава  $h$ , знака радиального градиента температуры, а также от соотношения между интенсивностью естественной и вынужденной конвекции. При этом структура течения устанавливается практически сразу после начала процесса кристаллизации.

На рис. 3 показан характер поля скоростей для различных типов движения, возникающих в процессе роста по методу ОТФ: вынужденное течение (превалирует при малых слоях расплава  $h$  на земле и при отсутствии силы тяжес-

ти), естественноконвективное движение при положительном радиальном градиенте температуры и естественноконвективное движение при отрицательном радиальном градиенте температуры. На рис. 3 структура течения показана для зоны расплава между основным нагревателем и фронтом кристаллизации (зона 4, рис. 2) относительно оси симметрии тигля. Ось симметрии на рисунке представлена левой границей. Видно, что характер течения для трех представленных случаев существенно разный.

Расчеты показали следующие особенности зависимости характера течения от условий эксперимента. При развитом естественноконвективном течении вынужденное течение подстраивается под сформировавшееся естественноконвективное течение. Поэтому поступающий через зазор 5 расплав из зоны 2 (рис. 2) в одном случае поступает к фронту кристаллизации со стороны стенок тигля (рис. 3, *c*), в другом случае со стороны оси системы (рис. 3, *b*). Радиальная компонента скорости движения расплава вблизи фронта кристаллизации имеет разный знак. При положительном радиальном градиенте температуры расплав течет от центра к периферии, при вынужденном течении и при отрицательном радиальном градиенте температуры расплав течет от стенок тигля к его центру. Повышение толщины слоя расплава  $h$  приводит к изменению структуры естественноконвективного течения: при определенной высоте слоя расплава появляется дополнительная система вихрей (рис. 3, *d*). Значение максимальной величины радиальной компоненты скорости движения расплава зависит от величины  $h$ , радиального градиента температуры и скорости роста.

Расчеты показали, что характер поля концентрации в расплаве существенно зависит от характера поля скоростей. Рис. 4 иллюстрирует эти результаты. Вынужденное течение и естественноконвективное течение, вызванное отрицательным радиальным градиентом температуры, приводят, в конечном счете, к формированию в расплаве отрицательного радиального градиента концентрации. Максимальное значение концентрации примеси возникает по оси сис-

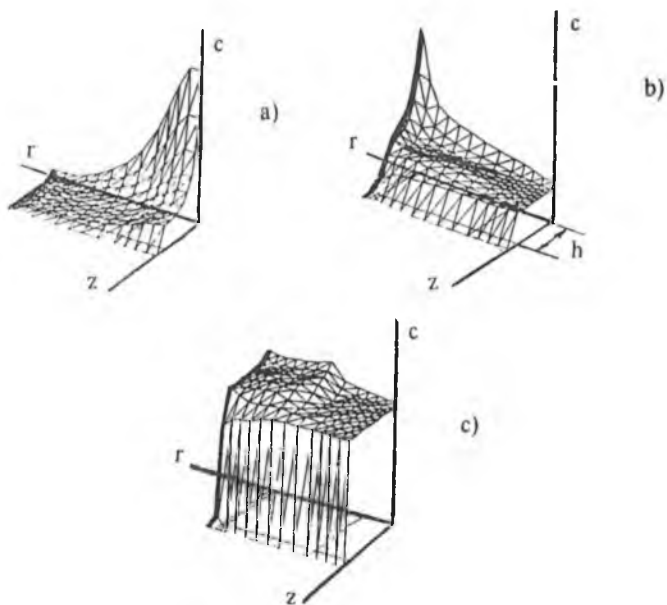
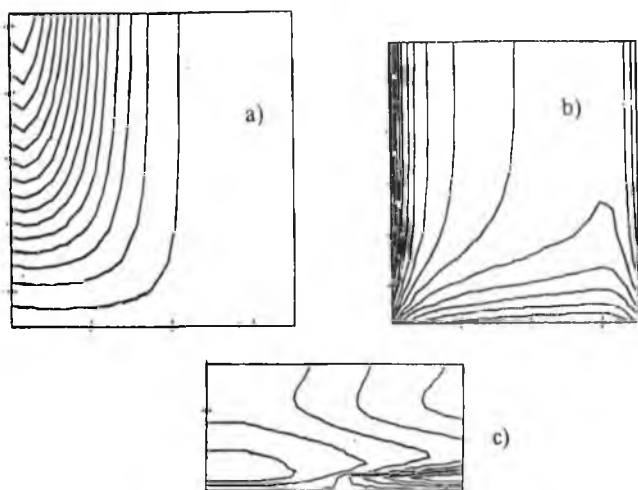


Рис. 4. Распределение примеси Ga в зоне расплава под нагревателем: а) вынужденное течение и естественноконвективное течение при  $\text{grad } T_{\text{рад}} = -0.1$  град/см,  $h = 1$  см,  $V = 3.6$  см/ч; б) естественноконвективное течение,  $\text{grad } T_{\text{рад}} = +0.1$  град/см,  $h = 1$  см,  $V = 3.6$  см/ч; в) естественноконвективное течение,  $\text{grad } T_{\text{рад}} = +0.1$  град/см,  $h = 1.5$  см,  $V = 0.3$  см/ч.

темы. Естественноконвективное течение, вызванное положительным радиальным градиентом температуры, приводит к положительному радиальному градиенту концентрации в расплаве. Максимальное значение концентрации примеси возникает вблизи стенок тигля. Расчеты показали, что повышение скорости роста в диапазоне от 0.3 см/ч до 10 см/ч увеличивает радиальный градиент концентрации, что подтверждает результаты работы [11].



**Рис. 5.** Распределение примеси Sb и Ga в кристалле германия: а) вынужденное течение,  $h = 1$  см,  $V = 3.6$  см/ч, Ga,  $C_n = C_0$ ; б) естественно-конвективное течение при  $\text{grad } T_{\text{рад}} = -0.1$  град/см,  $h = 1$  см,  $V = 3.6$  см/ч, Ga,  $C_n = C_0$ ; в) естественноконвективное течение,  $\text{grad } T_{\text{рад}} = +0.1$  град/см,  $h = 0.5$  см,  $V = 1$  см/ч,  $C_n = C_0/K$ .

**Распределение концентрации примеси в выросшем кристалле.** Распределение концентрации примеси в выросшем кристалле отражает динамику изменения распределения концентрации на фронте кристаллизации в расплаве в процессе роста. Численные исследования показали, что основной закономерностью динамики процесса перераспределения примеси в растущем кристалле является изменение характера поля концентрации примеси в кристалле от преимущественно осевого градиента концентрации примеси в начале процесса к преимущественно радиальному градиенту концентрации примеси в конце его. Этот процесс иллюстрируется рис. 5. При этом для разных условий роста и разных текущих радиусов могут быть получены самые раз-

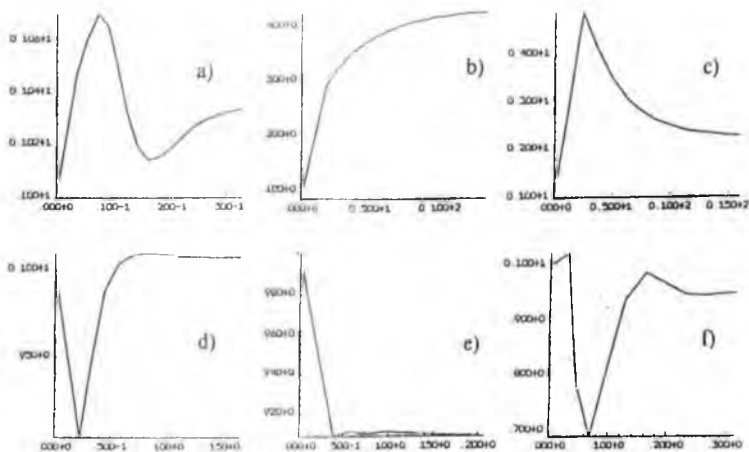


Рис. 6. Возможные типы зависимостей продольного распределения примеси Sb и Ga при росте кристаллов Ge методом ОТФ: а) Ga,  $D = 3.2$  см,  $h = 1$  см,  $V = 0.36$  см/ч,  $g = g_0$ ,  $C_{II} = C_0$ ; б) Ga,  $D = 7$  см,  $h = 1$  см,  $V = 10$  см/ч,  $g = g_0$ ,  $C_{II} = C_0$ ; в) Ga,  $D = 3.2$  см,  $h = 1$  см,  $V = 0.36$  см/ч,  $g = 10^{-1}g_0$ ; г) Ga,  $D = 7$  см,  $h = 1.5$  см,  $V = 0.3$  см/ч,  $g = g_0$ ,  $C_{II} = C_0/K$ ; е) Ga,  $D = 7$  см,  $h = 1$  см,  $V = 0.3$  см/ч,  $g = g_0$ ,  $C_{II} = C_0/K$ ; ф) Sb,  $D = 7$  см,  $h = 0.5$  см,  $V = 0.3$  см/ч,  $g = g_0$ ,  $C_{II} = C_0/K$ .

ные зависимости продольного распределения примеси в выросшем кристалле (рис. 6).

Несмотря на большое разнообразие характера продольной сегрегации, иллюстрируемое рис. 6, можно выделить основную закономерность, проявляющуюся в характере продольной сегрегации примеси в выросшем кристалле. Такой закономерностью является наличие участка постоянной концентрации примеси, начинающегося после некоторого переходного процесса. Характер зависимости и время переходного процесса существенно зависят от условий проведения ростового эксперимента. Время переходного процесса зависит также от рассматриваемого текущего радиуса  $r$ . Время переходного процесса существенно сокращается при дополнительном легировании зоны 4 (рис. 2) расплава (рис. 6,  $d-f$ ).

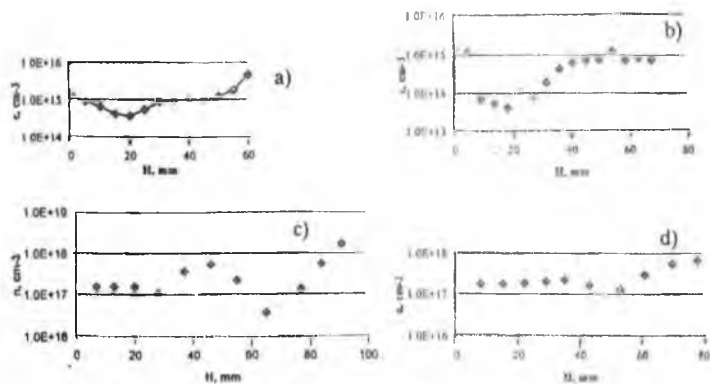


Рис. 7. Экспериментально найденные зависимости продольного распределения примеси Sb в кристаллах Ge, выращенных методом ОТФ1а: а)  $D = 4.8$  см,  $V = 1$  см/ч,  $C_{11} = C_0$ ; б)  $D = 4.8$  см,  $V = 1$  см/ч,  $C_{11} = C_0$ ; в)  $D = 7$  см,  $V = 0.3$  см/ч,  $C_{11} = C_0/K$ ; д)  $D = 7$  см,  $V = 0.3$  см/ч,  $C_{11} = C_0/K$ .

### Результаты экспериментального исследования

Полученные образцы представляли собой поликристаллические слитки с крупноблочной структурой. В зависимости от условий роста число моноблоков менялось от нескольких штук (2—4) до монокристалла с включением небольшого моноблока другой ориентации. Преимущественная ориентация полученных моноблоков [111]. Характер продольного распределения примеси в полученных слитках Ge определялся путем измерения зависимости удельного сопротивления от координаты вдоль оси слитка. Удельное электросопротивление измерялось четырехзондовым методом. Электросопротивление измерялось в пределах одного моноблока.

На рис. 7 показаны полученные экспериментальные результаты для различных условий роста. Данные, представленные на рис. 7, а, б, получены при проведении эксперимента в тиглях внутренним диаметром 48 мм при скорости роста 10 мм/ч и при равномерном начальном легировании

расплава. Данные, представленные на рис. 7, с, d, получены для тиглей внутренним диаметром 67 мм при скорости роста 3 мм/ч и при избыточном начальном легировании зоны расплава под основным нагревателем (зона 4, рис. 1). В экспериментах рост осуществлялся на затравку диаметром 32 мм, т. е. меньше, чем диаметр растущего кристалла, поэтому в конусной части реализовывались иные, чем в расчетной геометрии, условия переноса примеси.

Полученные результаты показывают, что в экспериментах наблюдается наступление режима постоянной продольной концентрации примеси. Дополнительное легирование прикристалльной зоны расплава приводит к наступлению режима, характеризуемого постоянной продольной концентрацией сразу после начала роста. Повышение концентрации примеси в конце слитков мы связываем с выходом основного нагревателя из расплава и изменением режима переноса примеси для этой зоны. При выходе нагревателя из расплава режим кристаллизации перестает быть режимом кристаллизации по методу ОТФ, а становится режимом кристаллизации по методу Бриджмена. Это и приводит к характерной для метода Бриджмена продольной зависимости концентрации примеси в конце слитка.

### **Обсуждение результатов**

Результаты численного анализа показывают, что при росте кристаллов методами ОТФ и близкими к нему в условиях отсутствия выноса примеси из прикристалльной зоны расплава обязательно наступает момент, когда для выбранного радиуса продольное распределение примеси постоянно. Время и характер переходного участка до наступления постоянной продольной сегрегации примеси зависят от текущего радиуса и очень чувствительны к условиям роста: скорости роста, величины и характера естественной конвекции, характера распределения начальной концентрации примеси в расплаве.

На рис. 8 показана зависимость продольного распределения примеси от радиуса для случая чисто вынужденного течения расплава ( $g = Q$ ) в сравнении с распределением

примеси характерным для диффузионного режима и для режима зонной плавки.

Видно, что переходной процесс по типу зависимости близок к зависимости, даваемой диффузионным режимом переноса примеси. Из-за радиального градиента концентрации появление участка постоянной концентрации примеси происходит для разных радиусов в разные моменты времени. Чем дальше находится координата от координаты с максимальным значением концентрации примеси, тем раньше наступает режим постоянной продольной концентрации примеси. При этом наступление постоянной продольной концентрации для  $r$ , расположенных близко к области с максимальной концентрацией примеси, происходит существенно позднее, чем для диффузионного режима переноса примеси. Для этих областей величина постоянной продольной концентрации больше, чем величина  $C_0$ . Для радиусов, отдаленных от зоны с максимальной концентрацией время наступление постоянной продольной концентрации наступает значительно раньше, чем для диффузионного режима переноса примеси, а величина постоянной концентрации существенно меньше, чем  $C_0$ .

Такое поведение продольной сегрегации примеси объясняется наличием радиальной компоненты скорости течения расплава вблизи фронта кристаллизации при малой концентрации примеси в свежем расплаве, поступающем в

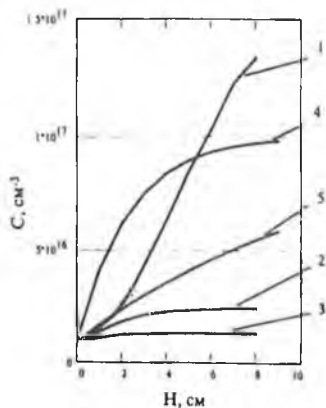


Рис. 8. Продольное распределение примеси, получаемое в методе ОТФ1а в условиях вынужденного течения в сравнении с зонной плавкой и диффузионным режимом:  
1 —  $r = 0$ ; 2 —  $r = 1.75$ ; 3 —  $r = 3.5$ ; 4 — диффузионный режим; 5 — режим зонной плавки.

прикристалльную зону. Обогащенный примесью расплав проходит вдоль фронта кристаллизации, обогащается примесью и сносит ее вдоль своего движения. Именно этот процесс и приводит к радиальному градиенту концентрации примеси перед фронтом кристаллизации. Поэтому для областей фронта кристаллизации, приближенных к области входа свежего расплава, наблюдается более быстрый выход на насыщение при малом уровне концентрации по сравнению с диффузионным режимом переноса примеси.

Конкретные характеристики распределения примеси с заданным коэффициентом диффузии и величиной коэффициента сегрегации зависят от соотношения между скоростью роста и скоростью движения расплава. Таким образом, при росте методом ОТФ характер продольного распределения примеси не может служить признаком наступления или не наступления диффузионного режима переноса примеси, как это делается в [8]. Нельзя также использовать критерий равенства единице эффективного коэффициента сегрегации, как это делается в [13].

Результаты численного анализа процесса получены для задачи с осевой симметрией, очевидно, однако, что полученные результаты распространяются и на задачу, не обладающую осевой симметрией, и которая ближе к реальному эксперименту. Так как вся выделяемая на фронте кристаллизации и поступающая вместе со свежим расплавом примесь остается в прикристалльной зоне расплава, в этом случае также как и для задачи с осевой симметрии в процессе роста происходит только перераспределение примеси по этой прикристалльной области расплава, а, значит, и вдоль фронта кристаллизации.

Именно по этой причине происходит изменение характера распределения примеси в выросшем кристалле от в основном осевого градиента в начале процесса к радиальному градиенту концентрации примеси в конце процесса, когда устанавливается стационарный режим в распределении примеси в кристалле.

Если примесь будет выноситься, то в выросшем кристалле не будет наблюдаться участка с постоянной концентрацией примеси для рассматриваемых в этой работе случаев. Это позволяет сформулировать следующий критерий, говорящий о характере переноса примеси при росте кристаллов методами ОТФ1. Факт наличия постоянной продольной концентрации в экспериментальных образцах говорит о том, что из прикристалльной зоны расплава примесь в процессе роста не выносятся.

Таким образом, при анализе распределения примеси в реальных образцах монокристаллов, выращенных методами ОТФ, для которых осевой симметрии в течении расплава, как правило, не наблюдается, необходимо исходить именно из последнего критерия. При этом использование этого критерия для определения, достигнуты ли в эксперименте условия, не допускающие выноса примеси из прикристалльной зоны, наиболее удобно для случая дополнительного легирования прикристалльной зоны расплава исходя из условия  $C_n = C_0/K$ . В этом случае расчеты показывают, что наступление режима постоянной продольной сегрегации в области максимальной концентрации происходит независимо от величины  $K$  в пределах 5—10 мин после начала процесса кристаллизации. Это дает возможность не проводить длительных экспериментов для получения слитков большой длины.

Полученные экспериментальные результаты подтвердили выводы, сделанные на основе численного анализа. Наступление режима постоянной продольной сегрегации при выращивании монокристаллов Ge методами ОТФ1а происходит и для примесей, обладающих величиной  $K$ , существенно меньшей 0.1. Эти результаты не подтверждают выводов, сделанных в части методов ОТФ в работах [12, 13]. Однако это не говорит, как уже отмечалось ранее, о том, что режим диффузионного переноса примеси был достигнут в наших экспериментах.

Несмотря на то, что диффузионный режим переноса примеси не достигается, возможность быстрого наступления

стационарного режима в распределении примеси при использовании методов ОТФ реализуется при условиях, которые были обсуждены выше. Таким образом, несмотря на наличие радиального градиента концентрации примеси, это дает возможность получать заданную однородность распределения легирующей примеси по всему объему кристалла, где основной нагреватель был погружен в расплав. Расчеты показали, что в анализируемых диапазонах параметров метод ОТФ позволяет получать макрооднородность по легирующей примеси на уровне нескольких процентов.

### **Заключение**

Численные и экспериментальные исследования показывают, что использование методов ОТФ в условиях отсутствия выноса примеси из прикристалльной зоны расплава приводит к получению режима постоянной продольной концентрации примеси, который наступает для значительных областей сечения кристалла значительно быстрее, чем при диффузионном режиме и в методе зонной плавки. При этом такой режим можно получить и для примесей с малой величиной коэффициента сегрегации (Sb, Ga). При дополнительном легировании прикристалльной зоны расплава режим постоянной продольной сегрегации наступает практически сразу после начала кристаллизации.

Проведенные исследования показывают, что при выращивании монокристаллов методом ОТФ и близкими к нему характер зависимости продольной сегрегации примеси не может служить признаком отсутствия или наличия диффузионного режима переноса примеси в эксперименте. При отсутствии выноса примеси из прикристалльной зоны расплава всегда наступает режим постоянной продольной сегрегации.

Исследования были поддержаны финансированием в рамках программ STAC NASA/RSA тема ТМ-4.

### **Список литературы**

1. Golyshev V. D., Gonik M. A. Patent of Russia № 1800854 Apparatus for crystal growth. 1990.

2. *Golyshev V. D., Gonik M. A.* A temperature field investigation in case of crystal growth from the melt with a plane interface under exact determined thermal conditions // *Trans. Tech. Publications, Switzerland. Cryst. Prop. Preparation.* 1991. V. 36—38. P. 623—630.
3. *Golyshev V. D., Gonik M. A.* Terrestrial experimental researches of new methods features of large single-crystal growth // *Proc. of the microgravity science and applications session. Inter. Aerospace congress. Moscow, 1995.* P. 167—171.
4. Patent USSR № 374901, C30 B11/00. 1971.
5. *Karpov Yu. M.* USSR Patent № 1248330 A. 1984.
6. *Karpov Yu. M., Lublinsky V. R.* USSR Patent № 1401931. 1985.
7. *Ostrogorsky A. G.* US Patent Application S. N/397, 741. 1989.
8. *Ostrogorsky A., Mosel F., Schmidt M. T.* // *J. of Crystal Growth.* 1991. 110. P. 950—954.
9. *Бердников В. С., Полежаев В. Н., Простомолотов А. И.* // *Механика жидкости и газа.* 5. 1985. С. 33—41.
10. *Лебедев А. П., Орса А. В., Полежаев В. И., Простомолотов А. И.* Гидродинамические процессы в методе Чохральского с плавающим тиглем. Препринт ИПМех РАН № 369, 1989.
11. *Ostrogorsky A. G., Sell H. J., Scharl S., Muller G.* // *J. of Crystal Growth.* 1993. 128. P. 201—206.
12. *Ostrogorsky A. G., Muller G.* // *J. Crystal Growth.* 1993. 128. P. 207—212.
13. *Ostrogorsky A. G., Muller G.* // *J. Crystal Growth.* 1992. 121. P. 587—598.
14. *Ostrogorsky A. G.* Numerical simulation of single crystal growth by submerged heater method // *J. Crystal Growth.* V. 104, 1990. P. 233—238.
15. *Ostrogorsky A. G., Dragojlovic Z.* Proceedings of the International Aerospace congress, Moscow. 1994.
16. *Ermakov M.K. et al.* // *Int J. Numer. Methods in Fluids.* 1992. V. 15. P. 975—984
17. *Langlois W. E.* Conservative differencing procedures for rotationally symmetric flow with swirl *Computer Methods // Appl. Mech. and Engineering.* 1981. V. 25. P. 315—333.
18. *Бураго Н. Г., Кукуджанов В. Н.* Численное решение упругопластических задач методом конечных элементов // Препринт ИПМех АН СССР. 1988. № 326. С. 1—63. (Второе изд-е в журн. "Вычислительная механика". 1991. Вып. 2. С. 78—122.)
19. *Bourago N. G.* Unsteady viscous gas and fluid flow // *Abstracts of 6<sup>th</sup> Nordis Seminar on Computational Mechanics.* Lincoping, 1993.
20. *Bourago N. G.* Computer code "ASTRA" for nonlinear problems in continuous mechanics // *Abstracts of 7<sup>th</sup> Nordic Seminar on Computational Mechanics.*
21. *Bourago N. G.* Numerical methods for nonlinear processes in elastic plastic media // *Lectures of FEM-94 Seminar.* Cothendurg, 1994. P. 1—15.
22. *Грязнов В. Л., Ермаков М. К., Никитин С. А., Павловский Д. С.* Препринт 1481 ИПМех, 1990. 20.

# ВТСП–КРИСТАЛЛЫ $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ ( $\text{Ln} = \text{Ho}, \text{Tm}$ ): УСЛОВИЯ ВЫРАЩИВАНИЯ, СРАВНИТЕЛЬНАЯ МОРФОЛОГИЯ, ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Л. П. Козеева, М. Ю. Каменева, Э. В. Сокол, А. Н. Лавров

Для проведения исследований фундаментальных сверхпроводящих характеристик необходимы монокристаллы, обладающие оптимальными размерами, минимальным содержанием структурных дефектов, заданным однородным по объему химическим составом. В сложных системах, к которым относятся системы  $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{--BaO--CuO}$ , используемые для выращивания ВТСП-кристаллов состава  $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  (123–Ln), трудно предсказать и учесть все параметры, оказывающие влияние на процесс кристаллизации. К тому же, по мере уменьшения ионного радиуса в ряду РЗЭ процесс роста кристаллов фазы 123–Ln становится все менее устойчивым [1]. Подбор оптимальных условий кристаллизации для каждого Ln приходится осуществлять в основном экспериментально. Следует отметить, что в области материаловедения сверхпроводников системы Ln–Ba–Cu–O проведено большое количество работ по получению их в виде монокристаллов, однако исследования, посвященные характеру зародышеобразования, механизму роста разных граней, влиянию условий образования кристаллов на их форму и свойства, достаточно редки [2–5]. Выяснение же этих вопросов представляет интерес как в целях оптимизации условий воспроизводимого синтеза кристаллов требуемой формы, так и для установления влияния параметров процесса выращивания на реальную структуру кристаллов.

Нами были выращены кристаллы 123–La практически для всего ряда РЗЭ. Выбранные наиболее качественные кристаллы ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Tm}, \text{Lu}$ ) показали высокую стабильность во времени, сравнительно малое содержание примесей, высокую однородность состава; на них были проведены исследования сверхпроводящих характеристик, закономер-

ностей упорядочения кислорода, взаимодействия магнитной и электронной подсистем [6, 7]. В то же время, для получения информации о реальных условиях роста несомненный интерес представляет и весь кристаллический материал, накопленный в результате многих синтезов при различных условиях. Настоящая работа, как первый этап комплексного изучения взаимосвязи ростовых параметров, реальной структуры и свойств кристаллов 123-Ln, посвящена в основном их внешней морфологии. Наиболее подробно изучены гольмиевая и тулиевая системы. Основным инструментом для исследования выбран кристалломорфологический анализ всего многообразия индивидов и сростков, базирующийся на классических подходах онтогении минералов [8].

### **Выращивание кристаллов $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$**

Для получения кристаллов фазы 123-Ln использован метод спонтанной кристаллизации при медленном охлаждении высокотемпературного раствора-расплава системы  $\text{LnO}-\text{BaO}-\text{CuO}$ , содержащей избыток  $\text{BaO}$  и  $\text{CuO}$  относительно фазы  $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ .

Детальное описание кристаллизационной установки приведено в [9]. Рассчитанное количество тщательно перемешанных в агатовой ступке исходных веществ загружали в алундовый тигель и помещали в печь. Печь нагревали до заданной температуры, несколько превышающей температуру начала кристаллизации фазы  $\text{LaBaCuO}$ , со скоростью 20—40 град/час. После изотермической выдержки систему медленно охлаждали. При температуре на 5—10°C выше температуры полного затвердевания маточный раствор-расплав декантировали. Выросшие кристаллы охлаждали до комнатной температуры со скоростью  $\leq 40$  град/час. Оптимизацию основных параметров процесса — состав исходной смеси, скорости нагревания и охлаждения, время изотермической выдержки, температурный режим — проводили на гольмиевой системе [10]. Кристаллизация фазы 123-Но происходит в довольно широком диапазоне технологических параметров, но лучшие по размерам и качеству

кристаллы получены в следующих условиях: содержание фазы 123-Но в исходной смеси 10 мас. %, время изотермической выдержки при максимальной температуре (990°C) — 10—15 часов, скорость охлаждения до температуры декантации раствора (920°C) — 0.3—0.5 град/час. Температурный режим выращивания фаз 123-Ln необходимо уточнять для каждого Ln. Это особенно важно для последних в ряду PЗЭ, учитывая известный факт сужения области кристаллизации фазы 123-Ln по мере уменьшения ионного радиуса Ln. Поэтому серией специальных экспериментов была определена температура начала образования кристаллов 123-Tm. Для состава, содержащего 10.4 мас. % 123-Tm, она составляет 925°C [7]. Декантацию в Tm-системе проводили при 890°C.

Средние размеры кристаллов, выращенных в оптимальных условиях: 6×6×0.5 мм. Воспроизводимость экспериментов и выход кристаллов достаточно высокие. Химический и микронзондовый анализы показали, что соотношение катионов Ln:Ba:Cu в пределах ошибки определения отвечает соотношению 1:2:3. Содержание примеси Al, поступающего в расплав вследствие взаимодействия с тиглем, в кристаллах 123-Tm не превышает 0.2 мас. %; гольмиевые соединения, кристаллизующиеся при более высокой температуре, содержат до 0.7 мас. % алюминия. По рентгеновским порошковым данным кристаллы 123-Tm as grown являются ромбическими (параметры элементарной ячейки  $a = 3.829$ ,  $b = 3.877$ ,  $c = 11.699$  Å, пространственная группа P/mmm), а кристаллы 123-Но — тетрагональными ( $a = 3.868$ ,  $c = 11.765$  Å, пространственная группа P/4mmm). Кристалломорфологическое изучение проведено с помощью оптической микроскопии (микроскоп NU-2E) и сканирующей электронной микроскопии (микроскоп JSM-35).

### Морфологический анализ индивидов и сростков

Параметрам квазиравновесного роста отвечают кристаллы, образованные плоскими гранями типа F [11]. Отклонение от равновесия в сторону больших пересыщений может

изначально привести к появлению в огранке индивидов граней типа К или S. Дальнейшее повышение пересыщения способствует скелетному росту. Он наиболее вероятен на ранних стадиях образования индивидов.

Согласно теоретическому анализу кристалломорфологии индивидов системы 123-У [12] для тетрагональной фазы формами F являются грани базопинакоида {001} и серия тетрагональных бипирамид {101}, {103}, {112}, {114} (из которых {101} предпочтительна). Следовательно, в условиях, приближающихся к равновесным, должны кристаллизоваться пластинчатые кристаллы, ограненные формами {001}, {011}. Грани тетрагональной призмы {100} классифицируются как формы S. Так как грани S и К растут значительно быстрее, чем F, они не должны присутствовать в огранке квазиравновесных кристаллов. Однако опубликованный экспериментальный материал свидетельствует, что в огранке фаз 123-Ln доминируют формы {001} и {100}. Скорость роста кристалла в направлении оси [001] наиболее низкая — грань (001) является габитусной, и большинство индивидов имеет пластинчатый облик. Рост многогранных объемных кристаллов 123-У связывают с влиянием вязкости среды, с адсорбцией растворителя на отдельных гранях кристалла влиянием примесей [13—15] и др. В совокупности все это без сомнения сказывается на росте кристаллов, однако самым решающим фактором, по мнению ряда авторов [16], является величина критического пересыщения. В связи с этим логично проанализировать эволюцию типов граничных форм как зародышей, так и кристаллов, выращенных в известном режиме охлаждения, и на основании этого анализа оценить степень относительного пересыщения в системе Ln-Ba-Cu-O.

**Гольмиевая система.** Кристаллы, выращенные в Но-системе, преимущественно представлены одиночными пластинками, среди которых преобладают индивиды тонкопластинчатые и средней толщины ( $> 0.3$  мм). Габитусными являются грани базопинакоида {001} и тетрагональной призмы



а)



б)



в)

**Рис. 1.** Примеры разных типов микроморфологии граней  $\{001\}$  пластинчатых кристаллов 123-Lp: *а* — винтовая спираль, *б* — пирамида квадратного сечения, *в* — округлые бугорки роста.

$\{100\}$ . Микроморфология габитусных граней  $\{001\}$  достаточно разнообразна, наиболее обычны следующие сочетания:

1. Обе грани базопинакоида имеют зеркально-гладкие поверхности. Иногда рельеф оттенен примесями других фаз или продуктами раскристаллизации флюса.

2. Одна грань зеркально-гладкая, на другой присутствует винтовая спираль — круговая или квадратная; иногда слои роста одной спирали покрывают всю плоскость грани базопинакоида, реже этих спиралей две или три (рис. 1, *а*).

5. На поверхности одной из граней  $\{001\}$  видна одиночная спираль квадратного сечения (рис. 1, *б*), тогда как противо-

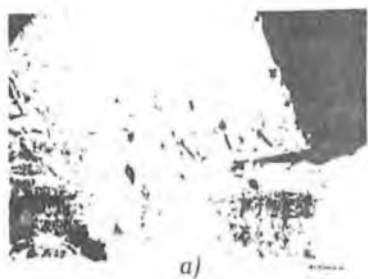
положная грань (001) имеет грубый рельеф и состоит из многочисленных округлых бугорков (рис. 1, в).

Микроморфология граней тетрагональной призмы также достаточно разнообразна. В тонкопластинчатых индивидах грани {100} обычно ровные. Но в толстотаблитчатых кристаллах их рельеф существенно усложняется. Для целей нашего анализа особенно информативны объемные индивиды. К таким мы будем относить кристаллы с толщиной не менее 0.3 мм.

Привлекают внимание кристаллы с углублениями (“надпилами”), подчеркивающими существование в индивидах тонких пакетов, параллельных (001). Нередко эта “субслоистая” структура на последнем этапе формирования кристалла частично перекрывается тонкой пленкой. Вследствие этого “залеченный” участок грани {100} выглядит блестящим и гладким (рис. 2, а, б). По всей видимости, пленка, в отличие от нижележащих слоев достаточно однородна.

Обычны для Но-системы и объемные индивиды (и их агрегаты) с гранями базопинакоида, нависающими в виде “крыши” над гранями тетрагональной призмы. Наиболее характерные представители этого типа заслуживают отдельного описания (рис. 2, в—е). Морфологические особенности кристалла (рис. 2, в) дают наглядное представление об относительных скоростях роста всех его элементов. Грани {100} неровные, со сложным рельефом, имеют в сечении форму “корыта”. На заключительном этапе их формирования вместо одной ровной плоскости (100) происходит образование комплекса плоскостей малой площади, имеющих сложные индексы. Основными интенсивно растущими элементами кристалла на данном этапе являются грани базопинакоида {001} и ребра призматического пояса [010]. Дальнейшее разрастание индивида происходит за счет реберных форм [101], а завершает его формирование вершинный рост.

Кристалл (рис. 2, г) иллюстрирует достаточно распространенное в системе 123-Ln явление — образование на позднем этапе кристаллизации тонких пластин {001}, навис-



a)



б)

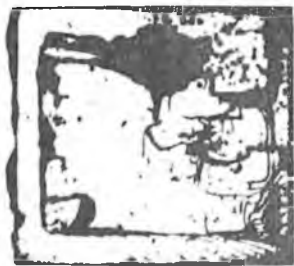


в)



г)

Рис. 2. Объемные кристаллы 125-Но: а, б — “субслоистое” строение (объяснения в тексте), в — переход от плоскостных форм к вершинным и реберным, г — разрастание реберных форм при остановке роста грани призмы (антискелетный рост), д, е — “футлярный” кристалл, грани  $\{001\}$  и  $\{00\bar{1}\}$ .



г)



д)

сающих над остановившимися в росте гранями  $\{100\}$  и является ярким примером антискелетного роста.

Индивид (рис. 2, *д*, *е*) демонстрирует обрастание кристалла с нависающими гранями  $\{001\}$  той же фазой более поздней генерации. Вторая генерация является “футлярным кристаллом” малой толщины и полной огранки ( $\{100\} + \{001\}$ ). В качестве генерирующих точек выступают вершины. Рост осуществлялся послойно в плоскости  $(001)$ . Картина обрастания весьма наглядна на базальной плоскости  $(001)$  (рис. 2, *д*).

**Туллиевая система.**  $Tm$ -система демонстрирует большее разнообразие типов индивидов и сростков, чем  $Ho$ -система. Здесь встречаются маленькие пластинки, короткопризматические и толстотаблитчатые кристаллы, крупные одиночные пластины, отмечаются также и футлярные кристаллы. Достаточно обычны сростки индивидов под произвольными углами и закономерные сростки (плоскопараллельные и вершинные цепочки). Характерной особенностью  $Tm$ -системы является наличие наряду с пластинчатыми индивидами значительного количества объемных кристаллов, близких по облику к изометричным (рис. 3, *а*). В их огранке помимо типичных для  $123-Ln$  граней  $\{100\}$  и  $\{001\}$  нередко присутствуют грани тетрагональной бипирамиды. Количество этих граней, как правило, 2 или 4, а не 8, т. е. реальная симметрия кристаллов понижается вследствие потери горизонтальной плоскости. Индивиды полной огранки редки. Одиночные кристаллы часто блочны. В случае плоскопараллельных сростков этот процесс завершается образованием изогнутых и расщепленных кристаллов (рис. 3, *б*). Микроморфология базисных граней  $\{001\}$  пластинчатых  $Tm$ -индивидов нередко близка к таковой, отмеченной для  $Ho$ -аналогов. Однако есть и индивидуальные особенности. В основании многих пластин и закономерных сростков располагаются скелетные формы двух типов: чаще это плоскопараллельные вершинные сростки (рис. 4, *а*), реже — ветвистые скелетные формы (рис. 4, *б*).

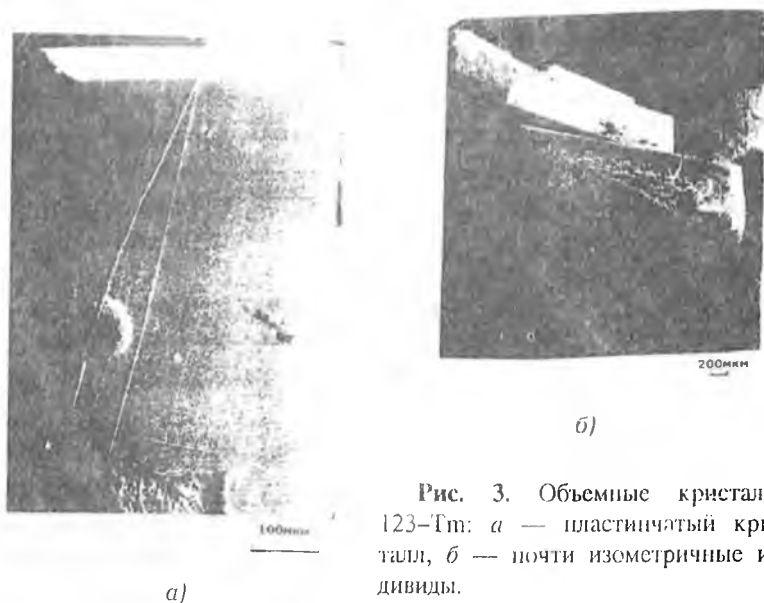


Рис. 3. Объемные кристаллы 123-Tm: *а* — пластинчатый кристалл, *б* — почти изометричные индивиды.

Рост граней базопинакоида Tm-кристаллов осуществляется по послойному механизму, генерирующими точками обычно являются вершины. Грани тетрагональной призмы  $\{100\}$  тонкопластинчатых кристаллов, как правило, бывают гладкими, реже слабо шероховатыми.

Микроморфология граней  $\{100\}$  объемных индивидов более сложная: чаще всего это гладкие поверхности с редкими крупными каплями флюса, для некоторых кристаллов характерно присутствие горизонтальной полосы ("шва") (рис. 5, *а*), происхождение которой в литературе [17] объясняют особенностями послойного роста от параллельных ребер. Иногда грани призматического пояса теряют сплошность и выглядят как "слоеный пирог" (рис. 5, *б*). Приреберные зоны, напротив, практически всегда имеют ровную поверхность и совместно с углублениями в центральной части граней  $\{100\}$  образуют структуры типа "hopper-like", как с плоским, так и грубым рельефом дна (рис. 5, *в*).



**Рис. 4.** Скелетные формы ранней стадии кристаллизации 123-Tm: *a* — плоскопараллельный вершинный сросток, *б* — объемный ветвистый дендрит.



*a)*



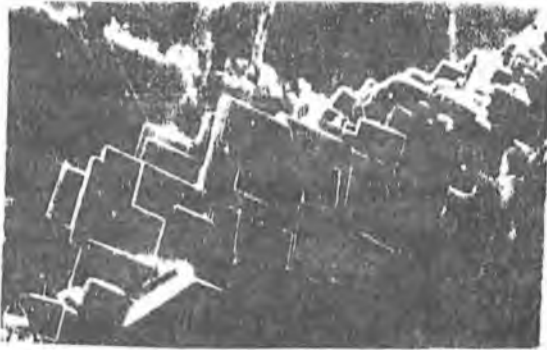
*б)*



*в)*

**Рис. 5.** Микроморфология граней  $\{100\}$  объемных индивидов 123-Tm: *a* — «шов» на гладкой поверхности, *б* — структура типа «слоеный пирог», *в* — структура типа «horper-like».

Объемные индивиды различной толщины нередко объединяются в сростки типа вершинных цепочек (рис. 6, *a*), имеющих сложное строение. В основании большинства из них располагаются мелкие плоскопараллельные скелетные кристаллы. Далее на этой подложке развиваются крупные пластинчатые индивиды. В отдельных случаях отмечены



a)



б)



в)

Рис. 6. Формы сростков объемных индивидов 123-Tm: вершинные цепочки (а), скелетный кристалл, грани {001} (б) и {001} (в).

объемные ветвистые скелетные формы (ветви дендритов ограничены плоскостями  $(100)+(001)$  и  $(010)+(001)$  (рис. 6, б, в).

Как ни сложна бывает внутренняя анатомия толстопластинчатых и объемных индивидов, их внешние поверхности

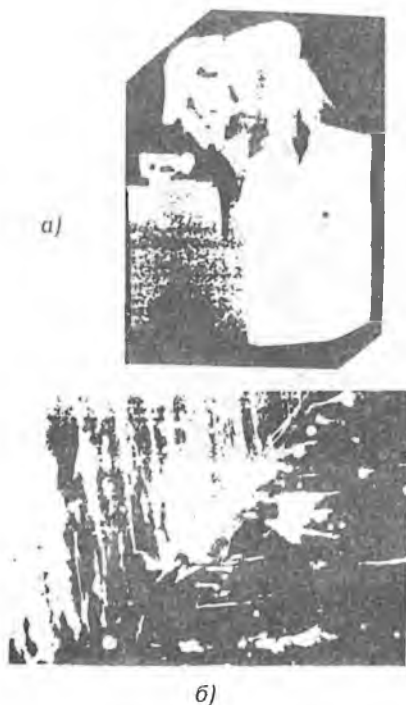


Рис. 7. Изменение облика кристаллов 123-Tm на завершающей стадии роста: *а* — индивид, подобный монокристаллу с полной огранкой, имеющий микроблочное внутреннее строение; *б* — плоскопараллельный дендрит.

никли на поверхности расплава в обстановке затрудненной подачи вещества к одной из базисных граней, и поэтому склонны рассматривать эту структуру как свидетельство резкой анизотропии питающей среды на заключительном этапе роста.

### Обсуждение результатов

На основании кристалломорфологического анализа более 100 индивидов и сростков кристаллов 123-Ln, полученных

чаще всего достаточно совершенны — в большинстве своем гладкие, реже с полигональными спиралями, присутствие которых более характерно для тонкопластинчатых кристаллов. Это обстоятельство заставляет рассматривать процесс оформления поверхности индивидов как самостоятельный ростовой этап, непосредственно завершающий фазу активного роста кристалла (рис. 7, *а*). Вместе с тем, для ряда объемных кристаллов на заключительном этапе, напротив, наблюдается усугубление исходной микроблочности вплоть до расщепления.

Отдельного описания заслуживают пластинчатые индивиды, в которых одна из плоскостей  $\{001\}$  достаточно гладкая, тогда как вторая представляет собой дендрит с тончайшими плоскими ветвями (рис. 7, *б*). Мы предполагаем, что эти образования воз-

в условиях спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве, могут быть сделаны следующие выводы.

Образование объемных кристаллов происходило, по всей вероятности, в три этапа (нуклеация, активный рост, оформление поверхности), каждый из которых нашел свое отражение в формировании специфических деталей облика индивидов. Стадиям роста с определенной долей условности могут быть поставлены в соответствие различные этапы охлаждения ростовой системы.

Комплекс индивидуальных морфологических особенностей Но и Тm кристаллов позволяет сделать заключение об их формировании в условиях с различной степенью пересыщения. Так, в Но-системе преобладали двумерные зародыши. Для Тm-индивидов наряду с зародышами данного типа весьма характерны и скелетные формы различной морфологии и грубости рельефа, что свидетельствует о больших пересыщениях в момент начала массовой спонтанной кристаллизации 123-Тm, по сравнению с 123-Но. На последующем этапе рост кристаллов преимущественно осуществлялся путем послойного разрастания в направлении, перпендикулярном оси [001]. В ряде случаев слои роста (001) целиком перекрывают агрегат микроиндивидов, сформировавшихся на предыдущей стадии.

Наиболее отчетливо этот механизм роста проявляется на Но-кристаллах. Наличие "надпиллов", параллельных плоскости (001), на гранях призматического пояса, значительное количество объемных индивидов с нависающими гранями базопинакоида, а также полых кристаллов, составленных реберными формами (100)+(010) и плоскостями {001}, позволяет с большой долей вероятности предполагать, что для объемных Но кристаллов равновесной формой роста являются только грани базопинакоида, тогда как грани тетрагональной призмы следует рассматривать как плоскости торможения. Анатомия тонкопластинчатых Но-кристаллов невыразительна, поэтому ни подтвердить, ни опровергнуть данное заключение на их основании нельзя. Вместе с тем можно утверждать, что ни в одном из исследованных инди-

видов не были зафиксированы собственные пирамиды роста граней  $\{100\}$ .

В Tm-системе также образуется значительное количество пластинчатых кристаллов и реберных футлярных форм, для которых грани  $\{100\}$  следует признать гранями торможения. Однако наряду с ними происходит формирование относительно крупных закономерных вершинных сростков, наследующих ориентировку скелетных микроиндивидов, расположенных в основании. Преобладают толстотаблитчатые и короткопризматические кристаллы. Габитусные формы —  $\{001\}$  и  $\{100\}$ , второстепенные грани —  $\{011\}$ .

Анализ анатомии регенерированных Tm-кристаллов (рис. 7, а) позволяет предполагать, что для объемных индивидов тетрагональная призма  $\{100\}$  приобретает значение габитусной формы лишь на позднем этапе роста индивидов, вследствие процесса их переогранки. В этом конкретном случае грани  $\{100\}$  могут быть классифицированы как формы роста, не предполагающие явлений нуклеации, а растущие посредством прямого поглощения элементарных блоков (так называемые шероховатые грани).

Появление в огранке Tm-кристаллов шероховатых граней  $\{100\}$  наряду с плоскими F-гранями  $\{001\}$  и  $\{101\}$  также является следствием их формирования при относительно больших пересыщениях.

Рассмотренные кристаллы 123-Tm просоставляют собой параморфозы ромбического 123-Tm с сохранением исходной тетрагональной симметрии индивидов. При этом различия микроморфологии граней  $\{101\}$  позволяют сделать заключение об отсутствии в большинстве реальных кристаллов горизонтальной плоскости симметрии.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 96-02-19249а, 96-02-19227) и Научного совета по ВТСП (проект № 96-108).

### *Список литературы*

1. Козеева Л. П., Юданова Л. И., Лавров А. Н. // ЖНХ. 1996. Т. 41. № 9. С. 1411—1415.

2. Sun B. N., Schmid H. // J. Cryst. Growth. 1990. V. 100. P. 297—302.
3. Асхабов А. М., Марковский Г. У., Богданов Г. Е. // Неорг. матер. 1994. Т. 30. № 2. С. 285—286
4. Иванова Т. И., Франк-Каменецкая О. В., Мошкин С. В., Власов М. Ю. // ЖСХ. 1994. Т. 35. № 5. С. 15—22.
5. Наумов С. В. Выращивание и исследование физико-химических свойств монокристаллов  $YBa_2Cu_3O_x$ . Автореф дисс., Екатеринбург. 1995. 23 с.
6. Lavrov A. N., Kozeeva L. P. // Phys. Lett. A. 1994. V. 194. P. 215—222.
7. Lavrov A. N., Kozeeva L. P. // Physica C. 1995. V. 248. P. 365—381.
8. Григорьева Д. Б., Жабин А. Г. Онтогенез минералов (индивиды). М.: Наука, 1975. 339 с.
9. Козеева Л. П., Иванникова Н. В., Павлюк А. А. Выращивание кристаллов ВТСП. Новосибирск. 1988. 12 с. (Препринт).
10. Козеева Л. П., Павлюк А. А., Юданова Л. И. Сборник "Оксидные соединения редкоземельных элементов: синтез, структура, свойства". Улан-Удэ. 1993. С. 106—114.
11. Хартман П. Зависимость морфологии кристалла от кристаллической структуры. В кн.: Рост кристаллов. М.: Наука. 1967. С. 8—24.
12. Sun B. N., Hartman P., Foensdregregt C., Schmid H. // J. Cryst. Growth. 1990. V. 100. P. 605—614.
13. Siegrist T., Schnemeyer L. F., Waszczak J. V. et. al. // Phys. Rev. B. 1987. V. 36. P. 8965.
14. Scheel H. I. // J. Less-Com. Met. 1989. V. 151. P. 199.
15. Wang Y. et al. // J. Cryst. Gr. 1991. V. 106. P. 483—486.
16. Yamada Y., Nakamura M., Shiohara Y., Tanaka S. // J. Cryst. Gr. 1995. V. 148. P. 241—247.
17. Scheel H. J., Niederman Ph. // J. Cryst. Growth. 1989. V. 94. P. 281

# О ВОЗМОЖНОСТЯХ ПОЛУЧЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ СИНТЕТИЧЕСКОГО ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО АЛМАЗА ПРИБОРНОГО КАЧЕСТВА

В. А. Крячков, С. Е. Хряпенок

В настоящее время одним из реализованных многочисленных оптимистических прогнозов по применению в электронике монокристаллов синтетического полупроводникового алмаза (СПА), выращенного методом спонтанной кристаллизации, является применение их в качестве термосенсоров в датчиках различного назначения. Используя алмазные термосенсоры в качестве чувствительных элементов, созданы разнообразные тепловые датчики контроля параметров внешней среды [1]. Применение СПА в этих датчиках опирается на присущие алмазу свойства, недостижимые на других полупроводниковых материалах (высокая рабочая температура, наивысшая теплопроводность и низкая теплоемкость), что позволяет создавать разнообразные датчики контроля параметров внешней среды с быстродействием и рабочими температурами, существенно превышающими ближайшие аналогии. Кроме того, конструкция алмазных терморезисторов отличается весьма малыми массогабаритами и предусматривает возможность эксплуатации приборов в агрессивных средах без применения защитных чехлов. Коррозионная стойкость алмазных терморезисторов соответствует стойкости платины в соответствующих средах. Все это позволяет говорить о возможности создания на базе алмазных терморезисторов (термосенсоров для применения в тепловых датчиках) нового поколения приборов контроля параметров внешней среды, в которых испытывают постоянную потребность нефтегазовая, химическая, автомобильная, космическая и другие отрасли промышленности, имеющие дело с агрессивными технологическими процессами и управлением сложными аппаратами в этих средах.

Промышленная метрология для вышеназванных условий предъявляет высокие требования к величине допуска и стабильности в процессе эксплуатации электрического сопротивления алмазных термосенсоров, предназначенных для применения в качестве чувствительных элементов различных датчиков параметров состояния внешней среды. Вследствие этого стабильность тепловой характеристики (ТХ) — зависимости сопротивления от температуры — является важнейшим фактором, обеспечивающим область применения и надежность датчика. Как показал опыт применения первых алмазных термосенсоров, удовлетворить эти требования метрологии весьма трудно.

Одной из основных причин нестабильности ТХ является наличие прыжковой проводимости, проявляющейся при температурах менее 100—150°C, вследствие трудноустраняемой компенсации  $p$ -типа проводимости в кристаллах СПА, легированных бором, присутствующей в них фоновой примесью донорного глубокого центра азота [2]. Поэтому технологические условия синтеза, уровни легирования бором и степень геттерирования в процессе роста примеси азота подбирались экспериментальным путем такими, чтобы обеспечить степень компенсации, существенно меньшую единицы. Сопротивление кристаллов при комнатной температуре выдерживалось в интервале 1000—10 000 Ом, что определялось требованиями вторичных цепей обработки информации, используемых в типовых схемах датчиков. Однако при сопротивлении кристаллов в указанном интервале обеспечить допуск на сопротивление менее 5% и сохранить его после многократного термоциклирования в рабочем диапазоне температур 20—500°C было возможно лишь в результате тщательного отбора кристаллов, что сопровождалось крайне низким процентом выхода годных и свидетельствовало скорее о случайном, чем закономерном характере получения прецизионных алмазных термосенсоров [1].

В данной работе проведены теоретические оценки, позволяющие уточнить требования к условиям легирования и

компенсации кристаллов алмаза в процессе роста [2], а в конечном счете — к составу шихты по бору и геттерирующей азот примеси (титан, карбид титана), обеспечивающие получение кристаллов СПА с низким допуском на сопротивление в рабочем интервале температур, высокими стабильностью ТХ и надежностью приборов.

Анализ электропроводности кристаллов РПА в интервале температур 20—500°C проводился исходя из следующих предпосылок [4].

В общем случае электропроводность  $\sigma$  кристалла алмаза представляет сумму следующих составляющих:

$$\sigma = \sigma_1^{e_1/kT} + \sigma_2^{e_2/kT} + \sigma_3^{e_3/kT} + \sigma_4, \quad (1)$$

где  $\sigma_1$  — проводимость за счет термической генерации дырок в валентную зону с акцепторных уровней;  $\sigma_2$  — примесная проводимость, проявляющаяся при значительной концентрации примеси и слабой компенсации;  $\sigma_3$  — прыжковая проводимость, связанная с разбросом энергетических уровней примеси;  $\sigma_4$  — проводимость за счет токов утечки по поверхности кристалла.

Влияние последней проводимости на нестабильность характеристик прибора удается практически свести к нулю путем герметизации рабочего кристалла в тонкую диэлектрическую алмазную оболочку, подобную по конструкции широко используемым в микроэлектронике пластмассовым корпусам. Что касается второй проводимости (по  $D^+$ -состояниям), в настоящее время отсутствуют данные по ней в кристаллах алмаза. К тому же энергия активации  $e_2$  отличается от энергии активации примесной проводимости  $e_1$  примерно на 10 %, а область существования  $\sigma_2$  ограничена весьма узким интервалом температур между примесной и прыжковой проводимостью. Вследствие этого в качестве главной причины нестабильности проводимости алмаза в данной работе рассматривается прыжковая проводимость, существенным образом зависящая от степени компенсации

основной примеси, а, следовательно, от содержания в кристаллах специально вводимой легирующей примеси бора и трудно регулируемой и устранимой фоновой примеси азота.

Сопротивление кристалла  $R$  и удельное сопротивление  $\rho$  рассчитывались с учетом температурных зависимостей подвижности и концентрации дырок для случая компенсированной проводимости [1—3]. Для алмаза при  $T > 400$  К рассеивание носителей определяется оптическими фотонами, и дрейфовая подвижность дырок зависит от температуры как:

$$\mu_p = \mu_0 \cdot \left( \frac{T}{300} \right)^{-2.8}, \quad (2)$$

$\mu_0$  — подвижность дырок при комнатной температуре.

Равновесная концентрация свободных дырок в кристалле определялась для двухуровневой модели в области компенсированной проводимости по формуле:

$$p \approx \frac{1}{2} N_v \cdot \frac{N_a - N_d}{N_d} \cdot \exp(-E_a/kT), \quad (3)$$

где  $N_v$  — эффективная плотность состояний у потолка валентной зоны алмаза с учетом эффективной массы дырок  $m_{pe} = 1.24 \cdot m_0$  принималась равной  $3.5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ;  $K = N_d/N_a$  — степень компенсации, равная отношению концентрации донорных и акцепторных центров;  $E_a = \varepsilon_1$  — энергия активации примеси бора, составляющая 0.35 эВ при весьма слабой степени легирования. Эта энергия не постоянна, а уменьшается с ростом уровня легирования бором из-за кулоновского взаимодействия свободных носителей заряда с ионами примеси и описывается следующим эмпирическим соотношением:

$$E_a = 0.37 - 4 \cdot 10^{-8.3} \sqrt{N_a}, \quad (4)$$

$N_a$  — концентрация примеси бора в кристалле в  $\text{см}^{-3}$ ;  $E_a$  — энергия в эВ.

Зависимость сопротивления кристаллов алмаза от размера и формы учитывалась введением геометрического

фактора  $\Phi$ , величина которого для куба с размером грани  $a$  равна  $\Phi = a/a^2 = 1/a$ .

На основании приведенных соотношений сопротивление кристалла алмаза выражается формулой:

$$R = \frac{\Phi}{e \cdot \mu_p \cdot \rho_0} = \frac{2 \cdot \Phi}{e \cdot \mu_0 \cdot \left(\frac{T}{300}\right)^{-2.8} \cdot \left(\frac{1-K}{K}\right) \cdot \exp(-E_a/kT)}, \quad (5)$$

где  $e$  — заряд электрона;  $k$  — постоянная Больцмана.

Указанную зависимость можно переписать в аррениусовых координатах в виде:

$$\lg(R \cdot (T/300)^{-1.3}) = \lg(0.07) + \lg(K/(1-K)) + 5 \cdot E_a(1000/T) \quad (6)$$

Эта зависимость в координатах  $\lg[R \cdot (T/300)^{-1.3}] - 1000/T$  имеет вид прямой и позволяет экспериментально определить энергию активации и степень компенсации в отдельных кристаллах СПА, по которым в данной работе сопоставлялись теоретические и экспериментальные результаты.

В качестве критерия стабильности электропроводности, а следовательно, сопротивления кристалла, определяемого по формуле (5), принималось требование подавления прыжковой проводимости. Это возможно обеспечить существенным превышением среднего расстояния между атомами примеси величины дебаевского радиуса экранирования  $L_D$ , то есть отсутствием перекрытия силовых функций атомов примеси [3]. В отличие от ранее выполненных оценок, в настоящей работе величина  $L_D$  определяется с учетом присутствия в кристаллах компенсирующей примеси с концентрацией  $N_d$ , а именно:

$$L_D^2 = \frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot kT}{e^2 \cdot N_d \cdot (1-K)}, \quad (7)$$

где  $\varepsilon$  — диэлектрическая проницаемость алмаза. Перекрытие силовых функции атомов примеси отсутствует при выполнении условия:

$$\frac{1}{\sqrt[3]{N_a}} \gg L_3. \quad (8)$$

Соотношения (4) и (5) использовались для построения зависимости сопротивления кристалла от степени компенсации при различных концентрациях легирующей примеси бора, что, согласно (4), эквивалентно различным энергиям активации акцепторной примеси, а соотношение (8) позволяло на графиках этих зависимостей выделить область отсутствия прыжковой проводимости, где ожидалось появление кристаллов со стабильными характеристиками.

На рисунке приведены зависимости, полученные с помощью решения указанных уравнений. Неравенство 8 определяет область стабильных и нестабильных приборов (зоны I и II). По графику для каждого значения номинального сопротивления можно выбрать область легирования, где следует вести технологический процесс синтеза, чтоб получать стабильные по сопротивлению кристаллы СПА. В подтверждение положенных в основу данной работы предпосылок приведены данные по двум парам термосенсоров примерно одного номинального сопротивления (при 24°C, R<sub>24</sub>) — 1, 2 и 3, 4, существенно отличающимися стабильностью ТХ, обусловленной различной степенью легирования.

Анализ вышеприведенных соотношений и графиков рисунка позволил установить, что сопротивление кристаллов при данной концентрации примеси бора очень слабо зависит от степени компенсации в интервале ее значений от 0.2 до 0.8. Для получения стабильных кристаллов при реальных технологических возможностях легирования бором и подавления вхождения в решетку алмаза парамагнитного азота путем геттерирования, графики позволяют выбрать подходящие условия легирования бором и величину номинального сопротивления кристаллов. Следует отметить, что при определенных требованиях к величине сопротивления нет необходимости в крайне 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 пара-

$$Na(R, k)$$

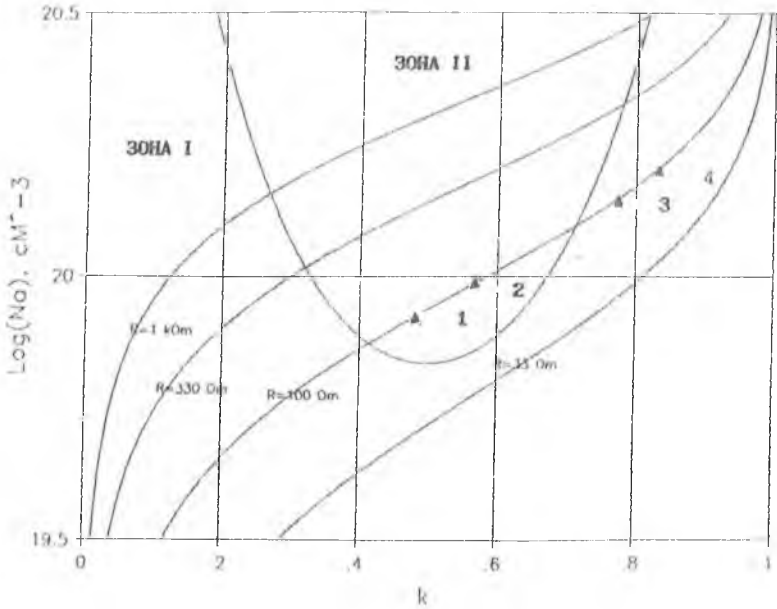


Рис. Зависимость стабильности алмазных термосенсоров от их сопротивления и технологических параметров синтеза. Зоны I и II — области стабильных и нестабильных приборов; 1 — прибор нестабильный,  $R_{24} = 102 \text{ Ом}$ ; 2 — прибор нестабильный,  $R_{24} = 100 \text{ Ом}$ ; 3 — прибор стабильный,  $R_{24} = 101 \text{ Ом}$ ; 4 — прибор стабильный,  $R_{24} = 98 \text{ Ом}$ .

магнитным азотом около 0.7 имели допуск на сопротивление в рабочем интервале температур менее 1 %.

Испытания термосенсоров на кристаллах СПА, синтезированных в соответствии с требованиями рисунка, показали их высокую стабильность при длительных тепловых и электрических нагрузках, характерных для тяжелых условий эксплуатации, а полученные фактические значения допуска на сопротивления алмазных термосенсоров удовле-

творяют метрологическим требованиям для подавляющего большинства тепловых датчиков широкого применения.

В результате проведения данной работы стало возможным создать несколько типов прецизионных электронных датчиков, предназначенных для тяжелых условий эксплуатации. Кристаллы СИА  $p$ -типа проводимости с учетом влияния ограничений рисунка по своему качеству удовлетворяют требованиям к материалу, предназначенному для создания на их основе приборов типа терморезистор.

### *Список литературы*

1. *Крячков В. А., Детчуев Ю. А., Лаптев В. А. и др.* Алмаз в электронной технике. Чувствительные элементы сенсоелектроники на основе синтетического алмаза. М.: Наука, Энергоатомиздат. 1990. С. 74—91.
2. *Хаджи В. Е., Цигобер Л. И., Штеренлихт Л. Н. и др.* Синтез минералов. Том 1. М.: Недра, 1987. С. 134—188.
3. *Бонч-Бруевич В. Л., Калашников С. Г.* Физика полупроводников. М.: Наука. 1972. 521 с.
4. *Шкловский В. И., Эфрос А. Л.* Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука, 1979. 416 с.

# ПОЛУЧЕНИЕ КРУПНЫХ КРИСТАЛЛОВ В ПРОЦЕССЕ РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ В СПЛАВАХ ТИПА Х30К15М3Т

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

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. Однако создание кристаллической текстуры путем выращивания монокристаллов из расплава или путем направленной кристаллизации не дает положительных результатов, т. к. интенсивное развитие в них  $\alpha \rightleftharpoons \alpha + \delta$  превращения разрушает кристаллическую текстуру, возникшую при литье. Другим способом получения кристаллической текстуры является вторичная рекристаллизация. Учитывая, что вторичная рекристаллизация совершается при соблюдении, по крайней мере, двух условий [1]: стабилизации матрицы при температурах ниже  $T_{вт.р}$  — и наличия у отдельных зерен более высокой скорости роста, чем у остальных выше  $T_{вт.р}$  — в ходе работы были: 1) рассмотрены различные условия создания фазового наклепа с помощью  $\alpha \rightleftharpoons \alpha + \delta$  превращения и исследована возможность использования его в качестве движущей силы при рекристаллизации; 2) исследованы различные варианты стабилизации матрицы.

Исследования осуществляли на сплаве Fe-15 % Co-30 % Cr-3 % Mo-0.5Ti, выплавленном в индукционной печи в атмосфере аргона в основном тигле из шихтовых материалов: кобальт — К1, хром — Х00, молибден — спеченый, титан — ВТ-1, железо — карбонильное. Вес плавки составлял 5 кг. Полученный в результате выплавки сплав подвергали горячей и холодной прокатке на полосы толщиной 2 мм, из которых готовили образцы для термической обработки шириной 10 мм и длиной 40 мм. Термическую обработку проводили в муфельных печах, температуру в которых поддерживали и контролировали с помощью приборов ВРТ,

КСП-4 и термопары ТПП-1 с точностью  $\pm 2^\circ\text{C}$ . Микроструктуру образцов изучали на микроскопе ММР-4 при увеличении до  $800\times$ . Рентгеновские исследования осуществляли на установке ПУР 5/50 и камере РКВ в хромовом излучении на образцах в виде игл диаметром 0,5 мм. Травление шлифов и утонение рентгеновских объектов проводили в электролите, состоящем из 880 мл  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $d = 1.7$ ) и 120 г  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Объемную долю  $\delta$ -фазы определяли по намагниченности насыщения —  $100(J_{S1} - J_{S2})/J_{S1}$ , где  $J_{S1}$  и  $J_{S2}$ , соответственно, намагниченность насыщения образцов, находящихся в двухфазном  $\alpha + \delta$  и однофазном  $\alpha$ -состоянии. Магнитный анализ проводили на гистерезисографе УИФИ-400/5-003.

Исследование микроструктуры, физических свойств и фазового состава сплава после закалки его на однофазный  $\alpha$ -твердый раствор от  $1200^\circ\text{C}$  и отжига в течение 1 часа в области  $1200\text{—}650^\circ\text{C}$  показало, что  $\alpha \rightleftharpoons \alpha + \delta$  превращение развивается в нем в интервале температур  $1050\text{—}750^\circ\text{C}$ . Появление  $\alpha$ -фазы в структуре сопровождается снижением намагниченности насыщения сплава, увеличением твердости (табл. 1) и существенным фазовым наклепом  $\alpha$ -фазы, о чем свидетельствует уширение линии (211) от  $\alpha$ -фазы на рентгенограммах (рис. 1). Из табл. 1 следует, что при температурах отжига  $1050\text{—}1000^\circ\text{C}$  выделяется около 8—12 %  $\delta$ -фазы (здесь и далее указана объемная доля). Она образуется, как правило, по границам зерен и после выдержки в течение 1 часа имеет вид достаточно крупных частиц. При

**Таблица 1**

Намагниченность насыщения ( $\mu_0 I_s$ ), количество  $\delta$ -фазы и твердость (HRC) сплава в зависимости от температуры отжига

T, °C	1100	1050	1000	900	800	750	700
$\mu_0 I_s$ , Tл	1.25	1.15	1.10	0.47	0.27	0.35	1.25
% $\delta$ -фазы	0	8	12	63	78	72	0
HRC	17	21.5	24.5	43	55.6	54.6	14.4

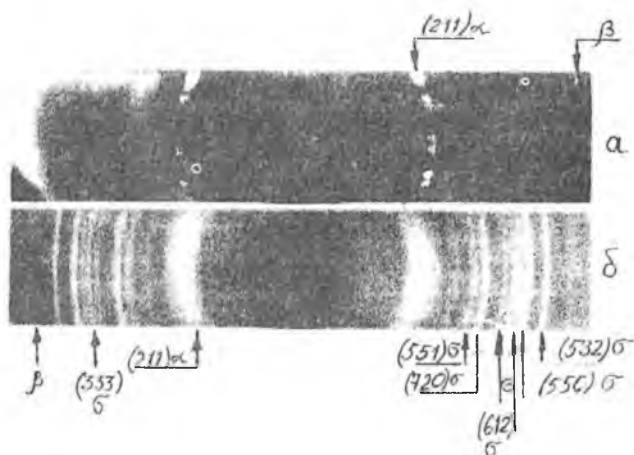


Рис. 1. Рентгенограммы вращения сплава после отжига в течение 1 часа в двухфазной  $\alpha + \delta$ -области (*a* — 1000°C, *б* — 800°C).

таком количестве, форме и расположении выделений  $\delta$ -фаза не создает в сплаве, судя по слабому размытию линий рентгенограммы (рис. 1, *a*), высоких внутренних напряжений и не приводит к сильному повышению твердости. С понижением температуры отжига количество  $\delta$ -фазы быстро увеличивается. Она интенсивно образуется как по границам зерен, так и внутри зерна, при этом частицы ее приобретают игольчатый вид, значительно возрастает их дисперсность. Наибольшее количество  $\delta$ -фазы (80 %) в результате  $\alpha \rightleftharpoons \alpha + \delta$  превращения образуется при температуре 800°C. Дальнейшее снижение температуры отжига до 750°C приводит к уменьшению количества  $\alpha$ -фазы в сплаве, однако дисперсность ее продолжает возрастать.

При температурах 1200—1100°C и 700—650°C после отжига в течение 1 часа структура сплава представляет собой однофазный  $\alpha$ -твердый раствор.

Для изучения влияния  $\alpha \rightleftharpoons \alpha \pm \delta$  превращения на структуру однофазного  $\alpha$ -твердого раствора образцы отжигали 20 минут при  $1200^\circ\text{C}$ , закаливали в воде и затем вновь выдерживали в течение 15—90 мин. при определенной температуре в интервале  $1000$ — $700^\circ\text{C}$  с последующим охлаждением на воздухе. Такая обработка позволила получить образцы с  $\alpha + \delta$ -структурой, содержащей от 15 до 80 %  $\alpha$ -фазы, и с различной морфологией ее выделений. Растворение  $\alpha$ -фазы проводили в области однофазного  $\alpha$ -твердого раствора при температуре  $1150^\circ\text{C}$ . Время выдержки при  $1150^\circ\text{C}$  составляло 1 час.

На рис. 2 представлена кривая зависимости величины зерна  $\alpha$ -твердого раствора после растворения  $\delta$ -фазы при  $1150^\circ\text{C}$  от температуры отжига сплава в течение 1 часа в двухфазной  $\alpha + \delta$ -области. Приведенная кривая напоминает классическую зависимость размера зерна после отжига от степени деформации для однофазного твердого раствора [1]. После отжига при  $950$ — $920^\circ\text{C}$ , когда в сплаве выделяется около 40—60 %  $\delta$ -фазы и частицы ее имеют сравнительно крупный размер и округлую форму, фазовый наклеп, по видимому, оказывается небольшим и рекристаллизация в области однофазного  $\alpha$ -раствора не развивается. Отжиг при  $900$ — $890^\circ\text{C}$  приводит к выделению в сплаве около 63—65 %  $\alpha$ -фазы и созданию в нем такой структуры, которая вызывает "критическую" степень фазового наклепа. После

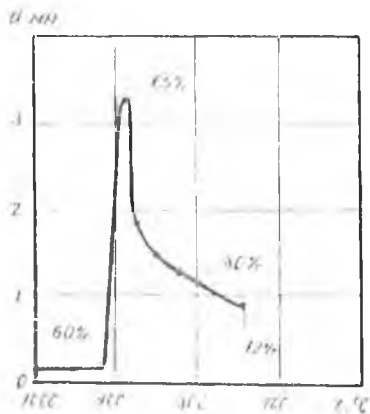


Рис. 2. Зависимость величины зерна однофазного  $\alpha$ -твердого раствора от температуры предварительного отжига в двухфазной  $\alpha + \delta$ -области (цифры у кривой указывают количество  $\delta$ -фазы, которая образовалась в процессе предварительного отжига).

растворения  $\delta$ -фазы в области однофазного  $\alpha$ -раствора у образцов, отожженных при  $890^\circ\text{C}$ , наблюдается сильное увеличение размера зерна. Понижение температуры отжига в двухфазной  $\alpha + \delta$ -области, вплоть до  $800^\circ\text{C}$ , приводит к дальнейшему увеличению количества  $\alpha$ -фазы, что сопровождается, судя по уширению линий рентгенограмм, дальнейшим увеличением фазового наклепа (рис. 1, а) и, как следствие, бурным развитием процесса рекристаллизации при  $1150^\circ\text{C}$ . Кривая зависимости величины зерна от температуры отжига в  $\alpha + \delta$ -области устремляется вниз. При отжиге образцов в районе  $750^\circ\text{C}$  количество  $\alpha$ -фазы в них уменьшается до 72 %. Однако, благодаря продолжающемуся увеличению дисперсности частиц  $\delta$ -фазы, фазовый наклеп, по-видимому, продолжает возрастать и после отжига в районе  $1150^\circ\text{C}$  размер зерна с повышением температуры отжига сплава в  $\alpha + \delta$ -области продолжает уменьшаться.

На рис. 3 приведена кривая зависимости величины зерна после растворения  $\delta$ -фазы при  $1150^\circ\text{C}$  от продолжительности отжига сплава при  $800^\circ\text{C}$ . Характер этой кривой также имеет некоторые черты, сходные с кривой зависимости величины зерна после отжига от степени деформации. При небольшой продолжительности отжига при  $800^\circ\text{C}$  (до 17 мин) зерно в ходе обработки при  $1150^\circ\text{C}$ , практически не растет. После отжига в течение 17,5 мин, когда в сплаве выделяется около 54 %  $\delta$ -фазы, после растворения  $\delta$ -фазы наблю-

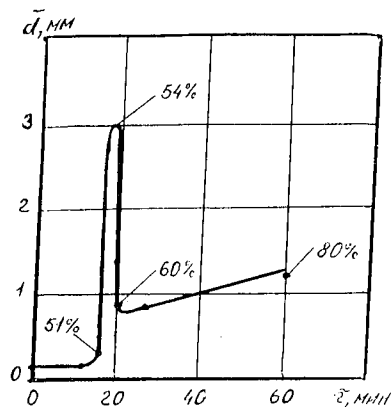


Рис. 3. Зависимость величины зерна однофазного  $\alpha$ -твердого раствора от продолжительности предварительного отжига в двухфазной  $\alpha + \delta$ -области (цифры у кривой указывают количество  $\delta$ -фазы, которая образовалась в процессе предварительного отжига).

даются более крупные зерна. При дальнейшем увеличении продолжительности отжига при  $800^{\circ}\text{C}$  и увеличении количества  $\delta$ -фазы в сплаве величина рекристаллизованного зерна резко уменьшается. Однако при увеличении продолжительности отжига более 20 мин размер зерна снова начинает увеличиваться. Увеличение размеров рекристаллизованного зерна в результате увеличения продолжительности отжига свыше 20 мин, по-видимому, связано с тем, что степень фазового наклепа, несмотря на увеличение количества  $\alpha$ -фазы, все же снижается из-за коалесценции ее частиц.

Обращает на себя внимание, что "критическая" степень фазового наклепа на рис. 2 и 3 достигается при различном количестве  $\delta$ -фазы (63 % и 54 %, соответственно). Последнее обстоятельство также подтверждает тот факт, что степень фазового наклепа, а следовательно, и величина зерна однофазного  $\alpha$ -твердого раствора, зависит не только от количества  $\alpha$ -фазы, выделившейся в двухфазной  $\alpha + \delta$ -области, но и от ее дисперсности, формы и характера распределения внутри зерна и по его границам.

Исследование механизма рекристаллизации при  $1150^{\circ}\text{C}$  после отжига в течение одного часа при  $900^{\circ}\text{C}$  (рис. 4, а) показывает, что этот механизм весьма близок к тому, который наблюдается после критической степени пластической деформации. Растворение  $\delta$ -фазы, исчезновение четких ее границ, происходит уже в первые 45 с (рис. 4, б). Одновременно, по-видимому, в результате перераспределения дефектов кристаллической решетки во всех кристаллитах идет формирование субструктуры. При дальнейшем увеличении продолжительности отжига происходит полное исчезновение  $\delta$ -фазы. Во всех зернах образуется четкая субструктура, развиваются процессы рекристаллизации, в ходе которых, по-видимому, начинают расти зерна с менее развитой субструктурой и меньшим количеством дефектов кристаллической решетки за счет зерен с более развитой субструктурой и большим количеством дефектов (рис. 4, в).



**Рис. 4.** Микроструктура сплава после обработок:  
*а* — 1200°C 20 мин, закалка в воде +900°C 1 час, 100<sup>х</sup>;  
*б* — то же +1150°C 45 с закалка в воде, 170<sup>х</sup>;  
*в* — то же +1150°C 9 мин, 170<sup>х</sup>.

По мере укрупнения зерен субструктура в них постепенно исчезает и после отжига около одного часа она уже не наблюдалась. Следовательно, в ходе отжига этих образцов растут старые зерна.

В высококоэрцитивных сплавах Fe-Co-Cr-Mo, как правило, содержится около 0.03—0.06 мас. % C и N<sub>2</sub>, которые при температурах ниже 1100°C образуют устойчивые соединения: CrN и Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>.

Для выяснения роли этих соединений при рекристаллизации, которая начинает развиваться после относительно небольшого фазового наклепа и идет путем роста старых зерен, было изучено влияние температуры отжига в однофазной α-области после двух обработок:

- 1) 1200°C, 20 мин + 1075°C, 25 мин, закалка в воду + 900°C, 1 ч, охлаждение на воздухе;
- 2) 1200°C, 20 мин, закалка в воду + 900°C, 1 ч, охлаждение на воздухе.

В ходе первой обработки, перед выделением δ-фазы, создающей фазовый наклеп, предполагалось выделить при 1075°C по границам зерна фазы внедрения. После обработки: 1200°C, 20 мин + 1075°C, 25 мин, закалка в воду — на рентгенограммах вращения появляются слабые отражения от плоскостей (422), (511) и (620) карбида хрома Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>.

Вторая обработка специального этапа выделения фаз внедрения не предусматривала и они, если выделялись, то только вместе с  $\alpha$ -фазой. На рентгенограммах после обработки по второму варианту отражения от следов карбидов отсутствуют.

Результаты влияния температуры отжига в однофазной  $\alpha$ -области после двух этих обработок на величину зерна сплава представлены в табл. 2.

**Таблица 2**

Влияние предварительной обработки при 1075°C и температуры отжига сплава в течение 1 часа в однофазной  $\alpha$ -области на величину зерна

Температура отжига, °C	Величина зерна — d, мм	
	Вариант 1	Вариант 2
1100	0.19	одно зерно — 5.0
1150	одно зерно — 5.0	

**Примечание:** d = 0.20 мм — размер зерна после закалки от 1200°C, 20 мин.

Из табл. 2 следует, что после первого варианта обработки зерно начинает расти только в результате отжига при 1150°C, а после второго уже при 1100°C. Полученные результаты указывают на то, что выделившиеся в ходе первой обработки по границам зерен при 1075°C фазы внедрения, при отжиге 1100°C не растворяются и сдерживают рост зерна. С повышением температуры отжига до 1150°C фазы внедрения исчезают и зерно быстро растёт. После второго варианта обработки, фазы внедрения, если и образовались в ходе выделения  $\delta$ -фазы, то их величина и место расположения, по-видимому, не оказывают существенного влияния на торможение границ уже во время отжига при 1100°C.

Таким образом, превращение  $\alpha \rightarrow \alpha + \delta$  вызывает различную степень фазового наклепа, величина которого зависит от количества и морфологии выделений  $\delta$ -фазы. Наибольшая величина зерна в результате рекристаллизации

однофазного  $\alpha$ -раствора, испытавшего фазовый наклеп, наблюдается после критической степени фазового наклепа, вызванного наличием 57—65 %  $\delta$ -фазы, после которого процесс рекристаллизации осуществляется путем роста менее наклепанных старых зерен за счет более наклепанных. Фазы внедрения, в частности  $\text{Cr}_2\text{C}_6$ , выделенные в области однофазного  $\alpha$ -твердого раствора, при реализации такого механизма до своего растворения сдерживают движение границ зерен и тормозят рекристаллизацию.

### *Список литературы*

1. Горелик С. С. Рекристаллизация металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1978. 568 с.

# SILICA TRANSFER AND $\beta$ -QUARTZ GROWTH FROM SUPERCRITICAL AQUEOUS FLUIDS

V. S. Balitsky, L. V. Balitskaya, T. M. Bublikova,  
A. G. Kalinichev, E. A. Mar'ina, H. Iwasaki, F. Iwasaki

Экспериментально изучены особенности переноса кремнезема и роста кристаллов кварца в области стабильности его высокотемпературной модификации при температурах от 600 до 900°C и давлениях от 0.2 до 5 кбар. Опыты проводили в условиях прямого температурного градиента ( $\Delta T$ ) в жаропрочных автоклавах, гидротермальных и газовых установках высокого давления. В качестве растворителей использовали чистую воду и водные растворы электролитов (NaOH, KOH, NaCl, NH<sub>4</sub>F, HF и др.), позволяющие варьировать pH от 1 до 12. Затравкой и шихтой служили монокристаллические кварцевые стержни одинакового размера прямоугольного сечения (ZY), вытянутые вдоль оси X. Это позволяло одновременно оценивать направление и интенсивность переноса кремнезема и кинетику растворения и роста различных граней кристаллов. Исследовали также возможности вхождения в  $\beta$ -кварц примесных 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 P-T-параметров совпадает с направлением прямого  $\Delta T$ . Однако в кислых фторидных растворах направление переноса кремнезема претерпевает инверсию при давлениях, близких 1 кбар. Устойчивыми у выращенных кристаллов являются грани  $\{10\bar{1}0\}$ ,  $\{10\bar{1}1\}$  и более высоких индексов  $\{h0\bar{h}1\}$ . Это предопределяет дипирамидальный (без призмы), короткопризматический или обелисковидный облик кристаллов. При весьма низких плотностях флюида (0.01—0.03 г/см<sup>3</sup>) образуются кварцевые вискорсы. Структура  $\beta$ -кварца по отношению к примесным элементам является такой же закрытой, как и  $\alpha$ -кварца. Тем не менее, при указанных

выше P-T-параметрах удалось вырастить кристаллы с содержанием  $\text{GeO}_2$  до 25 вес. %,  $\text{TiO}_2$  — до 4 вес. %,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — до 0.2 вес. %. Впервые выращены кристаллы  $\beta$ -кварца с первичной, меняющейся от сине-фиолетовой (при дневном свете) до яркой розовой (при электрическом свете) окраской.

### Introduction

The processes of silica transfer and quartz crystal growth under hydrothermal conditions are important for many geochemical and technological applications, such as deep purification of silica, single crystal growth, etc. These problems have already been solved for the P-T-range up to 500°C and 200 MPa [1—3]. Recent technical advancements, however, allow us to grow relatively large quartz single crystals in pure water and aqueous electrolyte solutions up to 900°C and 500 MPa and to experimentally study the details of these processes. Previous work on quartz solubility has already indirectly shown the possibility of such processes (e. g., [3—6]). Moreover, according to the phase diagram of  $\text{SiO}_2$  polymorphs [1], quartz should crystallize in the form of its high-temperature  $\beta$ -modification under the above conditions.

Here we report the results of first successful experiments on  $\beta$ -quartz growth on seeds from supercritical aqueous fluids over the temperature range between 580 and 900°C and at pressures from 20 to 500 MPa. The direction and intensity of silica transfer associated with this process, have also been studied. Experimental procedure

All experiments were performed using gas and hydrothermal high-pressure vessels and heat-resistant autoclaves designed at the Institute of Experimental Mineralogy, Russian Academy of Sciences.

When gas and hydrothermal high-pressure vessels were used, the crystals were grown using inner platinum capsules (diameter: 6—8 mm; length: 80—100 mm) under isothermal and thermal gradient conditions. Thin bars cut out of a synthetic  $\alpha$ -quartz single crystal were used as both seeds and

nutrient. They had rectangular cross sections ( $3 \times 3$  mm) and length up to 70 mm in the  $[11\bar{2}0]$  crystallographic direction (so called x-bars). Their longer surfaces were parallel to the pinacoidal face  $\{0001\}$  and the face of the hexagonal prism  $\{10\bar{1}0\}$ , respectively. This choice of seed geometry allowed us to obtain the most comprehensive information on the dynamics of dissolution processes and the morphological characteristics of the crystals grown. In the thermal-gradient experiments, a part of the quartz bar located within the relatively higher-solubility zone of the capsule played effectively the role of nutrient for the other part of the same bar located within the growth zone of the capsule. In the isothermal experiments, freshly prepared and annealed (at  $600^\circ\text{C}$ ) amorphous silica was used as nutrient.

The capsules were first filled with the nutrient and the seed quartz bar (or with the bar alone), then water was added, with a filling factor sufficient for the platinum capsules to remain sealed under the conditions of experiments. External pressure was created by water or argon depending on the high-pressure apparatus used. Hydrothermal pressure vessels were used for experiments up to 300 MPa and  $680^\circ\text{C}$ , while gas high-pressure vessels — for experiments up to 500 MPa and  $900^\circ\text{C}$ .

When autoclaves (20, 75, and 100 ml in volume) were used, the crystals were grown by the method of temperature gradient. Two similar single crystalline  $\alpha$ -quartz x-bars ( $\sim 15$  mm long) were placed, respectively, over a perforated diaphragm within the upper (relatively lower-temperature) zone of the autoclave, and under the diaphragm at the bottom of the autoclave. This allowed us to monitor simultaneously the dissolution and growth of the single crystals, as well the direction of silica transfer depending on the chosen temperature, pressure, and fluid composition. The crystals were grown at temperatures 600, 650, 680, 720, and  $780^\circ\text{C}$  and pressures from 20 to 200 MPa (estimated using the P-V-T diagram for pure water). The external temperature difference between the bottom and the top zones of the autoclave

was kept between 20 and 120°C. Starting solutions were either pure water or low concentration (0.01—1 wt. %) aqueous solutions of NaOH, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaCl, NH<sub>4</sub>F, HF, and AlF<sub>3</sub>, which allowed us to vary the pH value between 10 and 1. In some experiments oxides of metals most abundant as isomorphic substitutes in the quartz structure (Al, Ti, Fe, P, Ge) were added to the nutrient.

The crystals grown were studied under stereoscopic binocular and polarization microscopes. The morphology of the crystals, the relief and other details of their faces were investigated. The internal structure of the crystals and growth rates of the faces were studied on thin (<1.5 mm) polished wafers cut off perpendicular to the faces of the hexagonal prism. The content of the impurity components was determined using a "Camebax MBX" microprobe and an energy-dispersive spectrometer "Link 860/500". The presence of radiation coloration centers was detected by means of  $\gamma$ -irradiation of the crystals (source <sup>60</sup>Co, dose 5—10 Mrad).

### Results and discussion

A total of more than 150 experiments were performed. The most unexpected and interesting result being the observation of the reversed direction of silica transfer at high temperatures (580—900°C) and relatively low pressures (20—90 MPa) in pure water and in neutral chloride and alkaline fluids — on the one hand, and in acidic fluoride fluids — on the other (Fig. 1). In the former case the direction of silica transfer coincides with the direct temperature gradient, while in the latter it is opposite to the gradient. However, at pressures about 80—100 MPa the direction of silica transfer in acidic fluoride fluids undergoes inversion and then coincides with the direction of silica transfer in pure water and in neutral chloride and alkaline fluids at even higher pressures.

As expected, the intensity of the dissolution process and silica transfer strongly depend on temperature, pressure, temperature gradient, and concentrations of OH<sup>-</sup> and F<sup>-</sup> ions. This behavior is in good agreement with the earlier data on

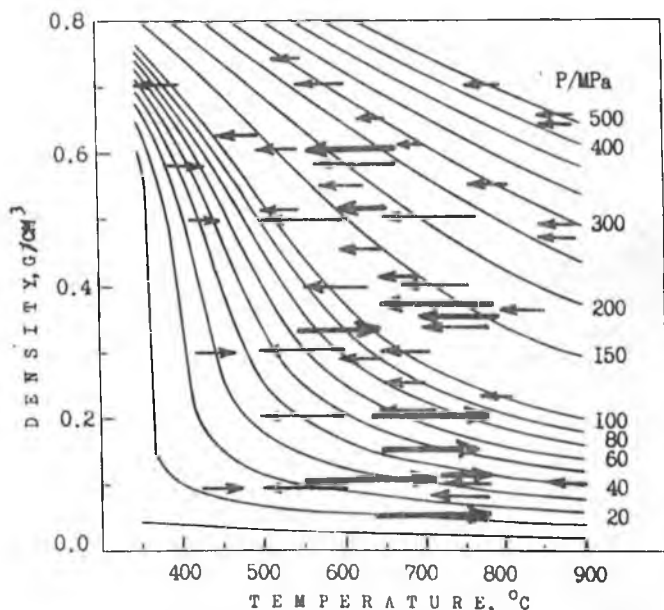


Fig. 1. Direction of silica transfer under supercritical conditions in pure water and in neutral chloride and alkaline fluids (small arrows) and in acidic fluoride fluids (large arrows).

the dependence of quartz solubility on the above parameters [3—5].

The observed inversion of the direction of silica transfer in acidic fluoride fluids is probably related to the non-monotonous temperature and density dependence of the HF dissociation constant. In our previous publication [7] the pressure range where this inversion is taking place was erroneously over estimated.

All crystals were originally grown as  $\beta$ -quartz (Fig. 2). However, they all underwent transformation to the low-tem-

perature  $\alpha$ -modification upon cooling of the pressure vessels and autoclaves below the temperature of  $\alpha$ - $\beta$  equilibrium. Nevertheless, there are several evidences that the crystals were initially grown as  $\beta$ -quartz [7].

Similar to  $\alpha$ -quartz, the most intensive growth of  $\beta$ -

quartz crystals is observed on the pinacoidal surface  $\{0001\}$ . In pure water and neutral and alkaline solutions this surface is unstable and gets covered with the smallest tightly placed pyramids oriented as the faces of the hexagonal pyramid  $\{10\bar{1}1\}$ . Geometric selection in the process of growth results in their coarsening. However, in the crystals grown from acidic fluoride solutions the pinacoidal surface has an unusual cellular structure of the negative "cobble" type. The rate of the pinacoidal surface regeneration in different experiments varies from 0.1 to 2.0  $\text{mm/day}$  and increases with increasing P-T-parameters, temperature gradient, and alkalinity of solutions, and for acidic solutions — with an increase in fluorine concentration. The regeneration of the pinacoidal surface is accompanied by the appearance of the faces of the hexagonal prism  $\{10\bar{1}0\}$  and the hexagonal pyramid  $\{10\bar{1}1\}$ . They grow as smooth faces



**Fig. 2.** A typical crystal of  $\alpha$ -quartz paramorph on  $\beta$ -quartz (left) grown from a bar-like x-seed in supercritical aqueous fluids. On the right there is a partially dissolved quartz bar from the nutrient autoclave zone. Scale bar indicates 10 mm.

and have about the same growth rates, which is by a factor of 5—10 lower than that of the pinacoidal surface. In the process of growth, between the faces  $\{10\bar{1}1\}$  and  $\{10\bar{1}0\}$  there often appear higher indexed pyramidal faces  $\{h0\bar{h}l\}$ .

Small (0.2—2.0 mm) crystals, which were formed spontaneously and simultaneously with the crystal growth on seeds, always had an isometric habit with predominantly hexagonal pyramidal faces  $\{10\bar{1}1\}$  and much less developed prismatic faces  $\{10\bar{1}1\}$  (Fig. 3). Less often the spontaneous formation of crystals with elongated (parallel to the optical axis) habit was observed (Fig. 4). The elongation was due to the appearance of the higher indexed pyramidal faces  $\{h0\bar{h}l\}$ , as it was recently noted by Hosaka et al. [8].

The faces  $\{10\bar{1}1\}$  have a vicinal relief. Vicinal forms look like small asymmetrical slightly sloping hillocks of spiral structure. The faces  $\{10\bar{1}0\}$  feature shading parallel to the edges between faces  $\{10\bar{1}0\}$  and  $\{10\bar{1}1\}$ , typical to the natural quartz crystals. As the duration of experiments in-



Fig. 3. Isometric dipyrnidal crystals of  $\alpha$ -quartz paramorph on  $\beta$ -quartz. Scale bar indicates 100 microns.



Fig. 4. Dipyrnidal crystals of  $\alpha$ -quartz paramorph on  $\beta$ -quartz with elongated habit. Scale bar indicates 100 microns.



Fig. 5. ZX (above) and ZY (below) cross sections of a crystalline  $\alpha$ -quartz paramorph on  $\beta$ -quartz. These pink crystals were grown from acidic fluoride solutions. Scale bar indicates 15 mm.

sectors  $\langle 0001 \rangle$  are uniform only when the growth takes place from acidic fluoride solutions (Fig. 5).

The oxides of metals added to the system did not have any noticeable effect on the crystal growth characteristics. Except for germanium, which was detected in the grown crystals in concentrations up to 8 wt. %  $\text{GeO}_2$ , the content of all other impurities (Fe, Al, Ti, P) was of the order of  $10^{-3}$  wt. %.  $\gamma$ -irradiation of the crystals revealed the presence of Al-alkaline centers of smoky color only. The intensity of the coloration increases with increasing alkalinity of the solvent.

Moreover, we were able to grow for the first time quartz crystals of unusual coloration: bright-pink under electric light and blue-violet under daylight. The nature of this coloration is presently under investigation.

### Conclusions

In the present work the details of silica transfer and  $\beta$ -quartz single crystal growth on seeds from supercritical aque-

creases, all stages of the crystal formation on seeds can be observed: from an incomplete regeneration of the pinacoidal surface to its complete pinching-out, followed by the overgrowing by the growth sectors  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$  and  $\langle 10\bar{1}1 \rangle$  (Fig.3). Regenerative character of the pinacoidal surface growth leads to the formation of the extremely non-uniform growth sector  $\langle 0001 \rangle$  composed of parasitic growth sectors  $\langle 10\bar{1}1 \rangle$ . The growth sectors  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$  and  $\langle 10\bar{1}1 \rangle$  are represented by more uniform layers, but, as a rule, they are subject to twinning. The sectors

$\langle 10\bar{1}0 \rangle$  and  $\langle 10\bar{1}1 \rangle$  are represented by more uniform layers, but, as a rule, they are subject to twinning. The sectors

$\langle 0001 \rangle$  are uniform only when the growth takes place from acidic fluoride solutions (Fig. 5).

The oxides of metals added to the system did not have any noticeable effect on the crystal growth characteristics. Except for germanium, which was detected in the grown crystals in concentrations up to 8 wt. %  $\text{GeO}_2$ , the content of all other impurities (Fe, Al, Ti, P) was of the order of  $10^{-3}$  wt. %.  $\gamma$ -irradiation of the crystals revealed the presence of Al-alkaline centers of smoky color only. The intensity of the coloration increases with increasing alkalinity of the solvent.

Moreover, we were able to grow for the first time quartz crystals of unusual coloration: bright-pink under electric light and blue-violet under daylight. The nature of this coloration is presently under investigation.

### Conclusions

In the present work the details of silica transfer and  $\beta$ -quartz single crystal growth on seeds from supercritical aque-

ous fluids at 580—900°C and 20—500 MPa have been reported. It was demonstrated for the first time that in pure water and nearly neutral chloride and alkaline fluids the direction of silica transfer always coincides with the direct temperature gradient over the entire range of P-T-parameters studied. At the same time, in acidic fluoride fluids and pressures below 80—100 MPa the direction of silica transfer undergoes inversion and is opposite to the direct temperature gradient. This phenomenon can be related to the nonmonotonous and relatively strong temperature- and density dependence of the HF dissociation constant which affects quartz solubility.

Over the wide range of temperatures and pressures studied, only prismatic faces  $\{10\bar{1}0\}$  and pyramidal faces  $\{10\bar{1}0\}$  and  $\{h0\bar{h}l\}$  remain stable and developed in the crystals grown. The growth rates of faces  $\{10\bar{1}0\}$  and  $\{10\bar{1}1\}$  are about the same ( $\sim 0.02$  mm/day), providing for the hexagonal stout prismatic or pyramidal habit similar to that of natural  $\beta$ -quartz crystals. This agrees well with the results of computer modeling of high-temperature morphology of quartz crystals [9]. Despite the high P-T-parameters of crystallization, the structure of  $\beta$ -quartz grown remains as closed to the common impurity elements (except for germanium) as the  $\alpha$ -quartz structure does.

### Acknowledgments

This work has been supported by the Russian Basic Research Foundation, (Grants No. 94-05-17453 and 97-03-32587) and JSPS (Japan).

### References

1. *Fron del C.* The System of Mineralogy. V. III. Silica Minerals. New York: Wiley, 1962.
2. *Balitsky V. S.* Experimental study of the processes of crystal formation. Moscow: Nedra, 1978.
3. *Heaney P.I., Prewitt C. T., Gibbs G. V.* Silica. Physical Behavior, Geochemistry, and Minerals Applications. // Reviews in Mineralogy. 1994. V. 29. Mineralogical Society of America, Washington, D.C. 606 p.
4. *Kennedy G. C., Wasserberg C. J., Heard H. C., Newton R. C.* // Amer. J. Sci. 1962. V. 260. P. 501.

5. *Anderson G. M. Burnham C. W. // Amer. J. Sci. 1967. V. 263. P. 12.*
6. *Manning C. E. // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1994. V. 38(22). P. 4831—4839.*
7. *Balitsky V. S., Bublikova T. M., Balitskaya L. V., Kalinichev A. G. // J. Crystal Growth 1996. V. 162. P. 142—146.*
8. *Hosaka M., Miyata T., Sunagawa I. // J. Crystal Growth. 1995. V. 152. P. 300.*
9. *Iwasaki H., Iwasaki F. // J. Crystal Growth. 1995. V. 151. P. 348—358*

# GROWTH RATES ANISOTROPY EVALUATIONS BY COMPUTER EXPERIMENTS ON COLORED QUARTZ CRYSTALS GROWN IN VARIOUS GROWTH CONDITIONS

H. Iwasaki, F. Iwasaki, V. S. Balitsky, L. V. Balitskaya,  
I. B. Mahina

It is well known empirically that the form or morphology of synthetic quartz crystals is influenced from growth conditions such as temperature, pressure, degree of supersaturation and compositions in aqueous solution, even if the growth starts from the same configuration of seed. However, until now, the influence of growth conditions on crystal form is not studied quantitatively from the view point of growth rates anisotropy in principal crystal faces of the quartz. In order to study such a problem, the synthetic quartz crystals with variety of colors are grown in the different growth conditions under which crystals show different forms or morphologies.

On the other hand, the relationships between specific forms of grown crystal and growth rates anisotropy can be evaluated from the computer experiments of growth process [1, 2]. On the basis of application of computer experiments, we tried to evaluate growth rates anisotropy in synthetic quartz crystals with color variety grown under the different conditions on the reference of colorless quartz growth. The quartz crystals with amethyst, blue, yellow colors were grown on the Z-cut plate seeds covered by metal film with orientated hexagonal holes. The specific sizes on grown crystals on the hexagonally designed seed configuration are denoted as shown in Figure. The computer experiments [3] give the relations between specific sizes,  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , and  $h$ , and growth rates of principal crystal faces as follows:

$$c / a = [1.5 / Do(m)] gr(R) Tg, \quad (1)$$

$$b / a = 1 - [2.56 / Do(m)] [gr(r) - gr(R)] Tg, \quad (2)$$

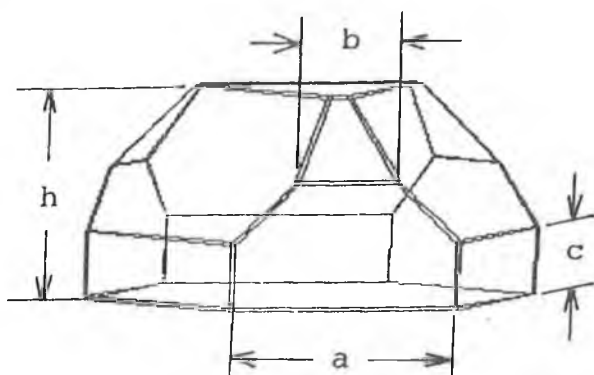


Fig. The specific sizes denoted on grown crystal form.

$$h / a = [\sqrt{3} / 2Do(m)] gr(Z) \cdot Tg, \quad (3)$$

where  $gr(R)$ ,  $gr(r)$  and  $gr(Z)$  are growth rates (mm/day) in R-, r- and Z-faces of quartz crystal and  $Tg$  means growth time (days). The growth rate of prism-face,  $gr(m)$ , is ignored because of, usually, very small in compared with  $gr(R)$ ,  $gr(r)$  and  $gr(Z)$ .  $Do(m)$  presents the length from hexagonal center to prism face edge of a hexagonal seed. In the present cases,  $Do(m)$  is chosen as 10 mm. From the Eqs. (1), (2) and (3),  $gr(R)$ ,  $gr(r)$  and  $gr(Z)$  are reduced as

$$gr(R) = c / (\sqrt{3} \cdot Tg), \quad (4)$$

$$gr(r) = gr(R) + [Do(m)/2.56 \cdot Tg][1 - (b/a)], \quad (5)$$

$$gr(Z) = h / Tg, \quad (6)$$





by applying the following relation on Eqs. (1) and (3)

$$Do(m) = \sqrt{3}(a/2). \quad (7)$$

The growth conditions and specific sizes,  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , and  $h$ , are shown in Table 1 for crystals with colors of amethyst, blue, yellow and colorless as the reference. The specific sizes were measured as average values on several crystals grown on Z-plate seed. In the amethyst and colorless crystals, Z-faces

Table 1

Growth conditions of colored quartz crystals and evaluated growth rate anisotropies ( $g_r(m)$  is regarded as zero because of negligibly small).

Grown crystals	Amethyst	Yellow Quartz	Blue Quartz*	Colorless Quartz(ref)
Additives in aqueous solution	$\text{NH}_4\text{F}$ (10%) $\text{Fe}_2\text{O}_3$ (20g/L) $\text{LiF}$ (0.1g/L)	$\text{K}_2\text{CO}_3$ (5%) $\text{Fe}_2\text{O}_3$ (20g/L)	$\text{Na}_2\text{CO}_3$ (7%) $\text{CoO}$ (2-5g/L)	$\text{Na}_2\text{CO}_3$ (7%)
Growth temperature ( $^{\circ}\text{C}$ )	290	330	330	330
Temperature difference ( $^{\circ}\text{C}$ )	30	45	40	22
Pressure (At)	80	800	800	800
Grown period(day)	80	70	60	83
Size a [mm]	11.6	11.5	11.5	11.5
Size b [mm] (b/a)	11.6 (1.0)	3.85 (0.33)	0.	1.0 (0.087)
Size c [mm] (c/a)	0.5 (0.04)	3.2 (0.28)	4.0 (0.35)	2.5 (0.22)
Size h [mm] (h/a)	13.2 (1.14)	12.5 (1.09)	13. (1.13)	15.2 (1.32)
$g_r(R)$ [mm/day]	0.002*	0.027	0.039	0.018
$g_r(r)$ [mm/day]	0.004	0.064	0.104 < (0.11)	0.062
$g_r(z)$ [mm/day]	0.16 < (0.2)	0.18	0.22	0.18 < (0.2)
Crystal forms at the end of growth period				

( ) : Estimated value obtained from computer simulation of crystal form.

\* : The value is estimated from the observation of yz-cross section.

disappeared at the end of growth time (days), 80 and 83, respectively. Therefore,  $gr(Z)$ s are estimated from the computer simulation of their crystal forms. In blue and colorless crystals, "b" disappeared. In those crystals,  $gr(r)$ s are also estimated from computer simulation of crystal forms, by comparing with really grown crystal forms. The evaluated and estimated growth rates,  $gr(R)$ ,  $gr(r)$  and  $gr(Z)$ , of 4-kinds of crystals are presented in Table 1. In quartz crystals,  $gr(r)$  is usually measured as the value larger than  $gr(R)$ . In the case of amethyst,  $gr(R)$  and  $gr(r)$  were evaluated to be same value as 0.004 (mm/day) because of the difficulty to distinguish the difference of sizes,  $a$  and  $b$ , due to the crystal form. However, the growth pattern observations of the cross section in  $YZ$ -plane of amethyst crystals reveal the fact. that  $gr(r)$  has the value about two times of  $gr(R)$ . Therefore,  $gr(R)$  and  $gr(r)$  will be estimated to be 0.002 and 0.004 (mm/day), respectively. However, on the drawing form by computer within the  $T_g = 80$  (days), the influence of the difference in  $gr(R)$  and  $gr(r)$  on drawn crystal form is negligible because of small values of  $gr(R)$  and  $gr(r)$ . The crystal forms drawn by computer simulation on the basis of evaluated and estimated values of  $gr(R)$ ,  $gr(r)$  and  $gr(Z)$ , are shown in Table 1. Drawn crystal forms show reasonable correspondences for really grown crystals. The computer simulation of growing process of 4-kinds of crystals are shown in Table 2 as a function of growth time  $T_g$  under the evaluated and estimated values of  $gr(R)$ ,  $gr(r)$  and  $gr(Z)$  on fixed size of hexagonal seed.

The specific time  $T_r$  at which pyramidal top of crystal tends to consist of only three  $R$ -faces, is obtained from the relation [3]


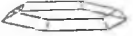




























$$T_r = 0.39D_o(m) / [gr(r) - gr(R)]. \quad (8)$$

Other hand, in the growth process from  $Z$ -plate seed, the apparent  $Z$ -face disappears at the time  $T_z$ . The time  $T_z$  is given by the relation [3]

$$T_z = 1.27D_o(m) / [gr(Z) - 1.61gr(R)]. \quad (9)$$

Table 2

Simulations of colored quartz crystals grown on Z-seed covered by metal film with hexagonal holes

Grown Crystals	Colorless Quartz (ref)	Amethyst	Yellow Quartz	Blue Quartz
gr(R) [mm/d]	0.018	0.002	0.027	0.039
gr(r) [mm/d]	0.062	0.004	0.064	0.11
gr(Z) [mm/d]	0.2	0.2	0.18	0.22
Tr, Tz [days]	75, 74	5years, 66	105, 168	55, 81
Tg (days)	83	80	70	60
10				
20				
30				
40				
50				
60				
70				—
80			—	—
83		—	—	—

In amethyst colored crystals, if we assume the values  $gr(R) = 0.002$  and  $gr(r) = 0.004$  (mm/day),  $Tr$  is evaluated to be about 5 (years). In the case of yellow crystals,  $Tr$  will be estimated to be about 105 (days). The estimated values of  $Tr$  and  $Tz$  for 4-kinds of quartz crystals are shown in Table 2.

As shown above, colored quartz crystals grown under the different conditions exhibit variety of morphology which is due to the differences of growth rates anisotropy of principal crystal faces. The growth rates anisotropy of blue, yellow and colorless quartz crystals exhibit specific variety, in spite of almost common conditions in the temperature, pressure and temperature difference in their growth. The orders of magnitudes,  $gr(R)$ ,  $gr(r)$  and  $gr(Z)$ , of 4-kinds of quartz crystals are as follows:

$gr(R)$ : Amethyst (0.002) < Colorless (0.018) < Yellow(0.027) < Blue(0.039),

$gr(r)$ : Amethyst(0.004) < Colorless (0.062) ~ Yellow(0.064) < Blue (0.11),

$gr(Z)$ : Amethyst (0.2) ~ Colorless (0.2) ~ Yellow(0.18) ~ Blue(0.22).

It, seems that  $gr(Z)$ s are nearly independent from characteristics of aqueous solutions. However, those specific characters of growth rates anisotropy suggest that the characteristic properties of aqueous solution used for growth play an important role to govern the growth rates anisotropy, especially, on  $gr(R)$  and  $gr(r)$ . In the case of amethyst crystals, it seems that characteristic of aqueous solution influences strongly to suppress the growth rates,  $gr(R)$  and  $gr(r)$ . Therefore, the characteristics of growth rates anisotropy in colored and colorless synthetic quartz crystals should be discussed as the interaction problems in "specific crystal face-fluid interface" [4] on the basis of quantitative evaluations of growth rate in each specific face of quartz crystals, under the application of computer experiments.

The "specific crystal face-fluid interface" is a future problem to be solved in the quartz crystal growth mechanism.

### References

1. Iwasaki H., Iwasaki F. // *Forma*. 1993. V. 8. P. 315—325.
2. Iwasaki H., Iwasaki F. // *J. Crystal Growth*. 1995. V. 151. P. 348—358.

3. *Iwasaki H., Iwasaki F., Balitsky V. S. et al. // J. Crystal Growth (to be published).*
4. *Liu X. Y., Boek E. S., Briels W. J., Bennema P. // Nature, 1995, V. 374, P. 342—345.*

# 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

Известно, что интегральная интенсивность  $I$  рентгеновских дифракционных максимумов (РДМ) от массивных монокристаллов во многом определяется их реальной структурой и может изменяться в результате неоднородных внешних воздействий на дифрагирующий кристалл. В литературе описаны такие изменения в процессе создания на пьезоэлектрическом кристалле акустических волн [1], при приложении к кристаллу температурного поля с однородным градиентом [2], при воздействии однородного электрического поля [3] и др.

В [4] описаны эффекты обратимого изменения интенсивности РДМ кристаллов группы KDP (точечная группа  $\bar{4}2m$ ) при воздействии на кристалл лазерного излучения в видимой и ИК-области мощностью до 20 мВт. Впоследствии нами обнаружены аналогичные эффекты и на других кристаллах, выращенных из водных растворов — сегнетовой соли  $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , соли Туттона  $(\text{Zn}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ , медном купоросе  $(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$ , эпсомите  $(\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$ , натриевой селитре  $(\text{NaNO}_3)$ , а также на кристаллах алюмокалиевых квасцов  $(\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O})$ . Кристаллы этих веществ принадлежат к точечным группам  $222$ ,  $2/m$ ,  $\bar{1}$ ,  $222$ ,  $3m$  и  $m\bar{3}$  соответственно.

Монокристаллы были выращены методом концентрационной конвекции [5] из веществ марки ЧДА и ХЧ. Переохлаждение растворов составляло  $2\text{--}5^\circ\text{C}$ . Для исследования использовался материал секторов роста габитусных граней, т. е. у KDP — тетрагональной призмы  $\{100\}$ , у сегнетовой

соли и медного купороса — пинакоида  $\{001\}$  и  $\{110\}$ , у соли Туттона и эпсомита — ромбической призмы  $\{110\}$ , у квасцов — октаэдра  $\{111\}$  и у селитры — ромбоэдра  $\{100\}$ .

На рентгеновской установке ДАР-УМБ на гониометрической головке жестко крепился кристаллический образец в виде пластинки, вырезанной параллельно габитусной грани, размером не менее  $10 \times 10 \times 2$  мм. Монохроматический пучок рентгеновских лучей (графитовый монохроматор) дифрагировал по симметричной схеме Брэгга. Дифрагированный пучок регистрировался счетчиком с максимальной широкой щелью при неподвижном кристалле. Область падения первичного рентгеновского пучка освещалась сфокусированным лучом He-Ne лазера мощностью 20 мВт. Предварительно на поверхность кристалла наносилась тонкая светопоглощающая углеродная пленка. Диаметр рентгеновского и лазерного пучков — 1 мм. Измерялось значение  $K = (I_{\Lambda} - I_0)/I_0$ , где  $I_0$  и  $I_{\Lambda}$  — интенсивность дифракционных максимумов без воздействия и при воздействии лазерного излучений соответственно.

При облучении дифрагирующего кристалла лазерным пучком наблюдались изменения интегральной интенсивности РДМ в зависимости от мощности лазерного пучка. Величина  $K$  уменьшается при переходе к рефлексам с большим  $(\sin\Theta/\lambda)$ , а также с увеличением длины волны рентгеновского излучения.

Величина  $K$  для разных кристаллов одного и того же вещества меняется от 0 до некоторой величины, изменяясь также в пределах одного кристаллического образца. Максимальные значения  $K$ , полученные нами для кристаллов разных веществ на  $\text{MoK}_{\alpha}$ -излучении и мощности лазерного пучка 20 мВт, составляют: для соли Туттона — 0.01, для медного купороса — 0.4, для сегнетовой соли — 0.9, для KDP и эпсомита — 1.5, для ADP — 2.5, для натриевой селитры — 3.8, для квасцов — 4.0.

Большое влияние на величину  $K$  оказывают примеси, внесенные в кристалл в процессе роста. Например, для кристаллов алюмокалиевых квасцов с примесью

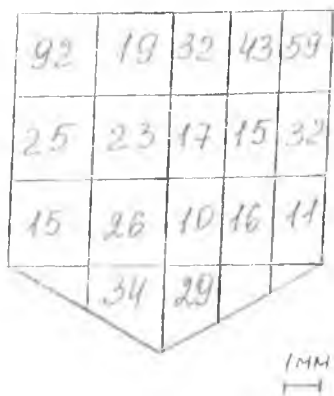


Рис. 1. Значение  $K = \frac{I_{\lambda} - I_0}{I_0} 100$  % для разных точек на грани (110) одного из кристаллов эпсомита ( $\text{MoK}_{\alpha}$ -излучение).

( $\lambda = 0.71 \text{ \AA}$ ). Кристалл выводился в отражающее положение для РДМ (220) и (440).

Было установлено, что величина  $K$  неодинакова для разных точек на грани (110). На рис. 1 приведены измеренные нами значения величины  $K$  для разных точек на грани кристалла эпсомита. Из рисунка видно, что в центральной области стандартный разброс величины  $K$  ( $\sigma_n = 6.0$ ) значительно меньше стандартного разброса по периферии грани ( $\sigma_n = 23.0$ ). Поэтому дальнейшие измерения проводили в центральной области грани. Поскольку величина  $K$  отличалась для разных кристаллов с одинаковым содержанием буры, данные измерений усреднялись по 5—7 кристаллам и вычислялось среднее квадратичное отклонение. На рис. 2 приведена зависимость  $K$  для рефлексов (220) от концентрации буры в растворе для  $\text{MoK}_{\alpha}$ - и  $\text{CuK}_{\alpha}$ -излучений. Каких-либо изменений дифракционной картины при использовании  $\text{CoK}_{\alpha}$ -излучения зафиксировать не удалось.

$\text{KCr}(\text{SO}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  средняя величина  $K$  меняется от 0.2 для чистых кристаллов до 3.0 для кристаллов с 0.03 % примеси.

Влияние примеси подробно исследовалось на примере кристаллов эпсомита. Кристаллы эпсомита выращивались с примесью буры ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ). Концентрация буры менялась в пределах от 0 до 0.15 весовых процентов по отношению к основному растворенному веществу. Измерения интенсивности РДМ проводились по вышеуказанной схеме на излучениях  $\text{CoK}_{\alpha}$  ( $\lambda = 1.79 \text{ \AA}$ ),  $\text{CuK}_{\alpha}$  ( $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ),  $\text{MoK}_{\alpha}$

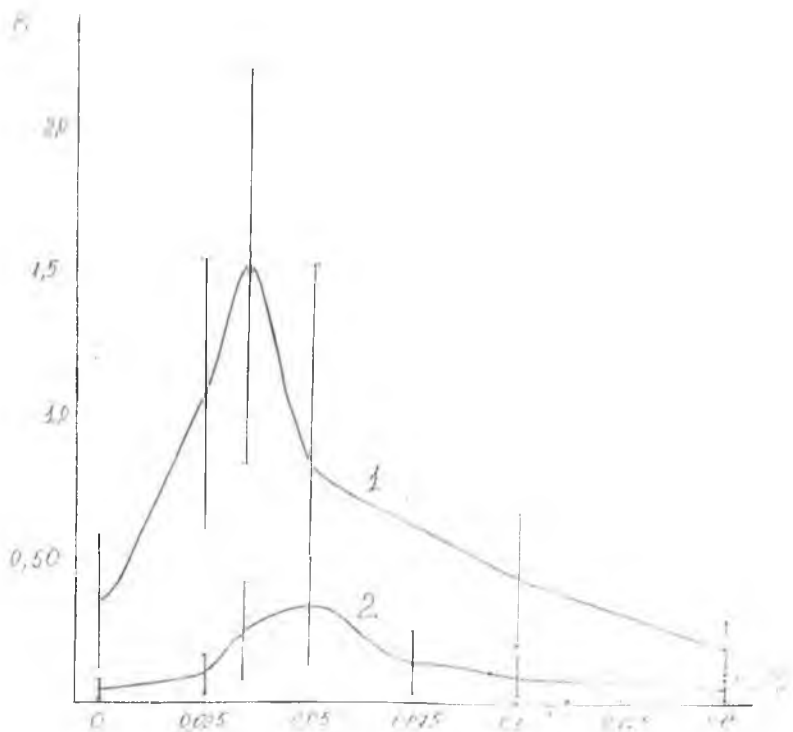


Рис. 2. Зависимость величины  $K$  кристаллов эпсомита от концентрации примеси буры в растворе для рефлекса (220): 1 — MoK $\alpha$ , 2 — CuK $\alpha$ .

Аналогичный характер носит зависимость  $K$  от концентрации буры для рефлекса (440). При этом средние величины  $K$  для (440) меньше соответствующих для (220) приблизительно на порядок. Из рис. 2 видно, что зависимость  $K$  от концентрации буры в растворе является немонотонной. Максимальной чувствительностью к лазерному излучению обладают кристаллы, выращенные из растворов с концентрацией буры приблизительно от 0.025 до 0.05 %. С другой

стороны, характерно уменьшение чувствительности кристаллов к лазерному воздействию с увеличением длины волны рентгеновского излучения.

Параллельно с рентгеновскими исследованиями  $K$  проводилось изучение внешней и внутренней морфологии кристаллов с помощью микроскопа. При этом особое внимание уделялось граням  $\{110\}$  и их секторам роста. Кристаллы, выращенные из растворов, содержащих буру в количестве менее 0.025 %, весьма неоднородны. Они имеют в секторах роста граней тетраэдра  $\{111\}$  многочисленные прослойки, а в секторах роста граней призмы  $\{110\}$  тонкие прерывистые каналы, вытянутые вдоль оси  $C$  кристалла. Кроме того, на гранях  $\{110\}$  видна штриховка. Это означает, что ступени роста быстрее распространяются по граням  $\{110\}$  вдоль оси  $C$ , чем в поперечном направлении, что и способствует образованию каналов.

Кристаллы, полученные при концентрациях буры, лежащих в интервале от 0.025 до 0.05 %, более совершенны. Прослойки с раствором в секторах роста тетраэдра исчезают. Менее заметной становится штриховка на гранях  $\{110\}$ . Каналы с раствором в их секторах роста не наблюдаются. При травлении  $z$ -срезов кристаллов выявляются секториальные и зонарные границы. Наблюдаемая в поляризованном свете на  $z$ -срезе зонарная структура в секторе роста  $\{110\}$  представляет собой чередование светлых и темных полос, средняя ширина которых равна соответственно 20 мкм и 10 мкм.

Еще более однородными являются кристаллы, растущие из растворов, при концентрации буры более 0.075 %. Грани призмы становятся еще более гладкими, а зонарная полосчатость в их секторах роста не обнаруживается. Таким образом, наибольшая величина  $K$  для кристаллов эпсомита при постоянной мощности лазерного пучка наблюдается в кристаллах, обладающих квазипериодической слоистой структурой с характерным периодом около 20 мкм.

Нами обнаружена аналогичная слоистая структура в пирамидах роста граней октаэдра алюмокалиевых квасцов, выращенных из водных растворов с примесью хромокалие-

вых квасцов. Из литературных данных известно также, что подобную структуру имеют кристаллы KDP в секторах роста граней призмы с характерными периодами около 10 мкм [6].

Для интерпретации результатов экспериментов необходимо учесть, что интенсивность РДМ от массивных монокристаллов с малой плотностью дефектов сильно ослаблена по сравнению с интенсивностью от идеально мозаичного кристалла вследствие динамических эффектов дифракции рентгеновских лучей. Искажение структуры кристалла, вносимое неоднородным температурным полем, приводит к уменьшению вклада динамических эффектов и, вследствие этого, к увеличению интенсивности РДМ. В качестве модели можно рассмотреть кристалл, состоящий из плоскопараллельных идеальных слоев толщиной несколько десятков микрон, разделенных тонкими прослойками. В подобной структуре дифракция рентгеновских лучей в каждом слое может быть описана динамической теорией, волны, дифрагированные разными слоями, могут считаться некогерентными, и общая интенсивность РДМ равна сумме интенсивностей волн, дифрагированных отдельными слоями кристалла.

Лазерный пучок, падающий на поверхность кристалла, вызывает неоднородный разогрев приповерхностной области. Например, при мощности лазера 20 мВт поверхность кристалла KDP нагревается не более, чем на 5 градусов выше комнатной температуры, но градиент температуры вблизи поверхности достигает высоких значений. Численное решение уравнения теплопроводности показало, что в случае пренебрежения перепадом температур в прослойках зависимость температуры от глубины  $z$  может быть описана экспоненциальной функцией вида

$$T(z) = T_e + (T_e - T_r) \cdot \exp(-z/L_t),$$

где  $z$  — расстояние от облучаемой поверхности кристалла,  $T_e$  — температура облучаемой поверхности кристалла,  $T_r$

— комнатная температура,  $L_t$  — некоторый параметр, который можно назвать длиной температурной релаксации.

Например, для кристаллов KDP при вышеуказанной мощности лазера величина  $L_t$  имеет порядок десятков микрон. Следовательно, зона значительной температурной неоднородности занимает несколько десятков микрон приповерхностной области.

Неоднородный нагрев приводит к различным тепловым деформациям в разных слоях кристалла. Деформации в каждом слое считаем однородными. Тепловые деформации, вызывая изменения параметров элементарных ячеек, приводят к различию брэгговских углов дифракции от каждого слоя.

При моделировании распространения рентгеновского излучения в слоистом кристалле мы учли, что в каждом идеальном слое формируется проходящая и дифрагированная волны. Многократные переходы потоков рентгеновских лучей из слоя в слой образуют на поверхностях кристалла суммарные потоки прошедшего и отраженного кристаллом излучения. В модели, пренебрегающей толщиной прослоек и полагающей некогерентными суммарные волны, дифрагированные разными слоями, суммарные коэффициенты прохождения  $T_N$  и отражения  $R_N$  для  $N$ -слоистого кристалла можно представить следующими рекуррентными формулами:

$$T_N = T_{N-1} \frac{t_N}{1 - R_{N-1} \cdot r_N},$$

$$R_N = R_{N-1} \frac{r_N T_{N-1}^2}{1 - R_{N-1} \cdot r_N},$$

где  $r_N$  и  $t_N$  — коэффициенты отражения и прохождения для  $N$ -го слоя.

Коэффициенты прохождения и отражения связываются между собой с учетом поглощения рентгеновского излучения внутри слоя следующим образом:

$$t_i = (1 - r_i) \cdot \exp(-\mu d_i / \cos \psi),$$

где  $\mu$  — коэффициент линейного ослабления рентгеновских лучей в кристалле,  $i$  — номер слоя,  $d_i$  — толщина  $i$ -го слоя,  $\psi$  — угол падения излучения на слой.

Из динамической теории дифракции рентгеновских лучей известно [7], что угловое распределение РДМ для кристаллов толщиной порядка единиц и десятков микрон, наряду с главными максимумами, содержит множество побочных, высота которых убывает с отклонением от угла Брэгга. Различие величин термодифформаций в отдельных слоях кристалла вызывает относительный сдвиг максимумов углового распределения РДМ, формируемых разными слоями. Суммарный поток рентгеновского излучения, выходящий через облучаемую поверхность кристалла (геометрия Брэгга), складывается из волн со смещенными относительно друг друга положениями главных максимумов. В результате суммарная интенсивность РДМ превосходит интенсивность соответствующего рефлекса для однородно нагретого кристалла.

Разработанный алгоритм был использован для расчета величин  $K$  кристаллов группы KDP. Предварительно были экспериментально измерены коэффициенты линейного ослабления  $\mu$  рентгеновских лучей этих кристаллов. Кристаллы, демонстрирующие высокие значения величины  $K$  не обладают аномальным коэффициентом  $\mu$ , что подтверждает допустимость пренебрежения толщиной прослоек.

На рис. 3 приведены графики рассчитанных зависимостей величины  $K$  от толщины слоев для кристаллов KDP и ADP толщиной 1 мм. Видно, что все графики имеют широкий максимум. В кристалле, состоящем из тонких слоев (порядка 1 мкм), температурный перепад между соседними слоями мал, и относительное смещение брэгговских максимумов невелико. Если толщина слоев превышает толщину области формирования РДМ, то отраженное излучение формируется, в основном, в первом приповерхностном слое, и вклад остальных слоев уменьшается. Существует некоторый оптимальный размер слоя, при котором величина  $K$  достигает максимума. Для кристаллов KDP и ADP эта тол-

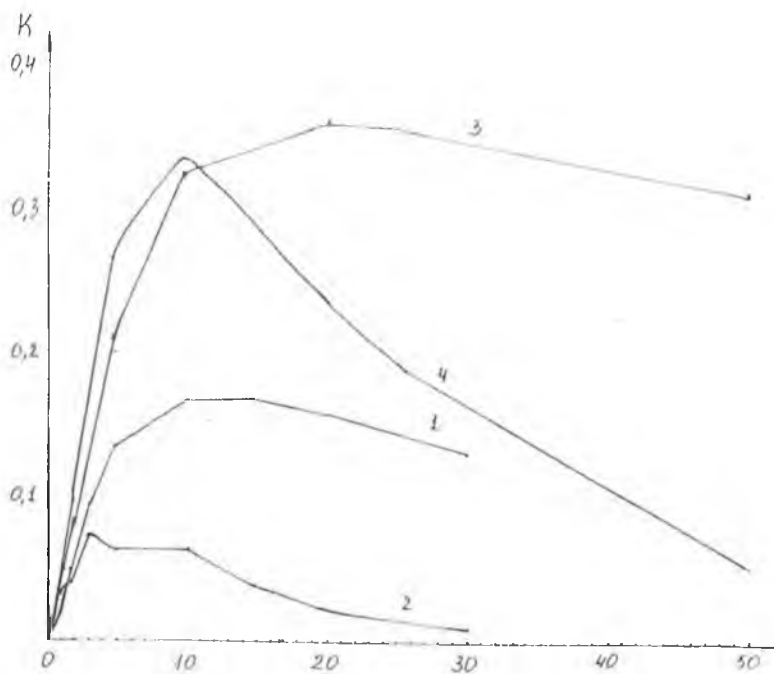


Рис. 3. Зависимость величины  $K$  от толщины слоя для кристаллов группы KDP (толщина кристаллов 1 мм): 1 —  $\text{MoK}_\alpha$  (KDP), 2 —  $\text{CuK}_\alpha$  (KDP), 3 —  $\text{MoK}_\alpha$  (ADP), 4 —  $\text{CuK}_\alpha$  (ADP).

щина лежит в интервале от 10 до 25 мкм, что совпадает с литературными данными о слоистости этих кристаллов [6].

Расчеты показали, что величина  $K$  резко уменьшается с ростом длины волны рентгеновского излучения вследствие различия в ширине брэгговских максимумов и величины коэффициентов линейного ослабления  $\mu$ , что полностью соответствует экспериментальным результатам.

Следует, однако, ожидать, что прослойки, содержащие дефекты роста, должны порождать напряжения и деформации в соседних слоях. Расчеты для слоистых кристаллов, обладающих исходными деформациями, продемонстрирова-

ли как рост, так и уменьшение величины  $K$  при лазерном обучении. Выяснилось, что резкое изменение величины и знака  $K$  происходит при деформациях слоев, соответствующих начальному сдвигу угла Брэгга на 5—10 угловых секунд в случае использования излучения  $\text{MoK}_\alpha$ .

При включении лазерного пучка, падающего на поверхность кристалла, интенсивность РДМ возрастает до своего максимального значения за некоторое характерное время  $\tau$ . Разработанная авторами оригинальная установка [8] позволила провести экспериментальное исследование величины  $\tau$ . Для кристаллов KDP время  $\tau$  составляло  $(0.09 \pm 0.01)$  с, для натриевой селитры —  $(0.32 \pm 0.05)$  с.

Дальнейшее изучение описываемых явлений дает возможность разработать новый метод исследования реальной структуры кристалла, в частности, определение характеристик слоистой структуры кристалла.

#### Список литературы

1. Кочерян А. А., Сукнасян Р. Р., Борназян А. С. и др. // Изв. АН Армянской ССР. Физика. 1986. Т. 21, Вып. 6. С. 317—319.
2. Мкртчян А. Р., Сукнасян Р. Р., Борназян А. С., Габриэлян Р. Г. // Там же. С. 320—322.
3. Трушин В. Н., Чурунов Е. В., Хохлов А. Ф. // Письма в ЖТФ. 1988. Т. 14. Вып. 4. С. 307—310.
4. Трушин В. Н., Чурунов Е. В., Хохлов А. Ф. // Письма в ЖТФ. 1988. Т. 14. Вып. 19. С. 1749—1751.
5. Белюстин А. В., Степанова Н. С. // Кристаллография. 1965. Т. 10. № 5. С. 743—745.
6. Van Enkevort W. J. P., Dam B., Vennema P. Расширенные тезисы 6-ой международной конференции по росту кристаллов. 1980. Т. 4. С. 147—149.
7. Пинскер Э. Г. Динамическое рассеяние рентгеновских лучей в идеальных кристаллах. М.: Наука, 1974. 367 с.
8. Чистякова Е. Л., Гориздов В. М., Фаддеев М. А., Чурунов Е. В. // Кристаллография. 1997. Т. 42. № 1. С. 43—46.

# К ВОПРОСУ О КИНЕТИКЕ НОРМАЛЬНОГО РОСТА КРИСТАЛЛОВ ИЗ РАСПЛАВОВ

М. А. Архипов, И. С. Желудев, А. И. Медовой

Рассмотрена кинетика нормального роста кристаллов из расплавов. Предложена модель нормального роста кристаллов, учитывающая симметричные аспекты фазового перехода и различие частот тепловых колебаний атомов в твердой и жидкой фазах. По разработанной модели проведен расчет скорости нормального роста кристаллов кремния из расплава, результаты которого согласуются с экспериментальными данными других авторов.

Рост кристаллов принято делить на нормальный и послойный [1]. Нормальный рост кристаллов происходит в случае присоединения новых частиц к атомно шероховатой поверхности, так, что поверхность при росте перемещается по нормали к себе. Атомно гладкие поверхности растут путем последовательного отложения слоев, что принято называть послойным ростом. Поскольку удаление атома из излома кристалла или присоединение в изломе не меняют энергию поверхности, считается, что рост кристалла происходит путем присоединения новых атомов к излому.

Согласно [1], число атомов  $J_+$ , переходящих из расплава в кристалл в единицу времени на одном изломе, и обратный поток  $J_-$  можно записать в виде:

$$\begin{aligned} J_+ &= \nu \cdot \exp\left(\frac{-\Delta S}{k}\right) \exp\left(\frac{-E}{kT}\right), \\ J_- &= \nu \cdot \exp\left(-\frac{E + \Delta H}{kT}\right), \end{aligned} \quad (1)$$

где  $\nu$  — частота тепловых колебаний атома в кристалле и расплаве (в [1] считаются равными),  $\Delta H$  — энтальпия перехода,  $\exp(-\Delta S/k)$  — вероятность пребывания атома расплава у излома в наиболее выгодном активационном комплек-

се, отвечающем энергетическому барьеру  $E$ ,  $\Delta S$  — энтропия перехода,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — температура. В соответствии с принципом детального равновесия при температуре равновесия расплава и кристалла потоки  $J_+$  и  $J_-$  равны.

К сожалению, рассчитанные по (1) потоки приводят к заниженным на порядок скоростям движения фазовой границы. Мы считаем, что это обусловлено пренебрежением рядом факторов, определяющих рост кристаллов.

В первую очередь, следует отметить, что частоты колебаний атомов в твердой и жидкой фазах различны. В разработанных авторами методиках расчета теплоты структурных переходов [2, 3] показано, что энтропия фазового перехода при гармонических потенциальных рельефах атомов определяется формулой:

$$\Delta S = k \cdot \ln \left( \frac{\nu_{xs} \nu_{ys} \nu_{zs}}{\nu_{xl} \nu_{yl} \nu_{zl}} \right), \quad (2)$$

где  $\nu_{xs}$ ,  $\nu_{ys}$ ,  $\nu_{zs}$  — частоты колебаний атомов в кристалле вдоль декартовых координат  $x$ ,  $y$ ,  $z$ , соответственно;  $\nu_{xl}$ ,  $\nu_{yl}$ ,  $\nu_{zl}$  — соответствующие частоты для расплава. Поскольку процессы кристаллизации характеризуются высокими значениями теплоты фазовых переходов, представляется необоснованным предположение о равенстве частот колебаний атомов в твердой и жидкой фазах. Другим необоснованным положением развитой в [1] теории является предположение о том, что на границе расплав-кристалл при переходе атома из одной фазы в другую выделяется вся теплота фазового перехода  $\Delta H$ . Это соответствует изменению фазового пространства атома как вдоль направления, нормального к поверхности раздела фаз, так и вдоль направлений, параллельных этой поверхности. Это противоречит принципу симметрии Кюри [4], согласно которому симметрия фазового пространства атома на границе кристалл-расплав может измениться только вдоль направления, перпендикулярного этой границе, поскольку симметрия среды, окружающей

атом на границе, есть симметрия вектора. Следовательно, на границе кристалл-расплав может измениться частота колебаний атома только вдоль координаты, перпендикулярной этой границе, и этот процесс будет сопровождаться выделением (поглощением) теплоты  $\Delta H/3$  в соответствии с (2). Здесь считается, что симметрия фазового пространства атома в равновесных расплаве и кристалле есть симметрия шара. Таким образом, вероятность  $W$  перехода атома из расплава в кристалл будет записана в виде:

$$W = \exp\{-(E + \Delta H/3)/kT\}. \quad (3)$$

Складывается следующая картина фазового перехода для отдельного атома. В процессе тепловых колебаний атом попадает на границу кристалл-расплав, где изменяется частота его колебаний вдоль направления, перпендикулярного этой границе. Атом с измененной частотой колебаний вдоль одного направления можно рассматривать как претерпевший фазовый переход и находящийся в состоянии, энергия которого отличается на  $2/3\Delta H$  от равновесной. В результате тепловых колебаний атом релаксирует к равновесному состоянию, что сопровождается выделением (поглощением) теплоты  $2/3\Delta H$ .

Исходя из принципа детального равновесия получаем, что вероятность пребывания атома расплава у излома в наиболее выгодном активационном комплексе равна единице, то есть структура расплава и кристалла в окрестности излома идентичны. Тогда, для потоков  $J_+$ ,  $J_-$  получаем:

$$\begin{aligned} J_+ &= 3v_1 \cdot \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \\ J_- &= 3v_2 \cdot \exp\left(-\frac{E + \Delta H/3}{kT}\right) \end{aligned} \quad (4)$$

В формуле (4) учтено, что переход атома из одной фазы в другую может происходить на трех поверхностях, перпендикулярных декартовым координатам.

Скорость движения фазовой границы  $V$ , следуя [1], можно записать в виде:

$$V = P \cdot a (J_+ - J_-), \quad (5)$$

где  $P$  — вероятность нахождения излома на поверхности,  $a$  — постоянная решетки. Используя полученные выражения (4), при небольших переохлаждениях жидкости  $\Delta T$  получаем:

$$V = \beta_T \Delta T$$

$$\beta_T = \frac{P a \Delta H v_s \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \exp\left(\frac{-\Delta H}{3kT_0}\right)}{kT_0^2}, \quad (6)$$

где  $\beta_T$  — кинетический коэффициент кристаллизации из расплава,  $T_0$  — температура равновесия кристалла и расплава.

Проведем расчет кинетического коэффициента кристаллизации кремния по уточненной методике. Используя приведенные в [1] данные ( $\frac{\Delta H}{kT_0} = 3.5$ ,  $T_0 = 1685$  К,  $a = 3 \cdot 10^{-10}$  м,  $v_s = 10^{-13}$  с $^{-1}$ ,  $P = 1/9$ ,  $E \approx 0$ ), получаем значение:  $\beta_T = 0.22$  м/с·К. Это соответствует экспериментально наблюдаемой величине ( $\beta_T = 0.01—0.50$  м/с·К) в противовес результатам оценочного расчета [1]:  $\beta_T = 0.02$  м/с·К. Это подтверждает оправданность коррекции модели [1], проведенной в данной работе.

### Выводы

1. Частоты колебаний атомов в кристалле и расплаве различны, причем на фазовой границе может измениться частота колебаний атома только вдоль направления, перпендикулярного фазовой границе.

2. Структура расплава у излома кристалла идентична структуре кристалла, что соответствует наиболее выгодному активационному комплексу атома расплава.

### Список литературы

1. Чернов А. А., Гиваргизов Е. И., Багдасаров Х. С. и др. Образование кристаллов. // Современная кристаллография. Т. 3. М.: Наука, 1980. С. 401.

2. *Архинов М. А.* Влияние потенциального рельефа кристаллической решетки на калорические свойства сегнетоэлектриков // Труды II Международной конференции "Реальная структура и свойства ацентричных кристаллов". Александров: ВНИИСИМС, 1995. С. 145-157.
3. *Жедудев И. С.* Симметрия и ее приложения. М.: Энергоатомиздат, 1983. С. 302.
4. *Архинов М. А., Медовой А. И.* О границах фазового пространства ионов при гармоническом потенциальном рельефе и их влияние на калорические свойства сегнетоэлектриков // Тез. докл. XIV Всероссийской конференции по физике сегнетоэлектриков. Иваново: Ив. ГУ, 1995. С. 54.

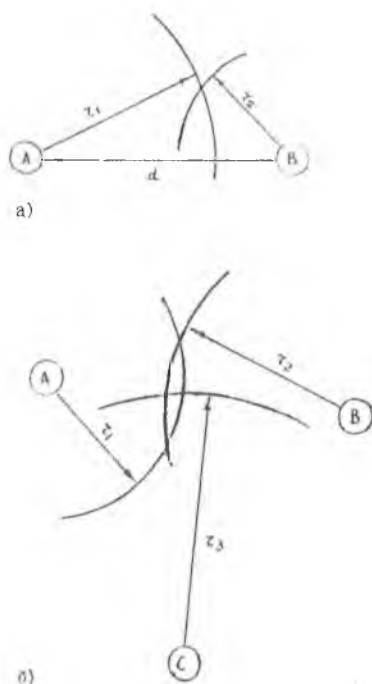
# КРИТЕРИИ ПОИСКА ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ С НИЗКИМ ВНУТРЕННИМ ТРЕНИЕМ И ВЫСОКОЙ СТАБИЛЬНОСТЬЮ ФАЗОВОЙ СКОРОСТИ АКУСТИЧЕСКИХ ВОЛН

М. А. Архипов

В связи с интенсивным развитием радиоэлектроники возникла острая необходимость в пьезоэлектрических материалах, сочетающих в себе низкое внутреннее трение и высокую стабильность фазовой скорости акустических волн. Необходимость в таких материалах обусловила возникновение вопроса о факторах, обуславливающих сосуществование этих свойств в одном материале. Ответ на этот вопрос следует искать, анализируя те особенности кристаллической структуры, которые эти свойства определяют.

Здесь анализ проводится в духе идеологии научной школы Шубникова-Желудева, в основе которой лежит принцип геометризации физических явлений [1]. Для обеспечения низкого внутреннего трения необходимо минимальное содержание дефектов в кристаллической решетке, диффузия которых под действием механических и электрических сил приводит к релаксационным эффектам, а следовательно, и к внутреннему трению. Помимо технологических факторов процесса роста кристалла на степень его идеальности влияет его собственная кристаллическая структура.

Кристаллическая решетка не обязательно является равновесной системой. Она может быть локально равновесна, причем каналы релаксации к равновесию могут быть закрыты. В этом случае в кристалле как при росте, так и в процессе его жизни должны существовать внутренние механические напряжения. Эти механические напряжения могут быть частично сняты путем создания пространственно неоднородных структур. Таким образом, вполне возможна ситуация, когда "идеальная" с нашей точки зрения



**Рис. 1.** Геометрическая иллюстрация возможности существования одноминимумного потенциального рельефа только для иона с координационным числом 2 при общем случае его ближайших соседей.

Таким образом, для обеспечения низкого внутреннего трения необходимо, чтобы по крайней мере один атом каждой связи имел координационное число 2.

Рассмотрим возможности реализации в одном кристалле высокой стабильности фазовой скорости акустических волн и низкого внутреннего трения. Временная и механическая

структура является для кристалла энергетически невыгодной, что, естественно, приведет к возникновению дефектов.

Геометрически изложенную идеологию можно иллюстрировать “механической сборкой” кристалла из связей разной длины. Пусть длина каждой химической связи в кристалле фиксирована и соответствует своему равновесному значению. В случае, если по крайней мере один атом каждой связи имеет координационное число 2, то такая “механическая сборка” кристалла возможна (рис. 1, а).

Точка пересечения двух окружностей определяет равновесное положение атома с координационным числом 2. Напротив, если координационные числа обоих атомов выше 2, например, равны 3, то в общем случае окружности не пересекутся в одной точке (рис. 1, б). Следовательно, структура неравновесна.

стабильность фазовой скорости имеет место в случае низкого содержания дефектов, а следовательно здесь требуется выполнение указанного выше ограничения на координационное число. Температурная стабильность фазовой скорости определяется степенью гармоничности потенциального рельефа. Именно одноминимумный потенциальный рельеф атомов предопределяет возможность аппроксимации рельефа параболической функцией. На рис. 1 положения минимумов потенциального рельефа соответствуют точкам пересечения окружностей. Поэтому кристалл с координационным числом 2 для по крайней мере одного атома каждой связи должен характеризоваться высокой температурной стабильностью фазовой скорости акустических волн.

Интересно отметить, что указанному требованию удовлетворяет кварц, который, как известно, сочетает низкое внутреннее трение и высокую стабильность фазовой скорости акустических волн.

### **Выводы**

1. Идеальная кристаллическая структура не обязательно является равновесной. Источник неравновесности — взаимное несоответствие длин связей. Следствием этого является образование пространственно неоднородных структур (дефектов).

2. Для реализации низкого внутреннего трения и высокой стабильности фазовой скорости акустических волн необходимо, чтобы по крайней мере один из атомов каждой химической связи имел координационное число 2.

### **Список литературы**

1. Желудев И. С. Труды II Международной конференции "Реальная структура и свойства ацентричных кристаллов". Александров. ВНИИСИМС, 1995. С. 5—15.

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

М. А. Архипов, Ю. В. Синявский

Как известно, сегнетоэлектрики характеризуются сильной зависимостью поляризации от температуры в области полярных структурных фазовых переходов. Эта особенность сегнетоэлектриков предопределяет наведение сильных внутренних электрических полей при нестационарном теплообмене, что может привести к нарушению режимов работы сегнетоэлектрических устройств и даже вызвать электрический пробой сегнетоэлектрических элементов.

Существенное влияние внутренних электрических полей имеет место при низкой плотности свободных зарядов, так как именно в этом случае свободные заряды не успевают скомпенсировать изменение поляризации при нестационарном теплообмене, что вызывает наведение значительных внутренних электрических полей. Сегнетоэлектрик в данном случае выступает как термоэлектрический преобразователь. Результатом такого преобразования может стать не только пробой сегнетоэлектрика, но и разбиение однодоменного сегнетоэлектрика на много доменов. Поскольку большинство применений сегнетоэлектриков предполагает использование однодоменных сегнетоэлектрических элементов, анализ физических факторов, обуславливающих наведение внутренних электрических полей является важной практической задачей.

Следует отметить особую важность адекватного учета внутренних электрических полей при проектировании электрокалорических холодильных установок. Здесь внутренние электрические поля могут не только вызвать электрический пробой, но и привести к тому, что часть сегнетоэлектрической пластины не будет работать в результате

того, что внутреннее электрическое поле направлено в противоположную сторону по отношению к внешнему, которое и должно вызывать структурный переход.

Рассматриваемая проблема имеет большое значение при обеспечении работы пьезоэлектрических устройств, где помимо необходимости учета экранирования свободными зарядами, надо учитывать возможность разбиения сегнетоэлектрического элемента на домены.

Обработку однодоменных сегнетоэлектриков (резку, шлифовку, полировку) следует вести таким образом, чтобы не было больших градиентов температуры, и желательно вдали от температуры фазового перехода.

Таким образом, разработка методик адекватного описания совместного переноса тепла и заряда в сегнетоэлектриках необходима для решения целого ряда задач практического характера.

Математическое описание совместного переноса тепла и заряда в сегнетоэлектриках определяется уравнением теплопроводности, уравнением Пуассона и законом Ома.

Уравнение теплопроводности в случае однодоменной сегнетоэлектрической пластины при условии теплообмена только по направлению ее толщины можно записать в виде:

$$\partial T / \partial t = a \cdot \partial^2 T / \partial x^2 + T \cdot A \cdot P \cdot dP / dT / c^P + E^2 / (c^P \cdot R), \quad (1)$$

где  $T$  — температура,  $t$  — время,  $a$  — температуропроводность,  $x$  — координата,  $A$  — коэффициент при квадратичном члене в разложении Девоншира,  $P$  — поляризация,  $c^P$  — объемная теплоемкость,  $E$  — локальная напряженность внутреннего электрического поля,  $R$  — удельное сопротивление. Первый источниковый член в уравнении (1) отражает теплоту структурных изменений сегнетоэлектрика, вызванных изменением температуры; второй источниковый член определяет джоулево тепловыделение.

Здесь мы рассматриваем симметричную тепловую задачу, следовательно, тепловое граничное условие на середине пластины может быть записано в виде:

$$\left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x=b/2} = 0. \quad (2)$$

На внешней границе пластины задан коэффициент теплоотдачи  $\alpha$ , а тепловое условие на внешней границе пластины может быть записано в виде:

$$\left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x=0} = -\frac{\alpha}{\lambda} (T_1 - T_G), \quad (3)$$

где  $\alpha$  — коэффициент теплоотдачи,  $\lambda$  — коэффициент теплопроводности,  $T_1$  — температура стенки,  $T_G$  — температура жидкости.

Внутренние электрические поля рассчитываются по уравнению Пуассона:

$$\partial E / \partial x = (r - \partial P_s / \partial x) / (\varepsilon \varepsilon_0), \quad (4)$$

где  $r$  — плотность свободных зарядов,  $\varepsilon$  — относительная диэлектрическая проницаемость сегнетоэлектрика,  $\varepsilon_0$  — диэлектрическая проницаемость вакуума. Граничным условием для уравнения Пуассона является равенство нулю напряженности внутреннего электрического поля на середине толщины пластины, что обусловлено симметрией теплового воздействия на сегнетоэлектрическую пластину.

Плотность свободных зарядов можно рассчитать, используя закон Ома;

$$r = -\frac{1}{R} \int \left( \frac{dE}{dx} \right) dt. \quad (5)$$

Таким образом, мы имеем замкнутую систему из трех уравнений, содержащих три неизвестные величины ( $E$ ,  $T$ ,  $r$ ). Для решения задачи также необходимо использовать уравнение электрического состояния сегнетоэлектрика и экспериментальные данные по электрофизическим и теплофизическим свойствам.

Данная задача была решена нами применительно к совместному переносу тепла и заряда в рабочих телах

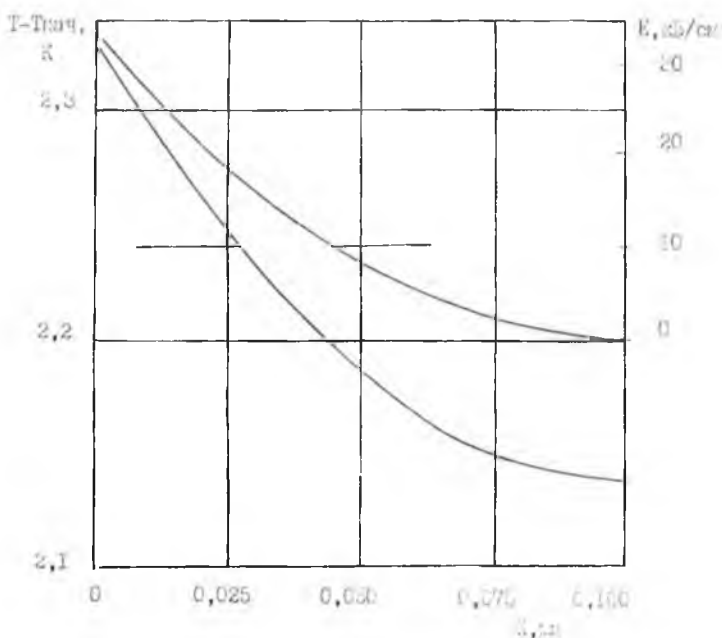


Рис. 1. Зависимости напряженности внутреннего электрического поля и температуры от координаты для  $t = 0.1$ ,  $\epsilon = 400$ ,  $R = 10^8$  Ом · см,  $b = 0.2$  мм,  $dP_s/dT = 0.02$  Кл/(м<sup>2</sup> · К).

электрокалорических холодильных установок. Рассматривались свойства, характерные для твердых растворов на основе цирконата свинца, которые должны обладать требуемыми для электрокалорических применений свойствами [1]. Характерный вид зависимостей напряженности внутреннего электрического поля и температуры от координаты представлены на рис. 1 для случая теплообмена между жидкостью и пластиной, когда в начальный момент времени температура жидкости на 3 К выше температуры пластины  $T_{нач}$

Результаты расчетов показали, что наиболее “опасной” по возможности пробоя точкой пластины является ее граница. Естественно, это негативный фактор, поскольку именно на границе имеется большое количество дефектов, которые снижают локальное значение напряженности электрического поля пробоя.

Как показали расчеты, опасность пробоя возрастает по мере увеличения пирозлектрического коэффициента, толщины пластины, уменьшения диэлектрической проницаемости. Сегнетоэлектрики– полупроводники практически не подвергаются негативному воздействию внутренних электрических полей, так как скорость экранирования свободными зарядами изменений поляризации в них достаточно высока.

### **Выводы**

1. Практическое использование сегнетоэлектриков–диэлектриков в нестационарных тепловых условиях предполагает учет наведения внутренних электрических полей, которые могут вызвать разбиение однодоменного сегнетоэлектрика на домены и его электрический пробой.

2. Опасность негативных воздействий внутренних электрических полей возрастает при высоких значениях пирозлектрического коэффициента, большом характерном размере пластины вдоль направления теплообмена, низком значении диэлектрической проницаемости. Уменьшая размер пластины, можно снизить опасность пробоя для случая симметричного теплового воздействия на пластину.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 96-02-16576)

### **Список литературы**

1. *Архипов М. А., Медовой А. И.* // Изв. РАН. Сер. Неорганические материалы. 1995. Т. 31. № 7. С. 952–955.

# 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. Калининков

Монокристаллы ниобата лития ( $\text{LiNbO}_3$ ) широко применяются в различных областях электронной техники, поэтому их свойства исследованы достаточно подробно [1, 2]. Спектры комбинационного рассеяния света (КР) этого кристалла исследованы в работах [3—11]. Дисперсионные зависимости частот оптических фононов — в работах [12—15]. Фоторефрактивный эффект в чистых и легированных кристаллах по спектрам КР изучался в работах [16—21].

При этом во всех исследованиях химический состав кристаллов (в частности, величина  $R = [\text{Li}]/[\text{Nb}]$ ) при интерпретации экспериментальных данных во внимание не принимался. Между тем, именно различия в химическом составе и термической предыстории реальных кристаллов, на наш взгляд, являются причиной многочисленных расхождений в спектрах, полученных разными авторами [3—15]. Эти расхождения касаются таких характеристик, как количество линий в спектре, их отнесение к определенным типам симметрии колебаний, к LO и TO виду [22].

Кристаллы ниобата лития обладают значительным фоторефрактивным эффектом, величина которого также определяется значением  $R$  и присутствием фоторефрактивных примесей [1]. В спектрах КР для полярных кристаллов, обладающих фоторефрактивным эффектом, даже в поляризационных геометриях рассеяния, где теоретически должны проявляться только LO или только TO фононы, из-за большой расходимости возбуждающего лазерного излучения всегда, с интенсивностью, пропорциональной величине фо-

торефрактивного эффекта, будут присутствовать линии, запрещенные правилами отбора для данной геометрии рассеяния и линии, соответствующие смешанным (косым, анизотропным) фононам, имеющие частоты, промежуточные между частотами LO и TO фононов. Причем значения частот и ширин последних зависят от величины фоторефрактивного эффекта.

По этой причине строгое отнесение линий спектра КР полярных фоторефрактивных кристаллов к LO или TO виду возможно только путем построения дисперсионных зависимостей частот.

В данной работе исследованы спектры КР монокристаллов ниобата лития конгруэнтного и стехиометрического составов при различных ориентациях волновых векторов фононов относительно полярной оси кристалла.

Спектры возбуждались линией 514.5 нм мощностью 50 МВт аргонового лазера LA-120 и регистрировались при комнатной температуре спектрометрами ДФС-24 и Ramano U1000. Точность определения частот  $\pm 1 \text{ см}^{-1}$ . Использовались образцы в виде полированных прямоугольных параллелепипедов с ребрами, параллельными кристаллофизическим осям X, Y, Z. Для измерений угловой дисперсии частот оптических фононов были изготовлены цилиндрические монокристаллические образцы диаметром 5 мм, в которых кристаллографическая ось Y совпадала с осью цилиндра, а две другие (X и Z) были перпендикулярны к ней. Образцы устанавливались на гониометре. При этом использовалась геометрия рассеяния "назад", наиболее удобная для измерений угловой дисперсии. Методика выращивания монокристаллов подробно описана в [23]. Содержание отдельных катионных примесей в исследованных образцах не превышало  $10^{-4}$  мас. %.

Ниобат лития как фаза переменного состава обладает достаточно широкой областью гомогенности (область твердых растворов) на фазовой диаграмме системы  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$  (44.5—50.5 мол. %  $\text{Li}_2\text{O}$  при 1460 К и 49.5—50.5 мол. %  $\text{Li}_2\text{O}$  при 293 К [1, 24]). Это обстоятельство позволяет выращи-

вать монокристаллы с разной величиной  $R = [\text{Li}]/[\text{Nb}]$  из расплавов различного химического состава. При этом физические характеристики кристаллов могут сильно различаться [1, 2].

В промышленных условиях монокристаллы ниобата лития выращивают из расплавов с химическим составом, обедненным по литию ( $R < 1$ ), например, близким к конгруэнтному ( $R = 0.946$ ) [1]. Выращивание кристаллов из расплавов конгруэнтного состава наиболее технологично, а кристаллы обладают постоянным значением двулучепреломления вдоль оси роста. Подобные монокристаллы использовались в большинстве исследований спектров КР. Кристаллы с  $R < 1$  метастабильны при комнатной температуре и характеризуются повышенным беспорядком в расположении катионов в кислородных октаэдрах вдоль полярной оси  $Z$  [1]. В катионной подрешетке таких кристаллов формируется упорядоченная (сверхструктурная) подрешетка собственных и примесных дефектов, дающая свой колебательный спектр в виде малоинтенсивных (“лишних”) линий, отличный от спектра фундаментальных колебаний [22]. Кроме того, в структуре таких кристаллов могут присутствовать микроколичества примесных кристаллических фаз, основными из которых являются  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  и  $\text{LiNb}_3\text{O}_8$  [1, 2]. Монокристаллы ниобата лития с  $R < 1$  отличаются повышенным фоторефрактивным эффектом [1].

По перечисленным выше причинам отнесение малоинтенсивных перекрывающихся линий в спектре КР таких кристаллов существенно затруднено.

Кристаллы стехиометрического состава ( $R = 1$ ) характеризуются пониженным содержанием дефектов и наиболее упорядоченной катионной подрешеткой. В идеальной структуре такого кристалла порядок расположения катионов в кислородных октаэдрах вдоль полярной оси должен быть следующим:  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ , вакантный октаэдр [1]. Сверхструктурная упорядоченная подрешетка собственных и примесных дефектов в кристаллах стехиометрического состава высокой степени совершенства отсутствует [22]. Фотореф-

Экспериментально наблюдаемые частоты спектра КР  
 фундаментальных колебаний кристалла ниобата лития

Сим- метрия	Крис- талл	$\nu, \text{см}^{-1}$						
A <sub>1</sub> (TO)	Стех.	254	274	333				630
	Конгр.	255	275	332				633
A <sub>1</sub> (LO)	Стех.		274	333		432		875
	Конгр.		275	334		433		876
E(TO)	Стех.	152	237	265	322	368	431	580
	Конгр.	151	235	266	320	370	430	581
E(LO)	Стех.	196	242		296	370 425	455	880
	Конгр.	195	243		295	368 426	453	880

рактивный эффект также существенно меньше, чем в конгруэнтных кристаллах [1].

Получение монокристаллов ниобата лития, существенно обогащенных по литию ( $R > 1$ ), затруднено, поскольку линия сольвуса на фазовой диаграмме расположена вблизи концентрации  $\text{Li}_2\text{O} = 50.5$  мол. %, а такие составы выходят за пределы однофазной области.

Таким образом, кристаллы ниобата лития стехиометрического состава наиболее удобны для проведения измерений угловой дисперсии частот оптических фононов и интерпретации спектров фундаментальных колебаний решетки. Однако до настоящего времени такие измерения не были выполнены из-за трудностей получения достаточно однородных монокристаллических образцов ниобата лития стехиометрического состава.

На рис. 1 приведены спектры КР монокристаллов ниобата лития конгруэнтного и стехиометрического составов в поляризационных геометриях рассеяния, в которых проявляются все компоненты тензора КР. Экспериментально наблюдаемые частоты, одновременно наблюдаемые в спектрах кристаллов конгруэнтного и стехиометрического состава, представлены в таблице. Согласно теоретико-групповому анализу, в КР и ИК-поглощении для полярного кристалла ниобата лития в центре зоны Бриллюэна активны  $4A_1 + 9E$

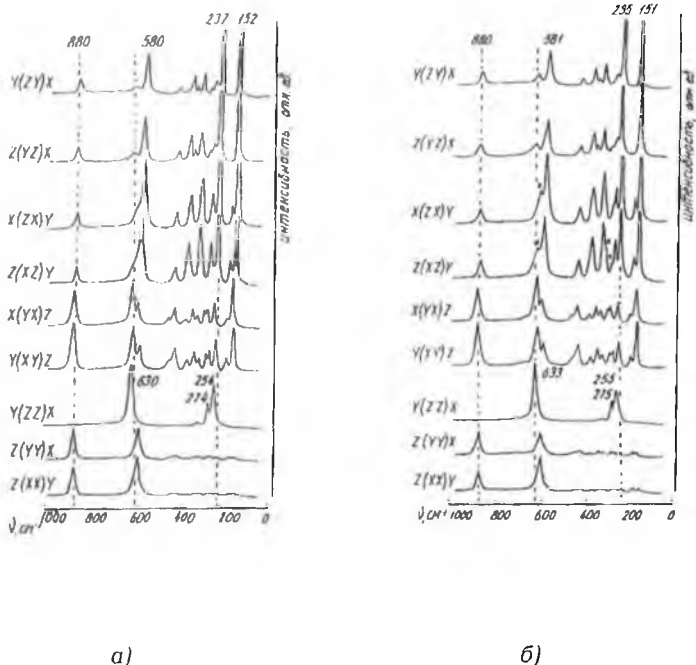


Рис. 1. Спектры КР монокристаллов ниобата лития стехиометрического (а) и конгруэнтного (б) составов.  $T = 293$  К.

фундаментальных фононов [4, 5]. Вследствие полярной природы фононов происходит их расщепление на продольные (LO) и поперечные (TO). Таким образом, в отсутствие эффекта фоторефракции, при условии распространения фононов вдоль главных кристаллографических осей, с учетом LO–TO расщепления в спектре КР должно наблюдаться 26 линий, соответствующих фундаментальным фононам.

В геометриях рассеяния  $Z(XX)Y$  и  $Z(YY)X$  должны проявляться  $A_1(TO+LO) + E(TO)$  фононы. В геометрии  $Y(ZZ)X$  —  $A_1(TO)$  фононы. В геометриях  $Y(XY)Z$  и  $X(YX)Z$  —

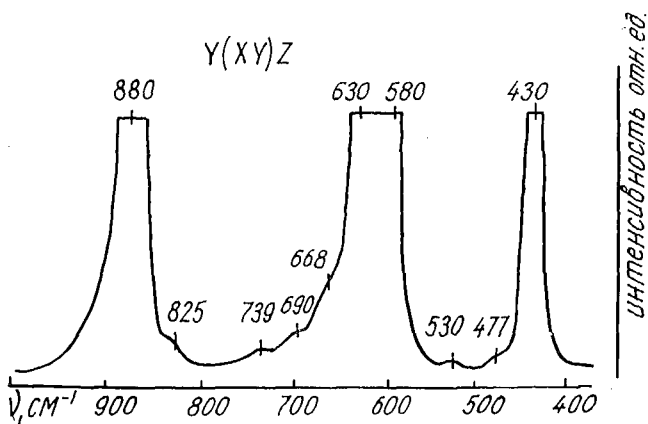


Рис. 2. Фрагмент спектра КР кристалла ниобата лития конгруэнтного состава.  $T = 77$  К.

$A_1(TO+LO) + E(TO)$  фононы. В геометриях  $Z(XZ)Y$  и  $X(ZX)Y$  —  $E(TO)$  фононы. В геометриях  $X(YZ)\bar{X}$  и  $Y(ZY)\bar{X}$  —  $E(TO+LO)$  фононы [25]. При этом смешанные фононы вследствие наличия в кристалле фоторефрактивного эффекта могут присутствовать во всех геометриях рассеяния.

Из рис. 1 и таблицы видно, что в целом спектры КР кристаллов стехиометрического и конгруэнтного составов хорошо совпадают. Однако есть и существенные отличия. Линии в спектре кристаллов стехиометрического состава намного уже, чем в спектре кристаллов конгруэнтного состава. Отличительной особенностью спектров КР кристаллов конгруэнтного состава является то, что в них в разных поляризационных геометриях рассеяния наблюдается существенно больше линий, чем разрешено правилами отбора с учетом  $LO-TO$  расщепления. Помимо линий, соответствующих фундаментальным фононам (указанным в таблице), в спектрах наблюдается значительное количество малоинтенсивных ("лишних") линий с частотами: 103, 117, 477, 530, 602, 668, 690, 739, 748, 773, 825  $cm^{-1}$ . В качестве иллюстрации некоторые из этих линий показаны на рис. 2. Наличие

этих линий в спектре обусловлено присутствием в кристалле при  $R < 1$  микроколичеств примесных кристаллических фаз  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  и  $\text{LiNb}_3\text{O}_8$  и формированием в структуре кристаллов, обедненных по литию, упорядоченной подрешетки кластерообразных собственных и примесных дефектов, дающих свой колебательный спектр [22]. Частоты этих линий не зависят от угла между волновыми векторами фононов и полярной осью кристалла, что является косвенным подтверждением их "нефундаментальной природы". Присутствие в спектрах некоторых линий, соответствующих фундаментальным колебаниям решетки, запрещенных правилами отбора в данной геометрии рассеяния, обусловлено, на наш взгляд, эффектом фоторефракции. Такие линии на рис. 1 помечены звездочками. Их интенсивность для кристаллов конгруэнтного состава, особенно легированных фоторефрактивными примесями, заметно выше.

На рис. 3 приведены спектры КР кристаллов стехиометрического состава при различных углах между направлением регистрации фонона и полярной осью кристалла. При регистрации спектров были использованы переходы между геометриями рассеяния:  $Z(\text{XX})\bar{Z}-X(\text{ZZ})\bar{X}$ ;  $Z(\text{YY})\bar{Z}-X(\text{YY})\bar{X}$ ;  $Z(\text{XY})\bar{Z}-X(\text{ZY})\bar{X}$ . Дисперсионные зависимости частот представлены на рис. 4. Там же приведены значения частот чисто LO и чисто TO фононов. Дисперсионные зависимости частот фундаментальных оптических фононов, полученные нами для кристаллов стехиометрического состава, хорошо совпадают с аналогичными зависимостями для кристаллов конгруэнтного состава, полученными в работах [12—15].

Как известно, в полярных кристаллах, не обладающих фоторефрактивным эффектом, только фононы, распространяющиеся вдоль главных кристаллографических осей (волновые векторы фононов либо параллельны ( $\Theta = 0$ ), либо перпендикулярны ( $\Theta = 90^\circ$ ) полярной оси) могут быть либо чисто LO, либо чисто TO фононами [25]. В этом случае отсутствуют эффекты влияния друг на друга дальнедействующих электростатических сил, обуславливающих расщепление полярных фононов и короткодействующих сил, обу-

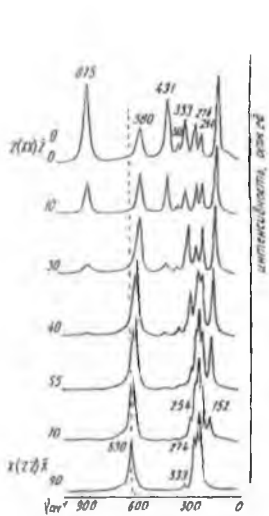


Рис. 3, а

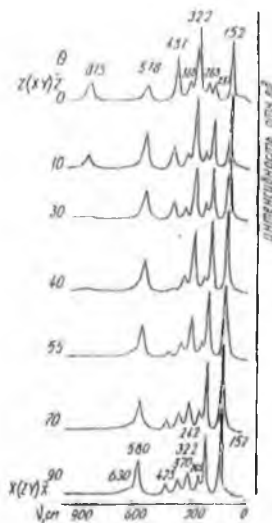


Рис. 3, б

Рис. 3. Спектры КР монокристаллов ниобата лития стехиометрического состава при различных углах  $\Theta$  между направлением регистрации фононов и полярной осью кристалла.  $T = 293$  К.

словленных анизотропией кристалла [25]. При произвольной ориентации волнового вектора фонона относительно полярной оси кристалла ( $0 < \Theta < 90^\circ$ ) все полярные фононы в кристалле оказываются связанными между собой далекодействующими электростатическими силами [25]. Полярные фононы (при  $0 < \Theta < 90^\circ$ ) носят смешанный характер и не являются ни чисто продольными, ни чисто поперечными, а их частоты зависят от угла между направлением волнового вектора фонона и полярной осью, изменяясь между частотами  $TO$  и  $LO$  фононов [25].

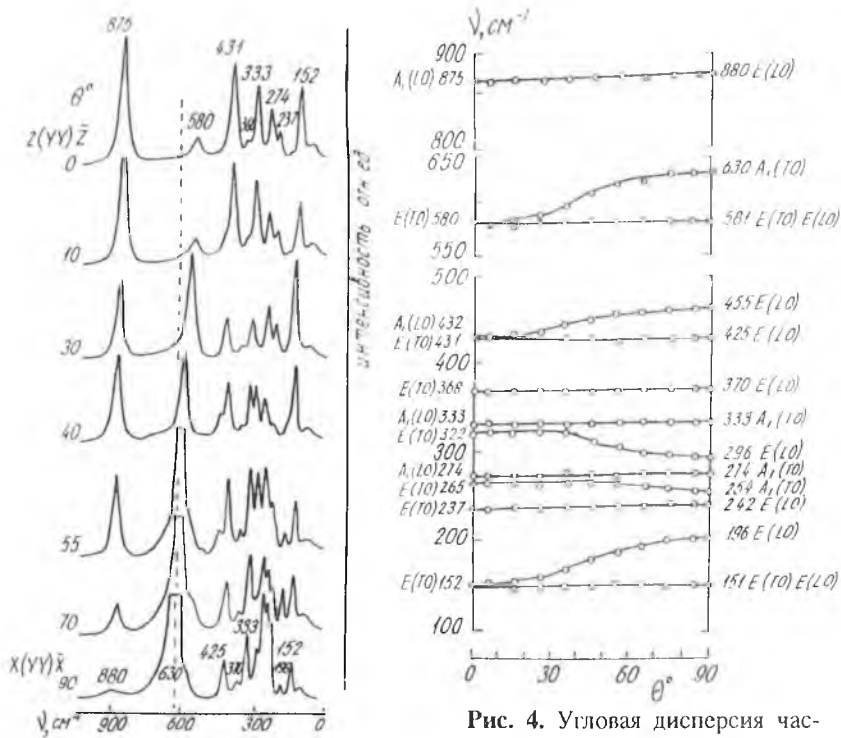


Рис. 3, в

Рис. 4. Угловая дисперсия частот фундаментальных оптических фононов в кристалле ниобата лития стехиометрического состава.  $T = 293 \text{ K}$ .

Как видно из рис. 4 и таблицы, в спектре КР монокристалла ниобата лития стехиометрического состава уверенно наблюдаются все оптические фононы симметрии  $A_1$  LO и TO вида и только 7 из 9 фононов E(TO) и E(LO) вида, разрешенных правилами отбора. Двух линий, соответствующих E(TO) фононам, и двух линий, соответствующих E(LO) фононам, обнаружить не удалось. Если предположить, что линиям  $152$  и  $580 \text{ см}^{-1}$  одновременно соответствуют два фонона E(TO) и E(LO) вида (рис. 3, 4), то число необнаруженных линий уменьшается до двух. На наш взгляд, эти линии на-

ходятся в области  $250\text{--}500\text{ см}^{-1}$ , обладают малой интенсивностью, а их частоты практически не зависят от угла  $\Theta$ . По этим причинам, а также вследствие значительного эффекта фоторефракции они не проявляются на фоне сильно перекрывающихся достаточно интенсивных линий, расположенных в этой области спектра.

### Список литературы

1. Кузьминов Ю. С. Электрооптический и нелинейнооптический кристалл ниобата лития. М.: Наука, 1987. 264 с.
2. Raüber A. Chemistry and physics of lithium niobate. Current topic in materials science. V. 1. Amsterdam. 1978. P. 481—601.
3. Scaufeler R. F., Weber I. I. // Phys. Rev. 1966. V. 152. № 2. P. 705—709.
4. Kaminov I. P., Johnston W. D. // Phys. Rev. 1967. v. 160. № 3. P. 519—524.
5. Johnston W. D., Kaminov I. P. // Phys. Rev. 1968. V. 168. № 5. P. 1045—1054.
6. Barker A. S., Loudon R. // Phys. Rev. 1967. V. 158. № 2. P. 433—445.
7. Nippus M. // Z. Naturforsch. 1976. V. 31A. № 1. P. 231—235.
8. Kajita S. // Jpp. J. Appl. Phys. 1993. V. 32. Pt. 1. 9B. P. 4373—4376.
9. Горелик В. С. // Труды ФИАН, 1982. Т. 132. С. 15—140.
10. Воронько Ю. К., Кудряцев А. Б., Осико В. В., Соболев А. А. // 1987. Т. 29. № 5. С. 1348—1355.
11. Okamoto Y., Ping-chu Wang, Scott J. F. // Phys. Rev. 1985. V. 32B. № 10. P. 6787—6792.
12. Claus R., Borstel G., Wiesendanger E., Steffan L. // Z. Naturforsch. 1972. V. 27A. P. 1187—1192.
13. Schuller E., Claus R., Fulge H. J., Borstel G. // Z. Naturforsch. 1977. V. 32A. № 1. P. 47—54.
14. Клименко В. А., Коротков П. А., Фелинский Г. С. // Опт. и спектр. 1983. № 3. С. 476—480.
15. Yang X., Lan G., Li B., Wang H. // Phys. Stat. Sol. (b). 1987. V. 141. P. 287—300.
16. Семенов А. Е., Черкасов Е. В. // ЖФХ. 1980. Т. 54. № 10. С. 2600-2603.
17. Кострицкий С. М., Канаев И. Ф., Малиновский В. К. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 1995. Т. 59. № 9. С. 41—47.
18. Кострицкий С. М., Семенов А. Е., Филиппов И. В. // Опт. и спектр. 1984. Т. 57. № 4. С. 759—761.
19. Коротков П. А., Обуховский В. В., Дмитрик Г. Н. // Опт. и спектр. 1982. Т. 52. № 3. С. 572—574.
20. Дмитрик Г. Н., Коротков П. А., Радченко П. С. // Опт. и спектр. 1985. Т. 58. № 6. С. 1355—1357.
21. Sidorov N. V., Serebryakov Yu. A. // Ferroelectrics. 1994. V. 60. P. 101—105.
22. Сидоров Н. В., Палатников М. Н., Серебряков Ю. А. и др. // Изв. РАН. Неорганические материалы. 1997. Т. 33. № 3. С. 1—11.
23. Серебряков Ю. А., Лебольд В. В., Сидоров Н. В. и др. // В кн.: Проблемы эффективного использования минерального сырья Кольского полуострова. Апатиты, 1993. С. 55—64.

24. *Svaasand L. O., Erikman M., Nakken G., Grand A. P.* // *J. Cryst. Growth.* 1974. V. 22. № 3. P. 230—232.
25. *Loudon R.* // *Adv. Phys.* 1964. V. 13. P. 423—476.

# О ГРАНИЦАХ ФАЗОВОГО ПРОСТРАНСТВА ИОНОВ ПРИ ГАРМОНИЧЕСКОМ ПОТЕНЦИАЛЬНОМ РЕЛЬЕФЕ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА КАЛОРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ

М. А. Архипов, А. И. Медовой

Получены выражения для определения границ фазового пространства гармонического осциллятора в классическом случае, что дало возможность при квазигармонических потенциальных рельефах ионов кристаллической решетки сегнетоэлектрика рассчитывать энтропию структурных фазовых переходов через логарифм отношения констант жесткости осцилляторов в фазах.

При расчетах статистического интеграла и средней полной энергии гармонического осциллятора принимается [1], что области допустимых значений координаты и импульса неограничены. Можно доказать, что осциллятор совершает колебания в области, границы которой определяются температурой  $T$  и величиной константы жесткости осциллятора  $k$ .

Максимальные кинетическая и потенциальная энергии гармонического осциллятора связаны выражением:

$$\frac{kq^2}{2} = \frac{mv_m^2}{2}, \quad (1)$$

где  $m$  — масса частицы, совершающей гармонические колебания;  $q$ ,  $v_m$  — максимальные значения координаты и скорости, соответственно. Из уравнения (1) следует, что достаточно определить область допустимых значений координаты гармонического осциллятора, чтобы, используя (1), рассчитать область допустимых значений его импульса. Согласно [1], энтропию  $S$  можно представить в виде:

$$S = k_b \ln \frac{4q \cdot mv_m}{h} = k_b \left( \ln \frac{2q}{2q_0} + \ln \frac{2mv_m}{2p_0} \right), \quad (2)$$

где  $k_b$  — постоянная Больцмана,  $h$  — постоянная Планка,  $q_0, p_0$  — максимальные возможные значения координаты и импульса, соответствующие абсолютному нулю температуры (в этом случае  $S=0$  при  $T=0$ ). Статистический интеграл  $Z_E$  можно записать в виде [1]:

$$Z_E = Z_U Z_K,$$

$$Z_K = \int_{-mv_m}^{mv_m} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_b T}\right) \frac{d(mv)}{2p_0},$$

$$Z_U = \int_{-q}^q \exp\left(-\frac{kx^2}{2k_b T}\right) \frac{dx}{2q_0}, \quad (3)$$

где  $x$  — координата частицы,  $v$  — скорость частицы. Энтродпию также можно определить через свободную энергию Гиббса  $F$  следующим образом [1]:

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V, \quad (4)$$

где  $V$  — объем. Свободная энергия Гиббса описывается следующим выражением:

$$F = -k_b T \cdot \ln Z_E = -k_b T (\ln Z_U + \ln Z_K). \quad (5)$$

Средняя потенциальная энергия гармонического осциллятора  $U$  определяется по распределению Больцмана [1]:

$$U = \frac{I_1}{I_2}, \quad \text{где}$$

$$I_1 = \int_{-q}^q \frac{kx^2}{2} \exp\left(\frac{-kx^2}{2k_b T}\right) dx,$$

$$I_2 = \int_{-q}^q \exp\left(\frac{-kx^2}{2k_b T}\right) dx, \quad (6)$$

Так как средняя потенциальная энергия гармонического осциллятора равна средней кинетической энергии, можно записать:

$$c = T \frac{dS}{dT} = c_U + c_K, \quad c_U = c_K, \quad (7)$$

где  $c$  — полная теплоемкость,  $c_U$ ,  $c_K$  — вклады в теплоемкость потенциальной и кинетической энергии, соответственно. Поскольку  $U = f(q)$ , используя (2) и (7), получаем:

$$c_U = T k_b (dq/dT)/q. \quad (8)$$

С учетом (8), запишем:

$$\frac{dU}{dq} = \frac{dU}{dT} \times \frac{dT}{dq} = c_U \frac{dT}{dq} = \frac{T k_b}{q}. \quad (9)$$

С другой стороны, определим  $\frac{dU}{dq}$ , продифференцировав (6):

$$\frac{dU}{dq} = \frac{\left( kq^2 \exp\left(\frac{-kq^2}{2k_b T}\right) + I_3 \left(\frac{dT}{dq}\right) \right) \cdot I_2 - \left( 2 \exp\left(-\frac{kq^2}{2k_b T}\right) + I_1 \frac{dT/dq}{k_b T^2} \right) \cdot I_1}{I_2^2},$$

где

$$I_1 = \int_{-q}^q \left(\frac{kx^2}{2}\right)^2 \exp\left(\frac{-kx^2}{2k_b T}\right) dx, \quad (10)$$

Для того, чтобы воспользоваться уравнениями (9), (10) для расчета  $q$  необходимо знать  $dT/dq$ . Условие равенства зависящих от  $q$  членов в уравнениях (2), (4) может быть записано в виде:

$$\ln \frac{q}{q_0} = \ln Z_U + T \left( \frac{dZ_U}{Z_U dT} \right) - \ln W = \ln Z_U + T \left( \frac{I_1}{k_b T^2} \right) + 2 \exp\left(-\frac{kq^2}{2k_b T}\right) \cdot \frac{dq}{2Z_U q_0} - \ln W. \quad (11)$$

Слагаемое  $\ln W$  характеризует то, что энтропия определяется с точностью до постоянной величины. Из уравнения (11) выразим  $dT/dq$ :

$$\frac{dT}{dq} = \frac{2 \exp(-kq^2/(2kbT))}{I_2 \frac{\ln(2qW/t_2)}{T} - \frac{I_1}{kbT_2}}. \quad (12)$$

Уравнения (9), (10), (12) позволяют численными методами определить  $q$  при заданных температуре  $T$  и константе жесткости осциллятора  $k$  при заданном  $W$ . Константа  $W$  подбирается таким образом, чтобы изменение величины  $q$  с изменением температуры соответствовало бы величине  $dT/dq$ , рассчитанному по (12). В этом случае  $W = 0.69$ .

Результаты расчетов показали, что максимальная потенциальная энергия гармонического осциллятора линейно зависит от температуры:

$$\frac{kq^2}{2} = rk_bT, \quad r = 4.45 \pm 0.03. \quad (13)$$

Следует отметить, что для теплоемкости выполняется закон Дюлонга и Пти. Это нетрудно проверить, подставив зависимость  $q(T)$  из уравнения (13) в уравнение (8).

Таким образом, уравнения (13) и (1) позволяют рассчитать размеры области допустимых значений координаты и импульса гармонического осциллятора. Энтропию структурных фазовых переходов в сегнетоэлектриках можно рассчитать через логарифм отношения объемов фазового пространства ионов в низкотемпературной и высокотемпературной фазах. Тогда, используя (13), при квазигармонических потенциальных рельефах иона в фазах получаем:

$$\Delta S = k_b \ln(q_1/q_2) = 0.5 k_b \ln(k_2/k_1), \quad (14)$$

где  $\Delta S$  — вклад в энтропию перехода от изменения константы жесткости одного осциллятора при фазовом переходе,  $q_1, q_2$  — границы области допустимых значений координаты осциллятора в низкотемпературной и высокотемпера-

турной фазах,  $k_1$ ,  $k_2$  — константы жесткости осциллятора в низкотемпературной и высокотемпературной фазах.

Таким образом, энтропия структурных фазовых переходов в сегнетоэлектриках при квазигармонических потенциальных рельефах ионов определяется степенью изменения их жесткости в процессе смещений ионов при фазовых переходах.

### ***Список литературы***

1. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. М.: Наука, 1964. С. 568.

# ДЕФЕКТНАЯ СТРУКТУРА И ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ НИОБАТА ЛИТИЯ

М. Н. Палатников, Н. В. Сидоров, С. Ю. Стефанович,  
В. Т. Калинин

## Введение

Нецентросимметричный кристалл ниобата лития (НЛ) — один из наиболее широко применяемых в настоящее время сегнетоэлектрических материалов в квантовой, опто-, акустоэлектронике и пьезотехнике [1—7]. НЛ ( $\text{LiNbO}_3$ ) — фаза переменного состава, отличающаяся широкой областью гомогенности на фазовой диаграмме (рис. 1, а) [1—4, 8—10]. Причем конгруэнтный состав фазы, при котором состав расплава полностью соответствует составу растущего из него кристалла, не совпадает со стехиометрическим составом, для которого  $R_{\text{Li/Nb}} = \text{Li/Nb} = 1$  [1—4, 9].

В промышленных условиях выращиваются, в основном, монокристаллы конгруэнтного состава, поскольку именно они обладают постоянным значением  $R_{\text{Li/Nb}}$  и, следовательно, постоянным значением двулучепреломления вдоль оси роста. О составе конгруэнтно плавящейся фазы в системе  $\text{Li}_2\text{O}:\text{Nb}_2\text{O}_5$  в литературе до сих пор нет единого мнения. Разные авторы указывают положение точки конгруэнтного состава на фазовой диаграмме от 48.3 до 48.65 мол. %  $\text{Li}_2\text{O}$  [1—4, 11, 12, 20, 24, 28]. Причины такого разброса далеко не однозначны.

Одной из них может служить неконтролируемый дефицит кислорода в исходной пятиокиси ниобия, связанный с нарушением ее стехиометрии [11]. Такой неучтенный дефицит вносит неопределенность в отношении  $R_{\text{Li/Nb}}$  уже на стадии приготовления исходной реакционной смеси. Соответственно исследователи, использующие пятиокиси ниобия разных марок и фирм, могут получать неодинаковые результаты при прочих равных условиях.

Другой причиной, оказывающей влияние на разброс результатов, может быть неравномерная летучесть основных компонентов, что в зависимости от термической предыстории (режимов синтеза шихты и времени высокотемпературных измерений) может приводить к изменению отношения  $R_{Li/Nb}$ . В этом вопросе также нет полной ясности. Если в работах [12—14] учитываются только потери лития, то в работе [15] сообщается об изменении соотношения  $R_{Li/Nb}$  в сторону недостатка по ниобию при длительных экспозициях расплава в окислительных условиях.

В пределах области гомогенности многие параметры НЛ, такие как температура Кюри, угол синхронизма и температура фазового согласования генерации второй гармоники (ГВГ), ширины линий ЯМР, линий колебательного спектра, положение края оптического поглощения, люминесценция, фоторефрактивные свойства существенно зависят от химического состава кристалла, и, в первую очередь, от  $R_{Li/Nb}$  [1—5, 16—28]. С использованием этих зависимостей разработан целый ряд методик контроля однородности кристалла и отклонения его состава от конгруэнтного [12, 14, 18, 19, 22, 23, 26, 29].

Эти методы, основанные на измерении какой-либо из физических характеристик кристалла, являются, в значительной мере, косвенными и должны опираться на градуировки, полученные методами химического и физико-химического анализов. Строго говоря, конгруэнтный состав однозначно определяется лишь ординатой дистектической точки на фазовой диаграмме. Более того, использование некоторых методов в значительной степени ограничивается существенной зависимостью физических свойств кристалла от степени его структурного совершенства и присутствия неконтролируемых примесей. И тогда эти методы могут, естественно, давать разные результаты для разных кристаллов даже при одинаковом в них отношении  $R_{Li/Nb}$ . Так, положение края оптического поглощения в значительной степени определяется дефицитом в кислородной подрешетке и наличием примесей, создающих оптически активные энерге-

тические подуровни в запрещенной зоне [22, 26]. Корректность голографического метода определения  $R_{Li/Nb}$  также зависит от наличия фоторефрактивных примесей (или любых примесей, существенно изменяющих коэффициент преломления) [23, 30]. То же самое можно сказать и о методиках, основанных на использовании явления ГВГ.

Кроме того, свойства ИЛ и степень его однородности сильно зависят от термической предыстории кристалла. При понижении температуры ниже  $910^{\circ}\text{C}$  пределы растворимости резко сужаются (рис. 1, б) [1—4, 31, 32]. Вне этих пределов выпадает новая фаза. Ниже  $600^{\circ}\text{C}$  интервал растворимости может составлять только 0.5 мол. % по каждую сторону от точки, соответствующей стехиометрическому составу [3]. Таким образом, конгруэнтный состав оказывается вне области гомогенности. Но, поскольку установление равновесия при низких температурах требует длительного времени, то неравновесные составы, такие как конгруэнтно плавящийся, можно закаливать от высокой температуры. Тем не менее, кристаллы одинакового состава, отличающиеся режимами послеростового отжига, должны отличаться по степени однородности.

В ниобате лития наблюдаются неоднородности плотности кластерного типа, нарушающие трансляционную инвариантность структуры без изменения общей симметрии решетки [33]. Процесс образования таких неоднородностей, по-видимому, подобен процессу спинодального распада твердого раствора. Исходя из вышеизложенного, корректность определения состава ИЛ по уширению линий спектра комбинационного рассеяния (КР) [14, 19], наблюдающемуся при нарушении трансляционной симметрии решетки [3], также, в известной степени, определяется термической предысторией образца.

Однородность состава кристалла вдоль оси роста (определяемую, например, методами голографии или по постоянству угла синхронизма [18, 23]) также нельзя считать однозначным доказательством конгруэнтного состава кристалла. Степень однородности неконгруэнтных монокристаллов

может быть существенно повышена путем использования особых режимов роста и послеростовой обработки. Так, в работе [34] сообщается о существенном повышении однородности кристаллов с составами, сильно отличающимися от конгруэнтных при их выращивании в электрическом поле. В работе [35] подобный результат был достигнут при длительном отжиге вблизи температуры плавления в слабом электрическом поле.

Кроме того, достаточно однородные неконгруэнтные кристаллы сравнительно небольшого размера могут быть выращены из большого объема расплава при малой скорости роста, обеспечивающей диффузию в расплав избыточного компонента, которым обогащается расплав вблизи фронта кристаллизации. Например, стехиометрические кристаллы могут быть выращены из расплава, содержащего  $\approx 58$  мол. %  $\text{Li}_2\text{O}$  [1].

Для понимания и контроля свойств НЛ совершенно необходимы знания о механизмах формирования его дефектной структуры и механизмах повышения степени структурного упорядочения. Поскольку совершенство структуры кристаллов определяет качество многих его физических параметров, в данной работе сделана попытка установить факторы, определяющие тонкие особенности структуры монокристаллов в зависимости от их химического состава и в связи с особенностями их физико-химических свойств как фаз переменного состава. В работе были использованы методы дифференциально-термического анализа (ДТА), измерения интенсивности генерации второй гармоники лазерного излучения (ГВГ), спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) света и рентгенофазового анализа (РФА).

### **Методика эксперимента**

Шихту ниобата лития для достижения высокой технологической равновесности (т. е. максимально возможного перемешивания компонентов) получали путем двукратного обжига при температурах 750 и 900°C. Время каждого обжига составляло 2 часа. Исходные реакционные смеси

( $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{:Nb}_2\text{O}_5$ ), а также спеки после каждого обжига с целью гомогенизации тщательно размалывали при помощи халцедоновой мельницы в течение часа. Дальнейшее повышение однородности состава ниобата лития происходило на стадии спекания керамики при температуре  $1050^\circ\text{C}$  в течение полутора часов. Охлаждение керамики проводили в режиме выключенной печи. Эти технологические режимы обеспечивали однофазность образцов НЛ всех исследованных составов, что контролировалось методами РФА.

Для стабилизации состава пятиокиси ниобия  $\text{Nb}_2\text{O}_{5-x}$  ее переводили (в соответствии с рекомендациями работы [11]) в наиболее устойчивую высокотемпературную  $\alpha$ -форму (речь идет о пятиокиси производства ИХТРЭМС КНЦ РАН). Для этого пятиокись перед приготовлением реакционных смесей прокаливали на воздухе при температуре  $1200^\circ\text{C}$  в течение трех часов.

Выращивание монокристаллов ниобата лития проводили методом Чохральского на установке "Кристалл-2". Методика роста подробно описана в [36].

Контроль отклонения состава шихты НЛ от конгруэнтного осуществляли методом дифференциально-термического анализа (ДТА) с использованием термоанализатора Q-1500 системы "Паулик-Эрдеи". Анализ проводили в платиновом контейнере, навеска составляла ~ 1 г, эталон — прокаленный оксид алюминия. Скорость температурного сканирования составляла 3.75 град/мин при температуре  $T > 1200^\circ\text{C}$ . При  $T < 1200^\circ\text{C}$  скорость нагревания была 15 град/мин.

Спектры комбинационного рассеяния керамических образцов регистрировали модернизированным спектрометром ДФС-24 при возбуждении линией 514.5 нм мощностью до 50 мВт ионного аргонового лазера ИЛМ-120. Все измерения были выполнены при комнатной температуре. Точность определения частот линий составляла  $\pm 1$ , ширин —  $\pm 2 \text{ см}^{-1}$ .

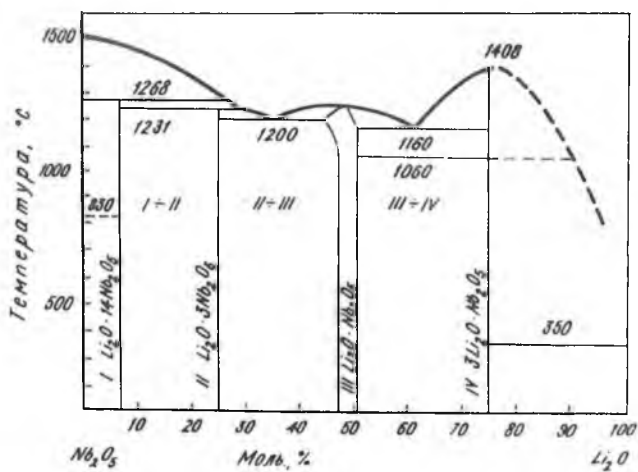
Интенсивность ГВГ регистрировали на микрокристаллических порошках по схеме на отражение при комнатной температуре [37]. Был использован YAG:Nd-лазер с длиной волны излучения  $\lambda = 1064 \text{ нм}$ . Порошки, предназначен-

ные для измерения интенсивности ГВГ, для обеспечения одинаковой дисперсности были отмучены в этиловом спирте. Средний размер частиц составлял 4—5 мкм. Если размер зерна ( $L$ ) меньше максимального значения когерентной длины волны ( $l_{coh}$ ), то интенсивность ГВГ  $I_{2\omega}$  выступает непосредственной мерой нелинейной активности. В этом случае выполняется соотношение  $L_{2\omega} \sim P_s^2$  [37, 38]. Таким образом, на основании данных ГВГ (при обеспечении постоянства размера кристаллических зерен в образцах и величине  $L \leq l_{coh}$ ) можно сопоставлять величины спонтанной поляризации отдельных составов НЛ с различным соотношением  $R_{Li/Nb}$ . Перед каждым измерением проводилось прокаливание шихты НЛ при 550°C в течение трех часов с целью удаления паров воды, существенно искажающих результаты измерений.

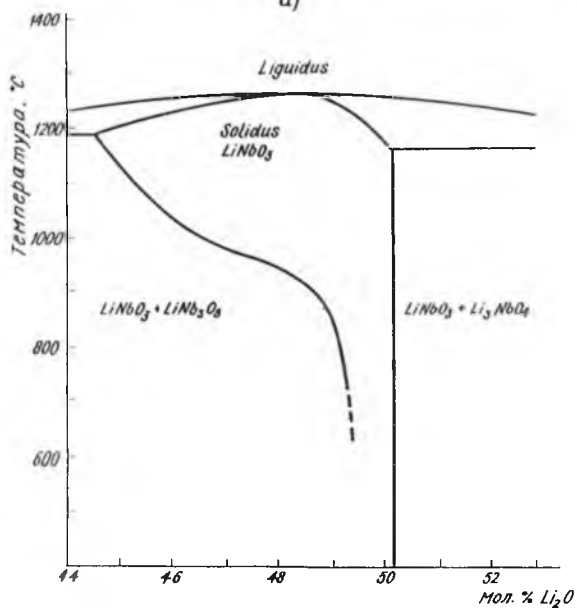
Рентгенофазовый анализ шихты и керамики НЛ проводился на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2.

### Результаты и их обсуждение

Контроль отклонения состава шихты НЛ от конгруэнтного [39] и определение со сравнительно высокой точностью отношения  $R_{Li/Nb}$  соответствующего конгруэнтно плавящемуся составу может быть надежно и просто выполнено с помощью ДТА. При снятии термоаналитических кривых поликристаллических образцов НЛ с различными  $R_{Li/Nb}$  на дифференциальной температурной кривой для конгруэнтного состава должен наблюдаться лишь один ликвидусный эффект. В то же время, при отклонении состава от конгруэнтного на кривых экзотермического или эндотермического эффектов должны появляться достаточно выраженные дополнительные пики (или заметная асимметрия термоаналитических кривых) как для составов обедненных, так и обогащенных по литию (по сравнению с конгруэнтным). Это связано, по-видимому, с солидусными эффектами, поскольку при отклонении состава от конгруэнтного фигуративная точка при нагревании или охлаждении пересекает и кривую ликвидуса, и кривую солидуса (рис. 1).



a)



б)

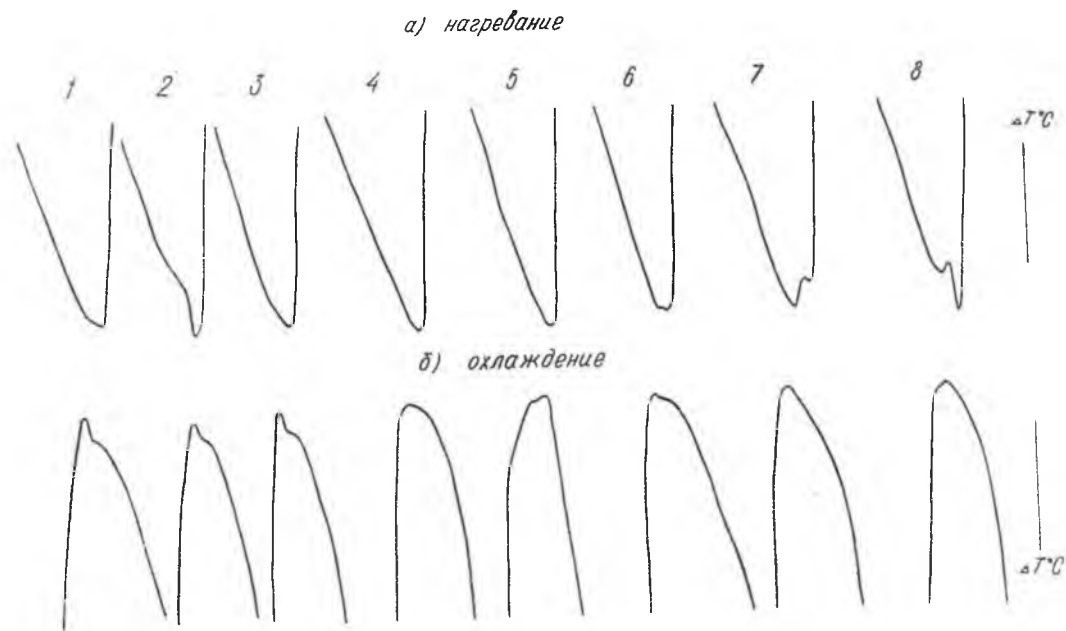
Рис. 1. а) фазовая диаграмма системы  $Li_2O:Nb_2O_5$ ; б) фрагмент фазовой диаграммы системы  $Li_2O:Nb_2O_5$  [32].

Таким образом, дистектической точке на фазовой диаграмме должны отвечать наиболее симметричные термоаналитические кривые эндотермического и экзотермического эффектов.

Для проведения ДТА с особой тщательностью были приготовлены образцы шихты НЛ с содержанием по  $[\text{Li}_2\text{O}] = 48\text{--}50$  мол. % с шагом 0.05 мол. %. С целью более полной гомогенизации системы НЛ ДТА проводился дважды. Причем после первого цикла нагревания происходила выдержка расплава в течение 30 минут выше  $T_{\text{пл}}$  при температуре  $T_{\text{пл}} + 20^\circ\text{C}$ , а после первого охлаждения система выдерживалась в течение 30 минут при  $1230^\circ\text{C}$ . Вид термоаналитических кривых, полученных в результате второго цикла нагревания-охлаждения, лишь незначительно отличался от результатов первого цикла в сторону более четкой выраженности дополнительных пиков или асимметрии основного пика.

На рис. 2 приведены кривые экзо- и эндотермических эффектов, полученные в ходе второго цикла нагревания-охлаждения. Отчетливо видно, что наиболее симметричными являются термоаналитические кривые, соответствующие шихте НЛ с содержанием  $[\text{Li}_2\text{O}] = 48.65$  мол. % (рис. 2 (4)). Уже для составов с концентрацией  $[\text{Li}_2\text{O}] = 48.7$  и 48.6 мол. % четко прослеживается асимметрия пиков охлаждения (рис. 2 (3, 5)). Причем, по мере удаления от состава с 48.65 мол. %  $\text{Li}_2\text{O}$  (как в сторону увеличения, так и в сторону уменьшения содержания лития) асимметрия термоаналитических кривых нагревания-охлаждения возрастает, а для составов с содержанием  $[\text{Li}_2\text{O}] = 48.4$  и 48 мол. % на дифференциально-термических кривых нагревания появляются дополнительные пики.

Таким образом, можно, с известной долей уверенности, утверждать, что ордината дистектической точки на фазовой диаграмме исследованной нами шихты НЛ располагается между 48.6 и 48.7 мол. %  $\text{Li}_2\text{O}$ , что совпадает с данными большинства ранних работ [1—4, 9, 11, 20]. Поскольку для приготовления шихты были использованы исходные компо-



**Рис. 2.** Кривые ДТА шихты ниобата лития различного состава: 1—49.4; 2—48.8; 3—48.7; 4—48.65; 5—48.6; 6—48.55; 7—48.4; 8—48.0 мол. %  $\text{Li}_2\text{O}$ .

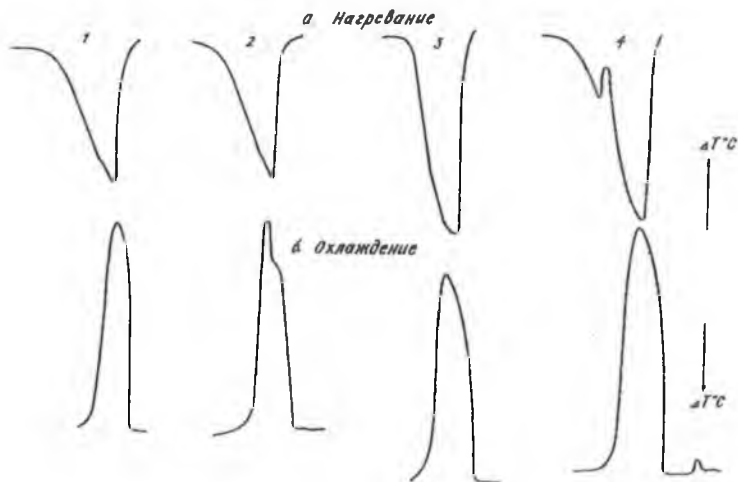


Рис. 3. Кривые ДТА шихты ниобата лития, приготовленной с использованием пятиоксида ниобия, произведенной разными фирмами: завод химреактивов “Красный химик” (1), Соликамский магниевый завод (2), ИХТРЭМС КНЦ РАН (3) и выращенного из их смеси монокристалла (4).

ненты высокой степени чистоты ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$  — о. с. ч. 11–2, и  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  производства ИХТРЭМС с суммарным содержанием катионных примесей  $< 1.5 \cdot 10^{-3}$  мас. %), ошибка в результате измерений могла быть внесена, главным образом, за счет неконтролируемой нестехиометрии по кислороду исходной пятиоксида ниобия. Чтобы проверить насколько использование различных партий пятиоксида (иными словами некоторый разброс в составе пятиоксида  $\text{Nb}_2\text{O}_{5-x}$ ) может влиять на результаты ДТА, было приготовлено три партии шихты НЛ по 1.5—2 кг каждая с использованием пятиоксида ниобия производства ИХТРЭМС (№ 3), Соликамского магниевого завода (№ 2) и завода химреактивов “Красный химик” (№ 1). Исходная реакционная смесь для приготовления шихты № 1 содержала 48.6; № 2 — 48.7; № 3 — 48.65 мол. %  $\text{Li}_2\text{O}$ . Термоаналитические кривые шихты № 1 и № 2 были асимметричны, а № 3 в полном соответствии с результатами, приведенными на рис. 2, достаточно симмет-

ричны (рис. 3). Тем не менее, на дифференциально-термических кривых монокристалла, выращенного из смеси шихты № 1, № 2 и № 3, взятых в равных массовых долях, (чтобы среднее содержание  $\text{Li}_2\text{O}$  составляло ~ 48.65 мол. %, появляются дополнительные пики на кривых эндотермического и экзотермического эффектов (образец для ДТА был взят из хвостовой части монокристалла нулевой ориентации диаметром 55 мм и весом 1.12 кг и размолот на шаровой халцедоновой мельнице). Столь существенное отличие термоаналитических кривых (3) и (4) (рис. 3) вряд ли можно объяснить неоднородностью расплава: смесь шихты № 1, № 2, № 3 была тщательно перемещена в полиэтиленовом барабане и расплав перед выращиванием кристалла был выдержан при температуре выше  $T_{\text{пл}}$  в течение 4 часов. Скорее всего, имел место неодинаковый дефицит кислорода в пятиокисях ниобия № 1, № 2 и № 3, что привело (с учетом ошибки при приготовлении исходных реакционных смесей) к отличию состава расплава от состава шихты № 3.

Согласно [11] область гомогенности  $\text{Nb}_2\text{O}_{5-x}$  ограничена значениями  $x$  от 0.100 (при 900°C) до 0.155 (при 1200°C). С учетом этого, если для расчета состава реакционной смеси используется формула пятиокиси  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , ошибки при взвешивании пятиокиси с неопределенным дефицитом кислорода могут достигать 0.6—0.9 мол. %  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

Термоаналитический контроль отклонения состава шихты от конгруэнтного является достаточно простым и надежным. Появление дополнительных пиков на термоаналитических кривых или их заметная асимметрия однозначно свидетельствует об отклонении состава образца от конгруэнтного. Причем использование метода, в принципе, не требует точного измерения температур эффектов.

Следовательно, хотя дистектическая точка и является единственной особой концентрационной точкой на фазовой диаграмме ниобата лития, для реальных кристаллов значение отношения  $R_{\text{Li}/\text{Nb}}$  в исходной шихте, соответствующее конгруэнтному, определяется, по-видимому, не только фи-

зико-химическими и термодинамическими свойствами системы, но и, в значительной степени, технологическими факторами.

Монокристаллы ниобата лития, выращенные из расплава конгруэнтного состава, отличаются разупорядоченной структурой, поскольку не могут быть свободны от дефектов, сохраняющих зарядовую нейтральность кристалла, и обладают повышенной концентрацией дефектов различного рода [1], а вследствие этого — повышенной чувствительностью к повреждению лазерным излучением, что ограничивает их применение в оптических устройствах. Кристаллы с более высоким содержанием лития, например, кристаллы стехиометрического состава, обладают более упорядоченной решеткой и более стойки к оптическому повреждению. Однако выращивание таких кристаллов достаточно большого размера затруднено вследствие значительной неоднородности состава по длине були, возникающей в процессе роста, что обычно приводит не только к растрескиванию кристалла, но и к разбросу и нестабильности его физических параметров.

Исследование тонких особенностей упорядочения структурных единиц, обусловленных как различиями химического состава, так и термической предысторией кристаллов, с учетом особенностей физико-химических и физических характеристик НЛ, как фазы переменного состава, позволит лучше понять закономерности формирования свойств реальных кристаллов и будет способствовать дальнейшему развитию технологии монокристаллов высокой степени однородности и структурного совершенства.

В идеальном кристалле НЛ порядок чередования катионов вдоль полярной оси должен быть следующим:  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ , вакантный октаэдр [1]. С этой точки зрения наиболее совершенной структурой, казалось бы, должны обладать кристаллы с отношением  $R_{\text{Li}/\text{Nb}} = 1$ , т. е. кристаллы стехиометрического состава, в которых потенциально возможно максимальное заполнение литиевых и ниобиевых позиций в идеальной структуре.

Ниобат лития по особенностям фазовой диаграммы является конгруэнтно плавящейся нестехиометрической фазой переменного состава. Максимум на кривых ликвидуса и солидуса оказывается сильно сглаженным и положение дистектической точки не совпадает со стехиометрическим составом (рис. 1). Это свидетельствует о частичной диссоциации соединения. Величина сдвига дистектической точки от ординаты соединения  $\text{LiNbO}_3$  с  $R_{\text{Li/Nb}} = 1$  находится в прямой связи со степенью диссоциации соединения. Чем больше диссоциировано соединение, тем шире область гомогенности промежуточной фазы и тем больше точка максимума сдвигается в сторону от стехиометрического состава соединения [40].

В работах Н. С. Курнакова промежуточные фазы, в основе которых лежат частично диссоциированные соединения, предложено называть соединениями переменного состава или бертоллидами. Промежуточные фазы на основе недиссоциированных соединений, состав которых подчиняется закону простых (или кратных) стехиометрических соотношений, называют дальтонидами. Характерным признаком дальтонида является сингулярная точка или резко выраженный максимум на кривых ликвидуса и солидуса промежуточной фазы. В этом случае сингулярные точки обнаруживаются также на диаграммах состав-свойство, построенных при разных температурах. Более того, не состав твердой фазы, соответствующий простым стехиометрическим соотношениям, характеризует определенное химическое соединение, а состав, отвечающий сингулярной точке на концентрационных зависимостях различных свойств этой фазы.

Бертоллиды имеют плавные, сглаженные максимумы на кривых ликвидуса и солидуса, которые не относятся к сингулярным точкам, и всегда имеют переменные составы, т. е. заметные области гомогенности. На диаграммах состав-свойство бертоллидных фаз сингулярные точки отсутствуют. При переходе вдоль области гомогенности наблюдается монотонное изменение различных свойств, и в ее пределах

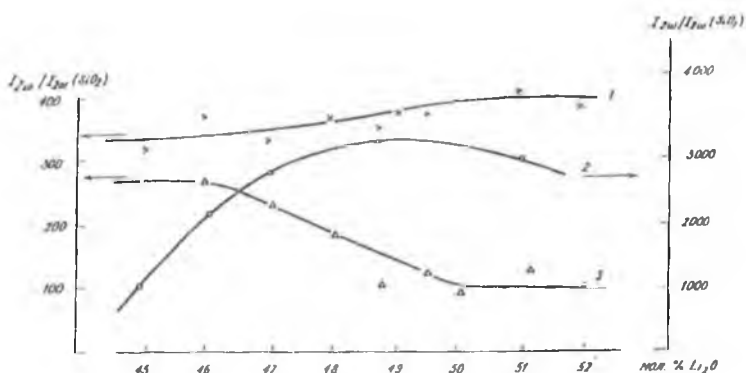


Рис. 4. Зависимость интенсивности сигнала второй гармоники лазерного излучения от состава микрокристаллических порошков ниобата лития: 1 — размер частиц 4—5 мкм, после сушки при 550°C; 2 — размер частиц 20—25 мкм, без сушки; 3 — размер частиц 4—5 мкм, без сушки.

нет четко определенного состава, который бы характеризовался максоимальным порядком в расположении разноименных атомов или ионов [40].

Таким образом, хотя стехиометрический состав НЛ располагается в пределах области гомогенности (как при высоких температурах, так и при комнатной), с учетом вышеизложенного, он не является точкой, отличающейся какими-либо особыми свойствами, а является всего лишь одним из составов в пределах области гомогенности. Действительно многочисленные исследования фазы НЛ (как в виде кристаллов, так и в виде керамики) в широком диапазоне концентраций, охватывающем область гомогенности, не выявили каких-либо сингулярных точек на зависимостях состав-свойство вблизи концентрации, соответствующей отношению  $R_{Li/Nb} = 1$  [1—4, 9, 10, 17, 19, 21, 24].

Наши исследования зависимости интенсивности ГВГ от состава фазы НЛ в диапазоне концентраций  $[Li_2O] = 45—52$  мол. %, которая фактически отвечает зависимости спонтанной поляризации  $P_s(Li/Nb)$ , также выявили лишь монотонное возрастание  $I_{2\omega}/I_{2\omega}(SiO_2)$ , а значит и  $P_s$  (рис. 4). Харак-

тер зависимостей (2, 3) на рис. 4 определяется влиянием на результаты измерений адсорбированных паров воды, а также большими размерами кристаллитов ( $L > l_{\text{coh}}$ ).

Даже для случая стехиометрического состава в реальных кристаллах рентгеноструктурный анализ показывает, что размеры элементарных ячеек более соответствуют такому строению, когда ионы ниобия могут частично замещать ионы лития и находиться в вакантных октаэдрах, и имеется некоторое количество вакансий на позициях ионов лития [1]. Это обусловлено не только неравновесностью процессов кристаллизации реальных кристаллов, но и фундаментальными особенностями формирования структуры фаз переменного состава [1]. Широкая область гомогенности требует наличия протяженного пологого участка кривой зависимости свободной энергии от состава около экстремальной точки [41]. Такая форма кривой реализуется при большой концентрации различного рода структурных дефектов, т. е. при высокой степени собственного беспорядка — вакансий, взаимозамещений катионов в катионных подрешетках и т. д. [1]. Ситуация, когда все позиции в идеальной структуре заняты соответствующими катионами в этих системах не может иметь места даже при наличии потенциальной возможности ( $R_{\text{Li/Nb}} = 1$ ).

Таким образом, степень структурного совершенства подобных фаз переменного состава, обладающих развитой дефектной структурой, должна определяться, главным образом, количеством собственных дефектов, приводящих к максимальному разупорядочению. Такими дефектами в НЛ, видимо, являются ионы ниобия, располагающиеся вдоль полярной оси, в положениях ионов лития [1—4]. Это утверждение находится в полном соответствии с общепринятыми в настоящее время моделями дефектной структуры НЛ: моделью литиевых вакансий (Li-site vacancy model) и моделью ниобиевых вакансий (Nb-site vacancy model). Первая выражается формулой  $[\text{Li}_{1-5x}\text{Nb}_x(\text{Li}_v)_{4x}][\text{Nb}]\text{O}_3$ , где  $(\text{Li}_v)$  обозначает вакансию в литиевой позиции идеальной структуры, и последняя —  $[\text{Li}_{1-5x}\text{Nb}_{5x}][\text{Nb}_{1-4x}(\text{Nb}_v)_{4x}]\text{O}_3$ , где  $(\text{Nb}_v)$

обозначает вакансию в ниобиевой позиции идеальной структуры. Таким образом, сохранение зарядовой нейтральности в этих кристаллах происходит через образование антиструктурных дефектов  $Nb_{Li}$ . Появление каждого такого дефекта сопровождается существенным нарушением трансляционной инвариантности вдоль полярной оси. При этом одноименные катионы в структуре находятся в кристаллически неэквивалентных позициях, а в катионной подрешетке образуются неоднородности плотности кластерного типа, когда рядом могут располагаться несколько неправильно расположенных катионов и (или) вакансий. Протяженность таких областей, обусловленных присутствием антиструктурных дефектов  $Nb_{Li}$  может достигать 5—10 периодов трансляции, а их концентрация в номинально чистых кристаллах значительна ( $\geq 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ) [33]. Кроме того, согласно существующим моделям дефектности структуры ниобата лития, присутствие ионов ниобия в литиевых положениях может сопровождаться изменением их зарядового состояния и локальными нарушениями в кислородной подрешетке кристалла, что приводит к образованию заряженных центров, изменяющих характер оптического поглощения кристалла [1—4, 9, 13].

Исходя из вышесказанного, увеличение концентрации катионов, конкурирующих с ионами ниобия за занятие литиевых позиций в решетке, должно приводить к повышению степени структурного совершенства кристаллов. В отношении ионов лития, такое влияние, улучшающее упорядочение структуры, по-видимому, должно выходить за пределы стехиометрического состава ( $R_{Li/Nb} = 1$ ), и тенденция повышения структурного совершенства должна, вероятно, иметь место и для составов с  $R_{Li/Nb} \geq 1$ .

Исследование спектров КР керамических образцов ниобата лития подтвердило положительное влияние роста содержания катионов лития на упорядочение структуры в пределах области концентраций  $[Li_2O] = 47—52$  мол. %. На рис. 5 приведены фрагменты спектров КР керамических образцов ниобата лития, отличающихся различным отноше-

нием  $R_{Li/Nb}$  в области частот, где проявляются фундаментальные колебания ионов, находящихся в кислородных октаэдрах. Спектр КР монокристалла НЛ в поляризованном излучении в этом диапазоне частот достаточно сложен [42—45]. Он состоит из линий, соответствующих колебаниям  $A_1$  и  $E$ -типа симметрии, которые вследствие полярной природы колебаний расщеплены на продольные (LO) и поперечные (TO). Так, на месте линии с частотой  $240 \text{ см}^{-1}$  в спектре керамического образца в спектре монокристалла в поляризованном излучении наблюдаются две линии, соответствующие колебаниям  $E$ -типа симметрии —  $240$  (LO) и  $236 \text{ см}^{-1}$  (TO). На месте линии с частотой  $261 \text{ см}^{-1}$  присутствуют две линии, соответствующие колебаниям разной симметрии —  $263 \text{ см}^{-1}$   $E$ (TO) и  $255 \text{ см}^{-1}$   $A_1$ (TO). На месте линии  $277 \text{ см}^{-1}$  в спектре монокристалла наблюдаются две линии, отвечающие колебаниям симметрии  $A_1$  —  $275 \text{ см}^{-1}$   $A_1$ (TO) и  $273 \text{ см}^{-1}$   $A_1$ (LO).

Из рис. 5 видно, что интенсивность линии  $277 \text{ см}^{-1}$  возрастает с увеличением содержания лития в керамических образцах. Этот факт является хорошим подтверждением

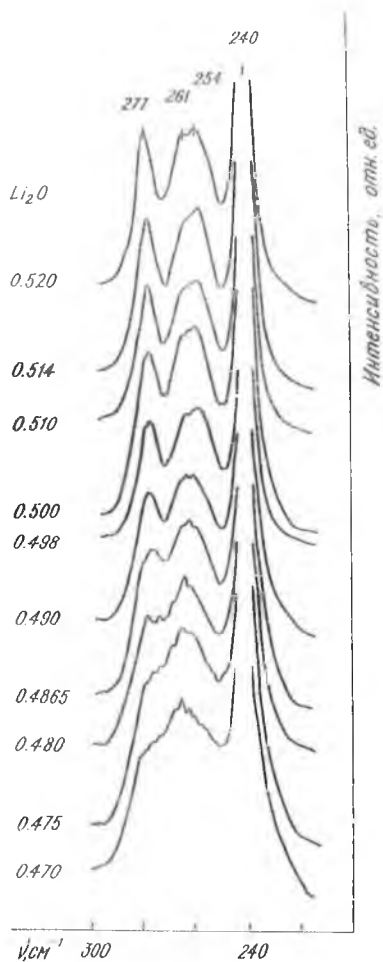


Рис. 5. Участок спектра КР керамических образцов ниобата лития различного состава.

того, что эта линия соответствует фундаментальным колебаниям ионов  $\text{Li}^+$  вдоль полярной оси кристалла. В таком случае линию  $255 \text{ см}^{-1}$   $A_1$  можно отнести к аналогичным фундаментальным колебаниям ионов  $\text{Nb}^{5+}$ . С ростом отношения  $R_{\text{Li}/\text{Nb}}$  все более возрастает заполнение, позиций в структуре, присущих ионам лития, и, значит, все менее вероятно образование антиструктурных дефектов  $\text{Nb}_{\text{Li}}$ . Это объясняет то, что с ростом  $[\text{Li}_2\text{O}]$  вплоть до 52 мол. % происходит улучшение спектра КР, характеризующееся увеличением разрешения линий и некоторым уменьшением их полуширины, что однозначно свидетельствует о повышении степени структурного совершенства НЛ (рис. 5).

Согласно работе [13], незанятых литиевых позиций в НЛ нет. В то же время, даже для случая стехиометрического кристалла ( $R_{\text{Li}/\text{Nb}} = 1$ ) часть литиевых положений в структуре занята ионами ниобия [1]. По-видимому, чтобы довести до минимума вероятность образования антиструктурных дефектов  $\text{Nb}_{\text{Li}}$ , необходим некоторый избыток катионов лития над стехиометрическим. Отсюда также следует, что присутствие избыточных катионов  $\text{Li}^+$  в позициях, не соответствующих их позициям в идеальной структуре (в вакантных октаэдрах, на местах ионов ниобия или в междоузлиях), по-видимому, не ухудшает столь существенно, как антиструктурные дефекты  $\text{Nb}_{\text{Li}}$ , совершенство кристаллической структуры НЛ. Следовательно, основной причиной развитой дефектной структуры в НЛ являются антиструктурные дефекты  $\text{Nb}_{\text{Li}}$ .

Тем не менее стехиометрические монокристаллы НЛ, состав которых располагается вблизи линии сольвуса фазовой диаграммы (правая граница области гомогенности при  $T_{\text{комн}}$  соответствует  $\sim 50.5$  мол. %  $\text{Li}_2\text{O}$  [1—4]) должны иметь более совершенную структуру, чем монокристаллы конгруэнтного или любого другого обогащенного по ниобию состава. Состав стехиометрических монокристаллов близок к составу монокристаллов с максимально возможным содержанием катионов лития. Вырастить монокристаллы с  $R_{\text{Li}/\text{Nb}}$  существенно большим единицы практически невозможно,

так как их состав будет лежать за пределами области гомогенности, т. е. в двухфазной области.

Керамика же может быть получена без изменения симметрии структуры с содержанием  $[\text{Li}_2\text{O}] > 50$  мол. %. Об этом свидетельствует не только улучшение структуры вплоть до  $[\text{Li}_2\text{O}] = 52$  мол. %, но и отсутствие рефлексов на рентгенограммах и линий в спектре КР керамических образцов, соответствующих каким-либо примесным фазам для составов с  $R_{\text{Li}/\text{Nb}} > 1$ , которые не подвергались длительному отжигу ниже  $1000^\circ\text{C}$  (рис. 6).

Вид зависимости ширины линии КР ( $\nu = 152 \text{ см}^{-1}$ ) от содержания  $\text{Li}_2\text{O}$  свидетельствует, в полном согласии с данными работ [14, 19], что состояние системы соответствует равновесию, установившемуся при температуре спекания керамики ( $1050^\circ\text{C}$ , рис. 7). Заметное уменьшение ширины линии КР вплоть до концентрации  $[\text{Li}_2\text{O}] = 51$  мол. % свидетельствует о том, что с увеличением концентрации лития происходит существенный рост числа катионов  $\text{Li}^+$  в литиевых положениях решетки и, соответственно, уменьшается число антиструктурных дефектов  $\text{Nb}_{\text{Li}}$ . При этом структура кристалла, в частности и его катионная подрешетка, заметно упорядочивается. Более слабая зависимость  $s$  от содержания  $\text{Li}_2\text{O}$  при концентрации  $[\text{Li}_2\text{O}] > 51$  мол. % говорит о замедлении этого процесса, но не о его прекращении, что подтверждается ростом интенсивности линии КР  $277 \text{ см}^{-1}$  при  $[\text{Li}_2\text{O}] > 51$  % (рис. 5). Вероятно, при таких концентрациях некоторая часть избыточных ионов лития локализуется в неспецифических для  $\text{Li}^+$  позициях в структуре.

Столь широкая область гомогенности, большое количество собственных дефектов различной природы при сохранении симметрии кристаллической решетки свидетельствует о том, что дефекты в структуре НЛ распределяются не хаотически, а образуют достаточно упорядоченные сверхструктурные решетки. Это было подтверждено нами при исследовании спектров комбинационного рассеяния света монокристаллов ниобата лития с различными видами собственных и искусственно введенных (при легировании катио-

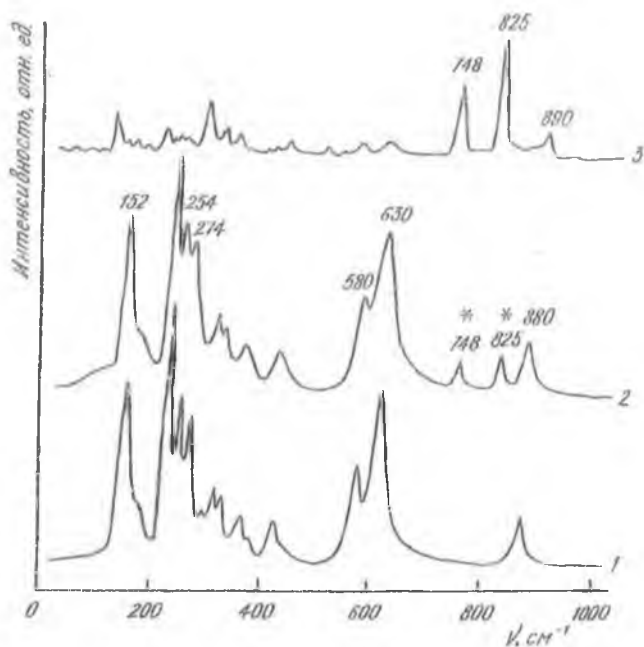


Рис. 6. Спектры комбинационного рассеяния керамических образцов ниобата лития (52 мол. %  $\text{Li}_2\text{O}$ ) и  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$ : 1 — керамический образец  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$ ; 2 — ниобат лития, отожженный при  $650^\circ\text{C}$  в течение 48 часов; 3 — ниобат лития, охлажденный с печью после спекания при  $1050^\circ\text{C}$ .

нами Mg, Zn, В, Gd, Y, Ta, Cu) дефектов. Дополнительная подрешетка кластерообразных дефектов дает свой колебательный спектр, линии которого не укладываются в интерпретацию спектра ниобата лития в рамках фундаментальных колебаний, отличаются сравнительно малой интенсивностью, а их частоты практически не зависят от химичес-

кого состава кристалла (имеется в виду, как отношение  $R_{Li/Nb}$  так и концентрация легирующих примесей). Причем такая подрешетка дефектов, по-видимому, отсутствует в наиболее совершенных в структурном отношении монокристаллах НЛ, в которых  $R \geq 1$  (содержание  $[Li_2O] \geq 50$  мол. %). В спектрах таких кристаллов проявляются только линии, соответствующие фундаментальным колебаниям решетки [46—47].

Наши выводы об упорядоченном расположении неоднородностей в структуре кристалла НЛ коррелируют с рядом работ, касающихся других монокристаллов. Так, в работе [48] обнаружено упорядоченное вхождение в матрицу  $BaTiO_3$  калий-висмутовых комплексов, вызывающее воспроизводимое распределение механических напряжений.

Кроме того, при исследовании легированных монокристаллов НЛ с исходным отношением  $R_{Li/Nb}$  в расплаве, соответствующем конгруэнтно плавящемуся, нами было установлено, что некоторые катионные примеси (Gd, Mg, В, Zn), имеющие ионные радиусы, близкие к радиусам основных катионов, а заряды, промежуточные по отношению к зарядам этих катионов ( $Li^+$ ,  $Nb^{5+}$ ), и, локализуясь, главным образом, на позициях ионов лития [49], в определенном диапазоне сравнительно малых концентраций (0.02—0.6 мас. %), вызывают заметное упорядочение структуры кристаллов ниобата лития [50—57].

Причем степень структурного совершенства таких легированных кристаллов оказывается существенно выше, чем

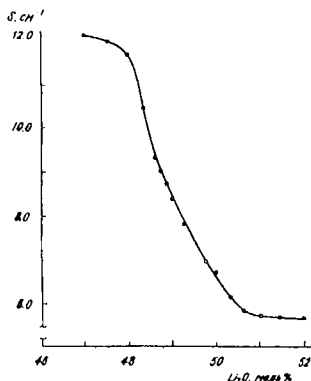


Рис. 7. Зависимость полуширины полосы КР  $152\text{ см}^{-1}$  от состава керамических образцов ниобата лития.

у номинально чистых кристаллов конгруэнтного состава, и они по свойствам приближаются к высокоупорядоченным монокристаллам с более высоким содержанием лития (например, монокристаллам стехиометрического состава, выращиваемым из расплавов с содержанием 58 мол. %  $\text{Li}_2\text{O}$ ). Малые количества примесей лишь незначительно изменяют свойства расплава, и режимы выращивания таких легированных монокристаллов почти не отличаются от режимов роста номинально чистых кристаллов конгруэнтного состава. Кроме того, несмотря на то, что присутствие легирующих примесей несколько смещает отношение  $R_{\text{Li}/\text{Nb}}$  в кристаллах в сторону от конгруэнтного, они оказываются достаточно однородными вдоль оси роста. По-видимому, с определенными легирующими добавками в определенном диапазоне концентраций в расплавах происходит гомогенизация и дистектическая точка, как бы, растягивается до некоего конечного отрезка. В этом случае, при сохранении технологических преимуществ выращивания крупногабаритных монокристаллов НЛ из расплава конгруэнтного состава, легированные монокристаллы по степени структурного совершенства и стойкости к повреждению лазерным излучением приближаются к кристаллам стехиометрического состава, выращивание которых в промышленном масштабе затруднено. Таким образом, не только рост содержания катионов лития, но и внедрение некоторых других катионов, локализующихся на позициях лития и тем самым препятствующих образованию антиструктурных дефектов  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  может повышать степень структурного совершенства фазы переменного состава НЛ.

### Выводы

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 конгруэн-

тно плавящемуся составу, определяется не только физико-химическими и термодинамическими свойствами системы, но и в значительной степени, технологическими факторами.

Стехиометрический состав ( $R_{\text{Li}/\text{Nb}} = 1$ ) не является концентрационной точкой, отличающейся какими-либо особыми свойствами, а всего лишь одним из составов в пределах области гомогенности.

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  $\text{Li}^+$ ), приводит к повышению степени структурного совершенства  $W$ . Причем, чтобы довести до минимума вероятность образования антиструктурных дефектов  $\text{Nb}_{\text{Li}}$ , 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  $\text{Li}^+$  в позициях, не соответствующих их позициям в идеальной структуре, по-видимому, не ухудшает столь существенно, как антиструктурные дефекты  $\text{Nb}_{\text{Li}}$ , совершенство кристаллической структуры НЛ.

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

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

### Список литературы

1. Кузьминов Ю. С. Электрооптический и нелинейно-оптический кристалл ниобата лития. М.: Наука, 1987. 264 с.
2. Rauber A. Chemistry and Physics lithium niobate current topic in materials science. V. 1. Amsterdam, N. Y., Oxford: North Holland Publishing Company, 1978. P. 480—601.
3. Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М.: Мир. 1981. 736 с.
4. Кузьминов Ю.С. Ниобат и танталат лития — материалы для нелинейной оптики. М.: Наука, 1975, 224 с.
5. Акустические кристаллы: Справочник / Под ред. Шаскольской М. П. М.: Наука, 1982. 632 с.
6. Гурздян Г. Г., Дмитриев В. Г., Никогосян Д. Н. Нелинейно-оптические кристаллы. М.: Радио и связь, 1991. 160 с.
7. Shigematsu K., Anzai Y., Morita S. et al. // Japanese J. of Appl. Phys. 1987. V. 26. № 12. P. 1988—1996.
8. Abrahams S. K., Roddy J. M., Bernstein J. L. // J. Phys. Chem. Sol. 1966. V. 27. № 617. P. 997—1012.
9. Abrahams S. C. Properties of lithium niobate. New York, 1989. 234 p.
10. Lerner P., Legras C., Dumas J. P. // J. of Cryst. Growth. 1968. P. 231—235.
11. Кузьминов Ю. С., Осико В. В. // Кристаллография. 1994. Т. 39. № 3. С. 530—533.
12. Кузьминов Ю.С. // Кристаллография. 1995. Т. 40. № 6. С. 1034—1038.
13. Миронов С. Л., Ахмадуллин И. Ш. Голенцев-Кутузов В. А., Мизгачев С. А. // ФТТ. 1995. Т. 37, № 10. С. 3179—3181.
14. Баланевская А. Э., Пятигорская Л. И., Шапиро З. И. и др. // ЖПС. 1983. Т. 38. № 4. С. 662—665.
15. Баласанян Р. Н., Габриелян В. Т., Коканян Э. П. // Кристаллография. 1990. Т. 35. № 6. С. 1545—1547.
16. Sangeeta D., Rajpurkar M. K., Kothiyal G. P., Ghosh B. // Indian J. Phys. 1987. V. A61, № 4. P. 373—376.
17. Srivastava K. N., Gangarh J. R., Rishi M. V., Singh R. // Indian J. of Pure and Appl. Phys. 1984. V. 22. № 3. P. 154—160.
18. Баласанян Р. Н., Полгар К., Эрдеи Ш. // Кристаллография. 1987. Т. 32. № 2. С. 482—485.
19. Scott B. A., Burns G. // J. of the Amer. Cer. Soc. 1972. V. 55. № 5. P. 225—230.
20. Chow K., McKnight H. G., Rothock L. R. // Mat. Reg. Bull. 1974. V. 9. P. 1067—1072.
21. Grabmaier B. C., Wersing W., Koestler W. // J. of Cryst. Growth. 1991. V. 110. P. 339—347.
22. Born E., Willibald E., Hofmann K. et al. // IEEE Ultrasonics symposium. 1988. P. 119—122.
23. Arizmendi L. // J. Appl. Phys. 1988. V. 64. P. 4654—4656.
24. Carruthers J. R., Peterson G. E., Grasso M. // J. of Appl. Phys. 1971. V. 42. № 5. P. 1846—1851.

25. *Krol D. M., Blasse G.* // J. Chem. Phys. 1980. V. 73. P. 163—166.
26. *Foldvari I., Polgar K., Voszka K., Balasanyan R. N.* // Crystal Res. and Technol. 1964. V. 19. № 12. P. 1659—1661.
27. *Gallagher P. K., O'Bryan H. M.* // J. Amer. Ceram. Soc. 1985. V. 68. № 3. P. 147—150.
28. *O'Bryan H. M., Gallagher P. K., Brandle C. D.* // J. Amer. Ceram. Soc. 1985. V. 68. № 9. P. 493—496.
29. *Фенске М., Кузьминов Ю. С.* // Препринт ИОФ РАН. 1988. № 45—43. М.
30. *Volk T. R., Rubina N. M. I.* Phys. Stat. Sol. 1988. V. 108. P. 437—442.
31. *Grabmaier B. C., Willibald E., Born E.* // Siemens Forsth. — u. Entwicke. Ber. Bd. 1988. V. 17. № 3. P. 159—164.
32. *Svaasand L. O., Eriksrud M., Nakken G., Crande A. P.* // J. of Crystal Growth. 1974. V. 22. P. 230—232.
33. *Кострицкий С. М., Канаев И. Ф., Малиновский В. К. и др.* // Изв. РАН. Сер. физ. 1995. Т. 59. № 9. С. 41—47.
34. *Баласаян Р. Н., Габриелян В. Т., Коканян Э. П., Фельдварн И.* // Кристаллография. 1990. Т. 35. № 6. С. 1540—1544.
35. *Дьяков В. А., Лучинский Г. В., Рубина Н. М., Холодных А. И.* // Журнал технической физики. 1981. Т. 51. С. 1557—1560.
36. *Серебряков Ю. А., Лебольд В. В., Сидоров Н. В. и др.* // В кн. Проблемы эффективного использования минерального сырья Кольского полуострова. Апатиты. 1993. С. 55—64.
37. *Леонов А. П., Стефанович С. Ю.* // Получение и применение сегнетоматериалов в народном хозяйстве. М.: МДНТП. 1984. С. 21—26.
38. *Стефанович С. Ю., Иванова Л. А., Астафьев А. В.* Ионная и суперионная проводимость в сегнетозлектриках. М.: НИИТЭХИМ. 1989. 80 с.
39. *Марусин В. В., Павлова Т. А., Белов В. В., Шапиро З. И.* // Тез. докл. III Всесоюзной конференции по физико—химическим основам технологии сегнетозлектрических и родственных материалов. Звенигород. 1988. С. 45.
40. *Захаров А. М.* Диаграммы состояния двойных и тройных систем. М.: Металлургия. 1990. 240 с.
41. Соединения переменного состава: Коллектив авторов / Под ред. *Ормонта Б. Ф.* Ленинград: Химия. 1969. 520 с.
42. *Schaufele R. F., Weber I. I.* // Phys. Rev. 1966. V. 152. № 2. P. 705—709.
43. *Barker A. S., London R.* // Phys. Rev. 1967. V. 158. № 2. P. 433—445.
44. *Yang X., Lan G., Li B., Wang H.* // Phys. State. Sol. (b). 1987. V. 141. P. 287—300.
45. *Горелик В. С.* // Труды ФИАН. 1982. Т. 132. С. 15—140.
46. *Сидоров Н. В., Палатников М. Н.* // Тезисы докладов XXI съезда по спектроскопии. Звенигород. 1995. С. 38.
47. *Сидоров Н. В., Палатников М. Н., Серебряков Ю. А. и др.* // Неорганические материалы. 1997. Т. 33. № 3. С. 1—11.
48. *Кориунов О. Ю., Крайник Н. Н., Камзина Л. С., Флерова С. А.* // ФТТ. 1995. Т. 37. № 10. С. 2945—2953.
49. *Петросян А. М., Чекалян К. О., Оганесян А. С., Шархитулян Р. О.* // Тезисы Восьмой Всесоюзной конференции по росту кристаллов. Харьков. Т. 3. Ч. II. С. 366—367.

50. *Личков А. А., Сидорова Н. В., Серебряков Ю. А.* // Ж. прикладной спектроскопии. 1992. Т. 56, № 4. С. 670—673.
51. *Sidorov N. V., Serebryakov Yu. A.* // *Ferroelectrics*. 1994. V. 160. P. 101—105.
52. *Сидорова Н. В., Серебрякова Ю. А., Лебольд В. В.* // Ж. прикладной спектроскопии. 1992. Т. 56, № 2. С. 319—322.
53. *Serebryakov Yu., Sidorov N., Palatnikov M. et al.* // *Ferroelectrics*. 1995. V. 167. P. 181—189.
54. *Sidorov N. V., Serebryakov Yu. A.* // *Vibrational Spectroscopy*. 1994. № 6. P. 215—223.
55. *Серебряков Ю. А., Сидорова Н. В., Палатников М. Н. и др.* // Неорганические материалы. 1992. Т. 28, № 9. С. 1988—1994.
56. *Сидорова Н. В., Серебрякова Ю. А.* // Труды Второй Международной конференции “Реальная структура и свойства ацентричных кристаллов”. Александров. ВНИИ-СИМС, 1995. С. 338—356.
57. *Сидорова Н. В., Серебрякова Ю. А.* // Труды Второй Международной конференции “Реальная структура и свойства ацентричных кристаллов”. Александров. ВНИИ-СИМС, 1995. С. 327—337.

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

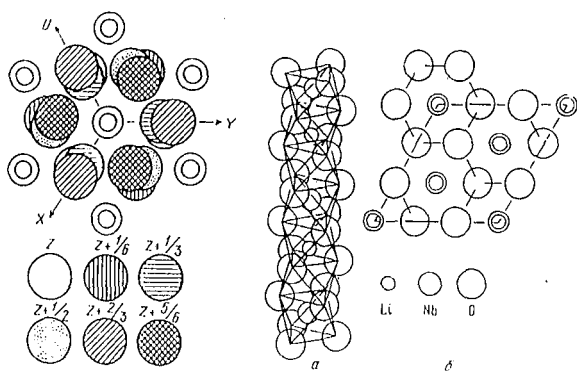
Н. В. Сидоров, М. Н. Палатников, В. Т. Калинин

Широчайший спектр применений материалов на основе кристаллов ниобатов–танталатов щелочных металлов делают их объектами весьма привлекательными для исследований [1—6]. Важную роль в формировании физических характеристик материалов играют тонкие особенности упорядочения структуры, обусловленные изменениями состава или присутствием примесей [1, 2]. Знание закономерностей такого влияния позволяет модифицировать свойства кристаллов в желаемом направлении. В сегнетоэлектрических кристаллах ниобатов–танталатов щелочных металлов, характеризующихся достаточно “рыхлой упаковкой” и широкой областью гомогенности на фазовой диаграмме и, следовательно, могущих расти с переменным химическим составом, роль структурного упорядочения в формировании физических параметров исключительно велика [1, 2, 6].

В настоящей работе структурное упорядочение в кристаллах ниобатов–танталатов щелочных металлов исследовано по спектрам комбинационного рассеяния света (КР). Помимо чисто прикладных аспектов, исследование фононных спектров кристаллов при переходе от упорядоченных структур к разупорядоченным, а также при переходе от индивидуальных соединений к твердым растворам представляет существенный самостоятельный интерес.

## Сегнетоэлектрический кристалл ниобата лития

Как и все соединения, характеризующиеся широкой областью гомогенности на фазовой диаграмме (44.5—50.5 мол. %  $\text{Li}_2\text{O}$  при 1460 К и 49.5—50.5 мол. %  $\text{Li}_2\text{O}$  при 293 К [1,



**Рис. 1.** Проекция кристаллической структуры ниобата лития на плоскость (0001) (а, б) и фрагмент структуры ниобата лития (2) [9].

7]), кристалл ниобата лития отличается сильно дефектной структурой, степень разупорядочения которой зависит от многих факторов [1, 2]. Состояние дефектности в значительной степени формирует физические характеристики кристалла. Причем тип и количество собственных дефектов определяется многими причинами: отклонением состава кристалла от стехиометрического, термической предысторией кристалла, кинетикой кристаллизации, отличием условий кристаллизации от равновесных, замораживанием высокотемпературного беспорядка, наследованием дефектов затравки, механическими напряжениями в кристалле и т. д. Наличие собственных дефектов в кристаллической структуре обусловлено, в основном, отличием состава кристалла от стехиометрического и неравновесностью условий кристаллизации.

Фрагменты идеальной кристаллической структуры ниобата лития изображены на рис. 1 [8, 9]. Основу структуры составляют слегка деформированные кислородные октаэдр-

ры  $O_6$ , соединенные между собой так, что у них имеются общие грани и ребра. Кислородный каркас построен по типу плотнейшей гексагональной упаковки. Причем октаэдрические пустоты каркаса расположены вдоль полярной оси  $Z$  и только на две трети могут быть заполнены катионами ( $Li^+$ ,  $Nb^{5+}$ , примесные катионы), а остальные октаэдрические и тетраэдрические пустоты остаются вакантными. В идеальном кристалле порядок чередования катионов вдоль полярной оси должен быть следующим:  $Li^+$ ,  $Nb^{5+}$ , вакантный октаэдр [1]. С этой точки зрения структурой, близкой к идеальной, потенциально могут обладать монокристаллы стехиометрического состава ( $R = [Li]/[Nb] = 1$ ) высокой степени совершенства. В кристаллах, обедненных по литию ( $R < 1$ ), в том числе и в кристаллах конгруэнтного состава ( $R = 0.946$ ), катионная подрешетка существенно разупорядочена [1, 2].

Ромбоэдрическая элементарная ячейка кристалла ниобата лития характеризуется пространственной группой  $C_{3v}^6$  ( $R3c$ ) и содержит две формульные единицы [8, 9]. В КР и ИК-поглощении активны  $4A_1 + 9E$  фундаментальных колебаний. При этом вследствие полярной природы колебаний происходит их расщепление на продольные (LO) и поперечные (TO). Кроме того, существуют  $A_1 + E$  акустических и  $5A_2$  оптических колебаний, которые в спектрах КР и ИК-поглощения при  $k = 0$  не должны проявляться [10—13]. Таким образом, в КР, при условии распространения фононов вдоль главных кристаллографических осей, с учетом LO—TO расщепления, должно проявляться 26 линий, соответствующих фундаментальным фононам. В спектрах поликристаллических образцов следует ожидать проявления только 13 линий, соответствующих фундаментальным фононам  $A_1$  и  $E$  типов симметрии.

Колебательные спектры (КР и ИК) сегнетоэлектрической фазы моно- и поликристаллов ниобата лития к настоящему времени исследованы достаточно подробно [10—27]. Одной из основных задач этих исследований было отнесение линий, соответствующих фундаментальным фононам, по

типам симметрии и к LO и TO виду. Эта задача решалась в основном путем исследования спектров КР ориентированных монокристаллов в поляризованном излучении с использованием различных геометрий рассеяния [10—18], включая измерения угловых зависимостей частот смешанных LO—TO (анизотропных, косых) фононов [19—21] и объемных поляритонов [22, 23]. В работах [11, 13, 19, 24—26] исследованы спектры ИК отражения и поглощения. Однако ИК-спектры поглощения в поляризованном излучении практически не изучены из-за трудностей получения тонких ориентированных монокристаллических образцов.

Результаты этих исследований интерпретированы без учета тонких особенностей сложного внутреннего строения реальных кристаллов, имевшихся в распоряжении исследователей, в приближении идеальной структуры стехиометрического состава ( $R = 1$ ). В то же время для исследований были использованы, как правило, образцы конгруэнтного состава ( $R = 0.946$ ), которые выращиваются, обычно, в промышленных условиях. Результаты, полученные разными авторами, фактически соответствуют кристаллам различной внутренней структуры и носят поэтому противоречивый характер. Попытки учета химического состава кристаллов ниобата лития при исследовании спектров КР сделаны в работах [15, 17, 27].

На рис. 2 приведены спектры КР кристалла конгруэнтного состава в геометрии рассеяния  $X(ZZ)Y$  (активны фононы  $A_1$  (TO) типа симметрии) и в геометрии рассеяния  $X(ZX)Y$  (активны фононы  $E$ (TO) и  $E$ (LO) типов симметрии). Видно, что спектры, соответствующие фундаментальным колебаниям  $A_1$  и  $E$  типов симметрии, существенно различаются: линии, отвечающие колебаниям  $E$  типа симметрии менее интенсивные и гораздо уже линий, соответствующих колебаниям  $A_1$  типа симметрии. Поскольку  $A_1$  тип симметрии соответствует колебаниям ионов вдоль полярной оси кристалла, а  $E$  тип симметрии — колебаниям ионов перпендикулярно к ней, то эти факты указывают на сильную анизотропию упругих постоянных кристалла и более существ-

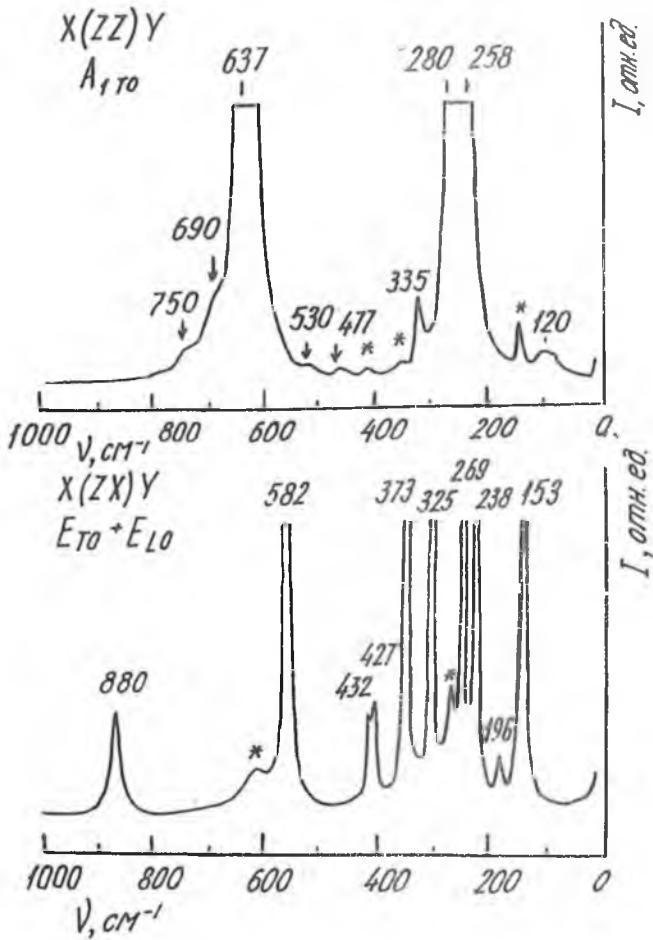


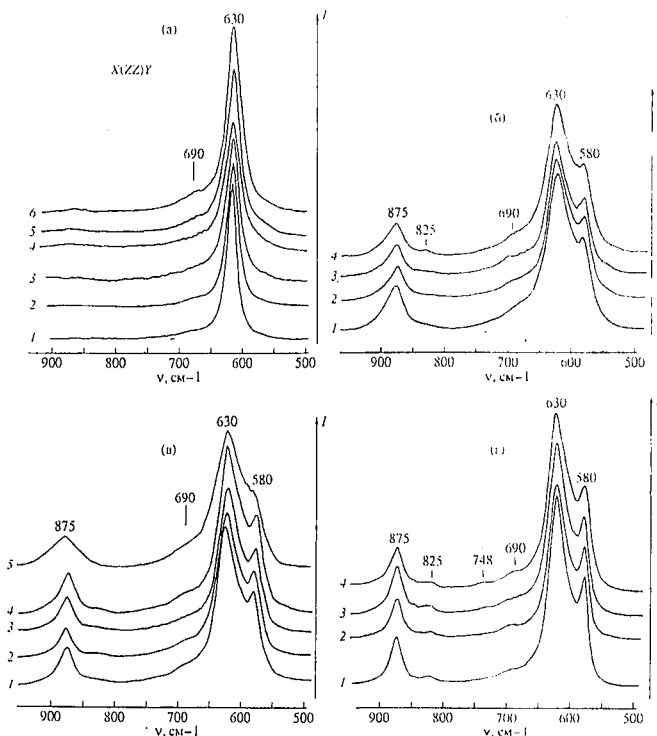
Рис. 2. Спектры КР монокристалла ниобата лития конгруэнтного состава в геометриях рассеяния  $X(ZZ)Y$  и  $X(ZX)Y$ .  $T = 77 \text{ K}$ .

венное разупорядочение структуры в направлении полярной оси.

В спектрах, показанных на рис. 2, проявляются линии, соответствующие не только фундаментальным колебаниям  $A_1$  и  $E$  типов симметрии. Так, в геометрии рассеяния  $X(ZZ)Y$ , где в соответствии с правилами отбора должны проявляться только фононы  $A_1$  типа симметрии, наряду с основными (наиболее интенсивными) линиями, присутствует ряд дополнительных (“лишних”) слабых максимумов. Появление некоторых из них обусловлено ошибками поляризационных измерений и эффектом фоторефракции. Эти линии на рис. 2 помечены звездочками. В тоже время присутствие ряда других малоинтенсивных линий не может быть так объяснено, поскольку эти линии не наблюдаются в спектрах конгруэнтных кристаллов в других геометриях рассеяния, а также в спектрах кристаллов стехиометрического состава, но уверенно обнаруживаются в спектрах поликристаллов различной степени упорядочения, рис. 3 [27]. Такие линии на рис. 2 в спектрах помечены стрелками.

Присутствие этих линий в спектрах, на наш взгляд, обусловлено проявлением тонких особенностей упорядочения структурных единиц в кристалле ниобата лития. При этом существенно отметить тот факт, что дополнительные линии наблюдаются в основном в геометриях рассеяния, где проявляются фононы  $A_1$  типа симметрии, соответствующие колебаниям ионов вдоль полярной оси кристалла, например, в геометриях  $X(ZZ)Y$  и  $Y(XY)Z$  и др. В тоже время спектры, соответствующие колебаниям  $E$  типов симметрии, достаточно хорошо совпадают со спектрами фундаментальных колебаний. Этот факт указывает на существенную роль упорядочения катионной подрешетки кристалла ниобата лития в формировании колебательного спектра.

Теоретические модели, описывающие упорядочение катионной подрешетки кристаллов ниобата лития различного химического состава на основе точечных дефектов изложены в работах [1, 28—32].



**Рис. 3.** Фрагменты спектров КР ( $T = 293$  К) в области частот колебаний кислородных октаэдров монокристаллов ниобата лития конгруэнтного состава (а) и керамических образцов с  $\text{SLi}_2\text{O} = 47.5$  моль. % (б), конгруэнтного (в) и стехиометрического (г) составов после выдержки в течение 6 час при 293 (1), 970 (2), 1070 (3), 1170 (4), 1270 (5), 1370 К (6).

Достаточно полное и корректное согласование особенностей структурного упорядочения таких сложных кристаллов, как ниобат лития с его колебательным спектром представляет собой сложную проблему. Такие кристаллы, даже вы-

ращенные в одинаковых условиях, часто отличаются химическим составом и существенно различным состоянием дефектности [1, 2]. Формула  $\text{LiNbO}_3$  описывает химический состав кристалла ниобата лития лишь достаточно условно. Она характеризует состав идеального (бездефектного) кристалла, не существующего в реальных условиях. В действительности химический состав кристаллов, характеризующийся столь широкой областью гомогенности, может значительно отличаться от описываемого этой формулой [1, 2, 27—33]. При этом пространственная группа, характеризующая элементарную ячейку кристалла, не изменяется, но параметры ячейки могут колебаться в небольших пределах [1].

Спектры КР очень чувствительны к изменению состава кристалла ниобата лития в пределах области гомогенности [33, 34]. В частности, ширины линий и их интенсивности заметно изменяются с изменением  $R = [\text{Li}]/[\text{Nb}]$ . Между составом кристалла и шириной линий существует заметная корреляция [33], рис. 4. Эта корреляция сохраняется и для расплавов системы  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$  [35].

Доминирующего взгляда на влияние собственной дефектной структуры на физические, в частности, оптические характеристики кристалла ниобата лития в настоящее время нет. Отсутствие существенных изменений в оптическом поглощении (в окраске кристаллов) при изменении  $R$  в пределах области гомогенности свидетельствует о том, что не происходит компенсации зарядов недостающих ионов  $\text{Li}^+$  (при  $R < 1$ ) или ионов  $\text{Nb}^+$  (при  $R > 1$ ) за счет образования центров окраски, например, за счет электронов, локализованных на кислородных вакансиях [1—4]. В то же время наличие значительного эффекта фоторефракции свидетельствует о присутствии в структуре достаточно большого количества энергетических уровней, с которых электроны способны мигрировать по кристаллу под действием лазерного излучения с последующей локализацией на глубоких подуровнях захвата в запрещенной зоне [1]. В этом отношении номинально чистые кристаллы ниобата лития отлича-

ются от перовскитовых структур типа  $\text{BaTiO}_3$ , в которых отклонения от стехиометрии связаны обычно с проявлением центров окраски и увеличением электропроводности. Одновременное увеличение и плотности, и объема элементарной ячейки в области недостатка  $\text{Li}_2\text{O}$  ( $R < 1$ ) позволяет предположить, что в таких кристаллах ниобата лития часть избыточных ионов  $\text{Nb}^{5+}$  может находиться в позициях ионов  $\text{Li}^+$  и располагаться в других дополнительных положениях элементарной ячейки. При этом из-за соображений электронной нейтральности должно образоваться необходимое количество вакансий в литиевой или ниобиевой подрешетках.

Степень структурного совершенства номинально чистых фаз переменного состава, подобных кристаллу ниобата лития, обладающих развитой дефектной структурой, должна определяться, главным образом, количеством собственных дефектов, приводящих к максимальному разупорядочению структуры [1—4, 28—31]. В катионной подрешетке кристаллов стехиометрического состава (наиболее высокоупорядоченные кристаллы) экспериментально наблюдаются вакансии на позициях ионов  $\text{Li}^+$ , а ионы  $\text{Nb}^{5+}$  могут замещать ионы  $\text{Li}^+$  и находиться в вакантных октаэдрах [1]. Основными дефектами кристалла ниобата лития конгруэнтного состава являются, видимо, избыточные ионы  $\text{Nb}^{5+}$ , расположенные в кислородных октаэдрах в позициях ионов  $\text{Li}^+$  [1]. Это утверждение находится в полном соответствии с общепринятыми в настоящее время моделями дефектной структуры ниобата лития: моделью литиевых вакансий (*Li-site vacancy model*) и моделью ниобиевых вакансий (*Nb-site vacancy model*). Первая выражается формулой  $[\text{Li}_{1-5x}\text{Nb}_x(\text{Li}_v)_{4x}] [\text{Nb}]_x\text{O}_3$ , где  $(\text{Li}_v)$  обозначает вакансию в литиевой позиции идеальной структуры, последняя — формулой  $[\text{Li}_{1-5x}\text{Nb}_{5x}] [\text{Nb}_{1-4x}(\text{Nb}_v)_{4x}] \text{O}_3$ , где  $(\text{Nb}_v)$  обозначает вакансию в ниобиевой позиции идеальной структуры. Таким образом, сохранение зарядовой нейтральности в этих кристаллах происходит через образование антиструктурных дефектов  $\text{Nb}_{\text{Li}}$ . Увеличение плотности в обогащенных ниобием кристаллах не может быть интерпретировано в рамках мо-

дели кислородных вакансий. Этот тип дефектов играет, видимо, незначительную роль в сохранении электронейтральности кристаллов [32].

Таким образом, наличие в структуре ниобата лития собственных и примесных катионных дефектов сопровождается существенными нарушениями трансляционной инвариантности в катионной подрешетке вдоль полярной оси. При этом структурный беспорядок может быть очень сложным: прежде всего одноименные катионы могут находиться в кристаллографически неэквивалентных позициях — на месте других катионов и вакансий. В катионной подрешетке могут при этом образовываться неоднородности плотности кластерного типа в виде групп катионов и вакансии [1, 28, 29, 36]. Протяженность таких кластерообразных областей может быть достаточно большой и достигать 5—10 периодов трансляций, а их концентрация в номинально чистом кристалле конгруэнтного состава может быть значительна ( $> 10^{20} \text{ см}^{-1}$ ) [36, 37].

В кристаллах ниобата лития возможны микровключения с ильменитоподобной структурой размерами также в несколько периодов трансляций [25]. Эти микровключения могут возникать вследствие деформации основной кристаллической структуры вблизи собственных дефектов  $\text{Nb}_{\text{Li}}$ , которые наиболее характерны для кристаллов с  $R < 1$  [25, 37—39]. В результате могут образовываться сложные дефекты в виде кластеров, включающих в себя, помимо микровключений с ильменитной структурой, заряженные центры:  $\text{Nb}^{4+}$ ,  $\text{V}_{\text{Li}}^+$ ,  $\text{V}_{\text{Nb}}^{5+}$ ,  $\text{V}_0$  [28, 29]. В катионных подрешетках легированных кристаллов, кроме того, происходит образование молекулярных комплексов [1]. Величина и направление спонтанной поляризации в таких кластерах могут сильно отличаться от средних значений этих величин по кристаллу, а сами кластерные дефекты, в свою очередь, могут образовывать в структуре ниобата лития упорядоченные подрешетки, а не быть хаотически распределены по кристаллу. Этот вопрос является предметом специальных исследований [27].

Таким образом, формы разупорядочения катионов в катионной подрешетке кристаллов ниобата лития могут быть весьма многообразными и определяться многими факторами, постоянство которых трудно реализовать в экспериментах при получении монокристаллов.

В процессе твердофазного высокотемпературного синтеза ниобата лития в смесях  $\text{Li}_2\text{CO}_3:\text{Nb}_2\text{O}_5 = 1:1$  ниобат лития может не являться единственным продуктом [1, 40—43]. Наряду с ним могут образовываться ниобаты других составов и, прежде всего,  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  и  $\text{LiNb}_3\text{O}_8$ . При высоких температурах они вступают во взаимодействие между собой и исходными компонентами шихты. При синтезе, таким образом, может происходить целый ряд твердофазных химических реакций.

К описанному выше необходимо добавить, что свойства кристаллов ниобата лития и степень его структурного совершенства сильно зависят от термической предыстории кристалла. При комнатной температуре кристаллы ниобата лития с  $R < 1$  метастабильны и в определенных условиях их структура может распадаться с выделением других фаз [1, 2, 7, 43]. Такое возможно потому, что составы с  $R < 1$  при комнатной температуре оказываются вне области гомогенности системы  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$  [7].

Исходя из вышеизложенного, можно предположить, что внедрение в структуру ниобата лития примесных катионов, конкурирующих с катионами  $\text{Nb}^{5+}$  за занятие литиевых позиций в решетке, в определенном диапазоне концентраций должно приводить к повышению степени структурного совершенства кристалла. Этот факт был обнаружен в работах [44, 45]. В отношении ионов  $\text{Li}^+$ , замещающих ионы  $\text{Nb}^{5+}$ , такое влияние, повышающее упорядочение структуры, видимо, должно выходить за пределы стехиометрического состава: тенденция повышения структурного совершенства, вероятно, должна иметь место и для составов с  $R = [\text{Li}]/[\text{Nb}] > 1$ .

Наши исследования спектров КР керамических образцов ниобата лития подтвердили положительное влияние роста

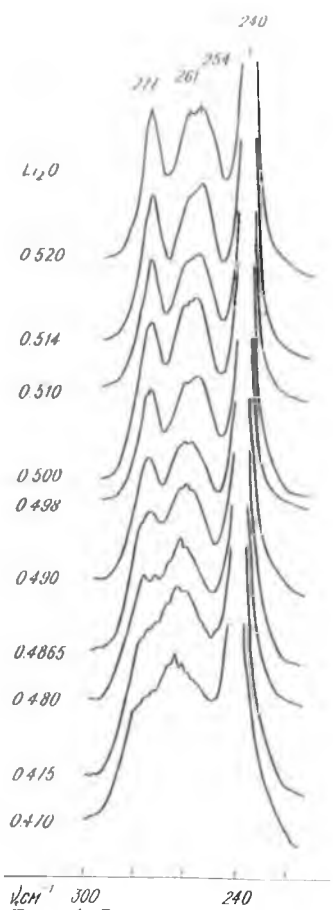


Рис. 4. Зависимость полуширины линии ( $\nu = 152 \text{ см}^{-1}$ ) в спектре КР ниобата лития от состава керамических образцов.

тальным колебаниям ( $A_1$ ) ионов  $\text{Li}^+$  вдоль полярной оси кристалла. В таком случае линию  $255 \text{ см}^{-1}$  можно отнести к аналогичным колебаниям ионов  $\text{Nb}^{5+}$ .

содержания катионов  $\text{Li}^+$  на упорядочение структуры в пределах области концентраций  $[\text{Li}_2\text{O}] = 47\text{—}52$  мол. %. На рис. 4 приведены фрагменты спектров КР керамических образцов ниобата лития, отличающихся различным отношением  $R = [\text{Li}]/[\text{Nb}]$ , в области частот, где проявляются фундаментальные колебания ионов, находящихся в кислородных октаэдрах.

Спектр КР монокристалла ниобата лития в поляризованном излучении в этом диапазоне частот достаточно сложен и однозначно не интерпретирован [11—17]. Он состоит из линий, соответствующих колебаниям  $A_1$  и  $E$  типов симметрии, которые вследствие полярной природы колебаний расщеплены на  $L_O$  и  $T_O$ . Из рис. 5 видно, что интенсивность линии  $277 \text{ см}^{-1}$  заметно возрастает с увеличением содержания лития в керамических образцах. Этот факт, на наш взгляд, является хорошим подтверждением того, что линия с частотой  $277 \text{ см}^{-1}$  соответствует полностью симметричным фундамен-

Интенсивность, отн. ед.

С ростом величины  $R = [Li]/[Nb]$  должно возрастать упорядочение катионной решетки ниобата лития вследствие увеличения заполнения ионами  $Li^+$  собственных позиций в структуре и, таким образом, становится все менее вероятным образование антиструктурных дефектов, когда ионы  $Nb^{5+}$  находятся в позициях ионов  $Li^+$  ( $Nb_{Li}$ ). Этот факт находит свое отражение в спектрах КР: ширины линии, соответствующих  $A_1$  колебаниям ионов  $Li^+$  и  $Nb^{5+}$ , заметно уменьшаются, рис. 5. Таким образом, с увеличением содержания ионов  $Li^+$  в номинально чистом кристалле ниобата лития происходит повышение степени структурного совершенства вследствие повышения упорядочения катионов  $Li^+$ ,  $Nb^{5+}$  и вакантных октаэдров вдоль полярной оси.

Зависимость ширин линий в спектре КР керамических образцов ниобата лития от содержания  $Li_2O$  (рис. 5) находится в полном согласии с данными работ [33, 34] и свидетельствует о том, что состояние системы соответствует равновесию, установившемуся при температуре спекания керамики (1323 К). Заметное уменьшение ширин линий вплоть до концентрации  $[Li_2O] = 51$  мол. % (рис. 5) подтверждает вывод о том, что с увеличением концентрации лития, видимо, происходит рост числа катионов  $Li^+$  в "правильных" литиевых октаэдрах решетки. При этом структура кристалла, в частности, его катионная подрешетка заметно упорядочивается. Более слабая зависимость ширин линии КР от содержания  $Li_2O$  при концентрациях  $[Li_2O] >$

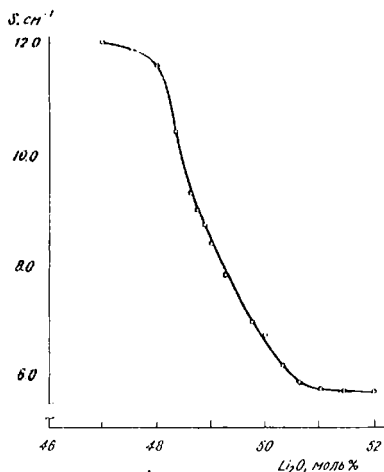


Рис. 5. Фрагменты спектра КР керамических образцов ниобата лития различного химического состава в области частот трансляционных фундаментальных колебаний ионов  $Li^+$  и  $Nb^{5+}$

50 мол. % более говорит о замедлении этого процесса, но не о его прекращении, что подтверждается также незначительным ростом интенсивности линии  $277 \text{ см}^{-1}$ , рис. 4.

Впервые внимание на зависимость спектров КР от стехиометрии и примесного состава кристалла ниобата лития было обращено в работах [15, 33, 34, 47, 48]. Дефекты кристаллической решетки могут быть очень многообразны в своих проявлениях в колебательном спектре [15, 49, 50]. Для большинства реальных кристаллов ниобата лития с изменением величины  $R = [\text{Li}]/[\text{Nb}]$  в пределах области гомогенности из-за повышенной дефектности вследствие пространственных хаотических локальных нарушений трансляционной симметрии, как правило, наблюдается лишь уширение линий спектра КР [15, 17, 27]. При этом спектр фундаментальных колебаний в целом соответствует спектру фундаментальных колебаний кристалла стехиометрического состава. Однако в некоторых случаях для кристаллов с  $R < 1$  наблюдается появление в спектре линий, запрещенных правилами отбора для пространственной группы  $C_{3v}^6 (R3c)$  [27, 45], рис. 3, 6.

Это происходит потому, что при определенных условиях примеси или собственные дефекты могут локализоваться в решетке так, что стабилизируется структура несколько отличная от структуры кристалла стехиометрического состава [25, 38, 50—52]. Колебательный спектр такого кристалла может существенно отличаться от спектра кристалла стехиометрического состава. Хаотические нарушения дефектами трансляционной симметрии кристалла, не изменяющие пространственную группу, характеризующую его элементарную ячейку, приводят обычно к дефазировке колебаний в кристалле [49]. Такая хаотическая дефазировка фононов на дефектах статистически может быть смоделирована пространственно затухающими волнами с коэффициентом затухания  $\chi = 1/l$  ( $l$  — среднее междефектное расстояние) [49]. Затухание приводит к уширению линии вследствие нарушении условия интерференции в процессе рассеяния.

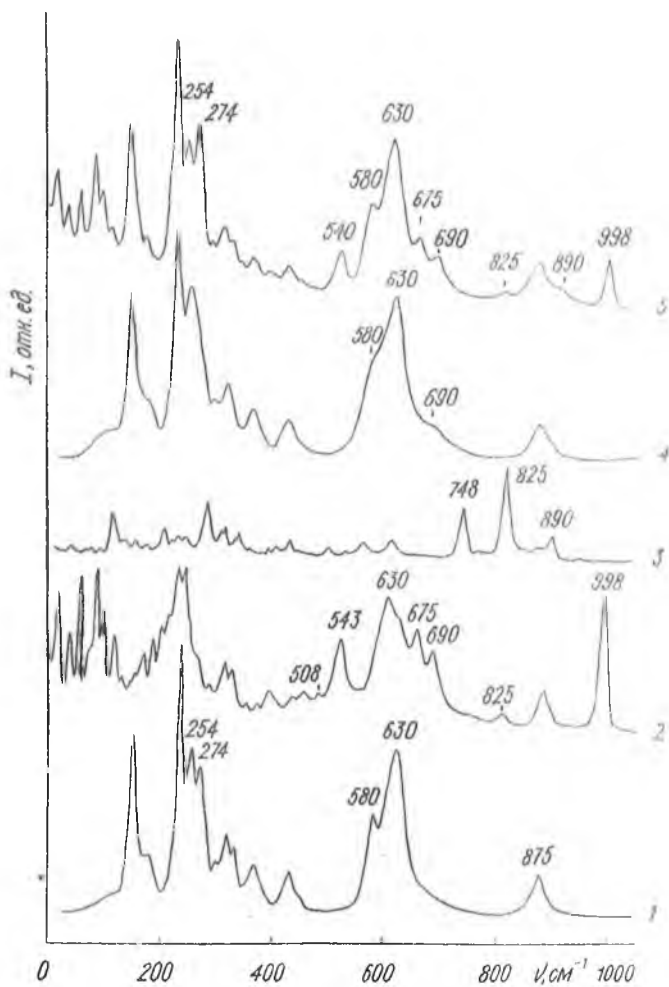


Рис. 6. Спектры КР ( $T = 293$  К) керамических образцов ниобата лития конгруэнтного состава (1),  $\text{LiNb}_3\text{O}_8$  (2),  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  (3), ниобат лития конгруэнтного состава, подвергнутый нагреву в течение 20 часов при 1300 К (4), ниобат лития, содержащий фазы  $\text{LiNb}_3\text{O}_8$  и  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$ .

Так, из рис. 5 видно, что при изменении концентрации  $\text{Li}_2\text{O}$  от 47 до 52 мол. % ширина линии  $150\text{ см}^{-1}$  изменяется более чем в два раза.

При более сильных нарушениях подобного рода зона Бриллюэна может “раскрыться” и наблюдения в спектре с интенсивностью, пропорциональной концентрации дефектов, становятся доступными не только предельные ( $k = 0$ ) частоты оптических ветвей, но и другие частоты в зоне Бриллюэна, определяемые разбросом волнового вектора  $k$  [49]. Принимая во внимание малую дисперсию оптических ветвей, это может привести к возникновению в спектре достаточно узких дополнительных (“лишних”) линий, не предусмотренных правилами отбора для пространственной группы идеального кристалла [49]. Однако природа появления конкретных “лишних” линий в спектрах более сложна и является предметом специальных исследований, предполагающих конкретное структурное моделирование.

Объяснить появление “лишних” линий в спектрах КР кристаллов ниобата лития нестехиометрического состава голько “раскрытием” зоны Бриллюэна вследствие нарушения дефектами трансляционной инвариантности катионной юдрешетки — это значит сильно упростить проблему интерпретации спектра этого сложного кристалла. Такое объяснение было бы слишком обще. Оно базируется прежде всего на хаотическом распределении дефектов и не учитывает многих особенностей сложной внутренней структуры кристалла ниобата лития и особенностей распределения дефектов в ней.

Прецизионные исследования тонких особенностей структурного упорядочения в кристалле ниобата лития, выполненные в последние годы [27—32, 51, 53], позволяют предположить, что дефекты в кристаллической решетке распределены не только хаотически (это проявляется в первую очередь в уширении линий), но и локализуются в виде упорядоченных сверхструктур. К настоящему времени создан ряд теоретических моделей структуры кристаллов с подоб-

ными типами беспорядка, в которых обсуждается возможность упорядоченной локализации дефектов [28, 29, 36].

Чтобы отделить линии в спектре КР, соответствующие фундаментальным колебаниям решетки от линий, которые могут быть обусловлены наличием упорядоченной подрешетки дефектов (как собственных, так и примесных), нами было выполнено сравнительное исследование спектров высокочистых монокристаллов ниобата лития конгруэнтного и стехиометрического составов и спектров этих же кристаллов (имеющих то же отношение  $R = [Li]/[Nb]$  в расплаве) с искусственно созданными дефектами различных типов. Полученные результаты представлены на рис. 3 и 6.

В спектрах исследованных кристаллов конгруэнтного состава было обнаружено меньше “лишних” малоинтенсивных линий, чем это наблюдалось в экспериментах других авторов. Этот факт, на наш взгляд, свидетельствует о более совершенной структуре кристаллов конгруэнтного состава, выращенных нами. Некоторые “лишние” линии “исчезают” при легировании монокристаллов [27, 45]. В спектрах кристаллов стехиометрического состава “лишние” линии нами вообще не были обнаружены. Здесь наблюдались только линии, соответствующие фундаментальным колебаниям решетки. Практически все лишние линии, наблюдаемые многими авторами, были обнаружены в спектрах тех кристаллов, в которых нами искусственно путем изменения химического состава, внедрения примесей в катионную подрешетку или термического воздействия были созданы различные типы разупорядочения структуры, рис. 3, 6. В спектрах таких разупорядоченных кристаллов все линии, соответствующие фундаментальным колебаниям решетки заметно уширены по сравнению с линиями спектра кристаллов стехиометрического состава, которые обладают наиболее упорядоченной катионной подрешеткой, рис. 7. Различий в частотах, соответствующих фундаментальным колебаниям, при этом не наблюдалось.

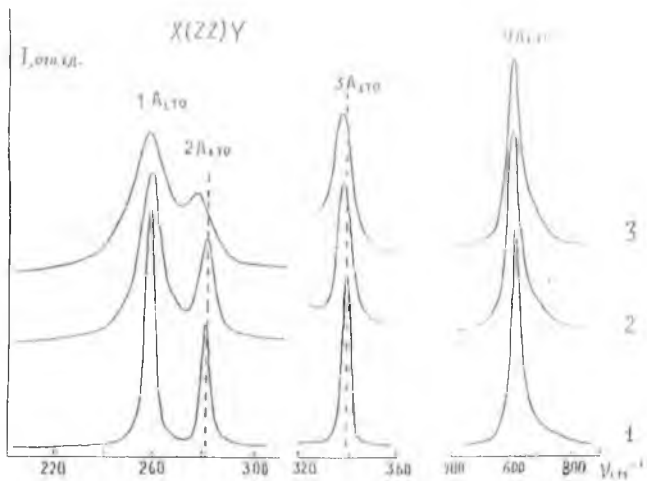


Рис. 7. Спектры КР на фонах симметрии  $A_1(TO)$  монокристаллов ниобата лития различного химического состава.  $T = 77$  К. 1 — стехиометрический. 2 — конгруэнтный. 3 — конгруэнтный состав, легированный  $Gd^{3+}$  (0.230) и  $Mg^{2+}$  (0.510) мас. %.

### Особенности структурного упорядочения в твердых растворах ниобатов-танталатов щелочных металлов

**Система  $LiTa_xNb_{1-x}O_3$  (LTN).** В ряду твердых растворов ниобатов-танталатов щелочных металлов важное место принадлежит системе  $LiNbO_3-LiTaO_3$ . Эта система отличается хорошей взаимной растворимостью компонентов. По данным [54, 55] в ней наблюдается непрерывный ряд твердых растворов со структурой псевдоильменита. При этом пространственная группа ( $C_{3v}^6$ ), характеризующая элементарную ячейку кристаллов ниобата и танталата лития, определяет и элементарную ячейку системы LTN во всем диапазоне концентраций компонентов. Это считается вполне объяснимым, так как ионные радиусы изовалентных  $Nb^{5+}$  и

$Ta^{5+}$  практически одинаковы, а кристаллы ниобата и танталата лития изоморфны.

Поскольку заряды ионов  $Nb^{5+}$  и  $Ta^{5+}$  одинаковы, а ионные радиусы весьма близки, то для твердого раствора  $LiTa_xNb_{2-x}O_3$  не наблюдается композиционного упорядочения в В-подрешетке, характерного для сложных перовскитов  $A(B'B'')O_3$  с гетеровалянтными катионами в октаэдрических положениях структуры. В этом случае мерой дальнего порядка в подрешетке ниобия и тантала может служить процент их взаимозамещения в структуре твердого раствора. Степень дальнего порядка должна быть равна единице в идеально упорядоченных чистых фазах ( $LiNbO_3$  и  $LiTaO_3$ ) и нулю для соединения  $LiTa_{0.5}Nb_{0.5}O_3$  [6]. Изменение степени дальнего порядка неизбежно должно приводить к изменению физических свойств твердых растворов, в частности их колебательных спектров и нелинейных характеристик.

На рис. 8 представлены зависимости спектров КР от состава твердого раствора  $LiTa_{1-x}Nb_{1-x}O_3$ . Спектры керамических образцов  $LiNbO_3$  и  $LiTaO_3$  характеризуются более узкими линиями по сравнению со спектрами соединений промежуточного состава и хорошо совпадают с литературными данными [25, 26, 56]. Для промежуточных концентраций ряд линии существенно трансформируется (рис. 8), а

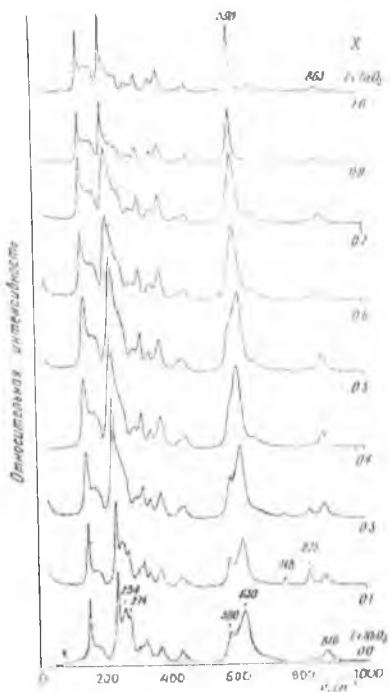


Рис. 8. Спектры КР системы твердых растворов  $LiTa_xNb_{1-x}O_3$ .  $T = 293$  К.

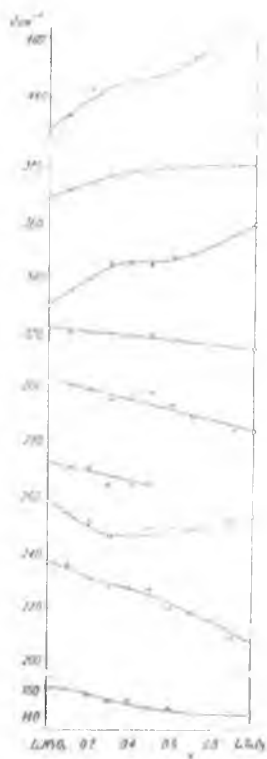


Рис. 9. Концентрационные зависимости частот некоторых линий спектра КР твердых растворов  $\text{LiTa}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_3$ .  $T = 293$  К.

частоты некоторых линий испытывают нелинейную зависимость, особенно заметную в области средних концентраций, рис. 9. Линий, частоты которых немонотонно зависят от концентрации компонентов в системе  $\text{Li-Ta}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_3$ , обнаружено не было. Это подтверждает хорошую непрерывную растворимость компонентов в системе.

В твердых растворах  $\text{LiTa}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_3$ , относящихся к типу  $\text{A}(\text{B}'\text{B}'')\text{O}_3$  определенному числу идентичных с кристаллохимической точки зрения позиций в структуре соответствует такое же суммарное число ионов различного сорта ( $\text{Nb}^{5+}$  и  $\text{Ta}^{5+}$ ). Однако в реальных системах всегда существует некоторая вероятность нахождения определенного количества катионов  $\text{B}'$  и  $\text{B}''$  в кристаллохимически неидентичных позициях: катионы  $\text{Nb}^{5+}$  и  $\text{Ta}^{5+}$  могут занимать позиции катионов  $\text{Li}^+$ , либо вакантные октаэдры.

Упорядочение в подрешетках при определенных значениях  $x$  может происходить как под действием электростатических сил, вследствие различия зарядов ионов  $\text{B}'$  и  $\text{B}''$ , так и вследствие различия их ионных радиусов. Поскольку в кристаллах  $\text{LiTa}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_3$  заполнение иден-

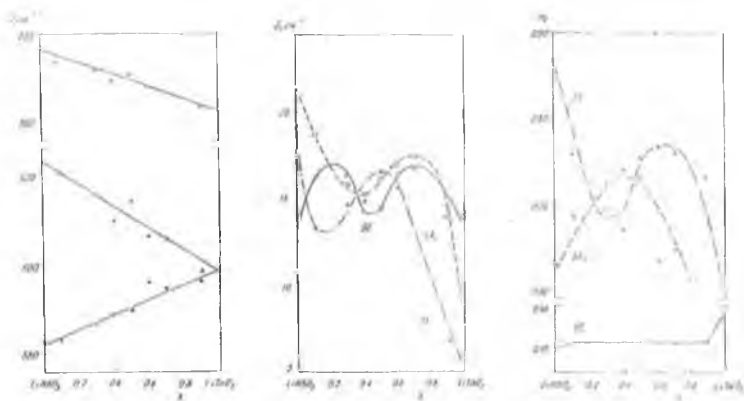


Рис. 10. Концентрационные зависимости частот ( $\nu$ ), ширины ( $S$ ) и параметра формы ( $m$ ) некоторых линий, соответствующих колебаниям кислородной подрешетки системы  $\text{LiTa}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_3$ ,  $T = 293 \text{ K}$ .  $m$  — параметр, характеризующий форму линии [58]. Для гауссова контура  $m = 1$ . Для лоренцева контура  $m = 0$ . Для промежуточных контуров  $0 < m < 1$ .

точных позиций в структуре осуществляется изовалентными или близкими по размеру ионами  $\text{Nb}^{5+}$  и  $\text{Ta}^{5+}$ , то образуется непрерывный ряд твердых растворов с невысокой степенью композиционного порядка. Причем композиционный порядок достигает минимума в области средних концентраций [6]. При идеальном дальнем порядке В-подрешетка как бы разбита на две подрешетки, каждая из которых состояла бы из катионов только одного вида: В' или В''. Как бы ни был нарушен дальний порядок в системе  $\text{LiTa}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_3$ , степень его будет отлична от нуля до тех пор, пока количество ионов В' будет превышать количество ионов В'' и только при  $x = 0.5$  ( $[\text{В}'] = [\text{В}'']$ ) будет достигнуто полное разупорядочение. Это подтверждается существенно нелинейной зависимостью частот некоторых линий спектра КР, особенно заметной в области средних концентрации, рис. 9. При этом линии, соответствующие полностью симметричным ( $A_1$ ) колебаниям катионов в кислородных октаэдрах, значительно уширяются и сливаются в широкую полосу, рис. 8, 10.

Из рис. 10 видно, что с увеличением  $x$  происходит постепенная трансформация дублета  $580 (E) - 630 (A_1) \text{ см}^{-1}$ , характерного для спектра ниобата лития в дублет  $598 (E) - 597 (A_1) \text{ см}^{-1}$ , характерный для спектра танталата лития, сопровождающаяся существенным перераспределением интенсивностей, изменением частот, ширин и формы линии. При этом частоты линий, соответствующих колебаниям кислородного каркаса  $A_1$  и  $E$  типов симметрии изменяются линейно и не испытывают аномалий, рис. 10. Интересно отметить, что линейное уменьшение частот линий  $878$  и  $630 \text{ см}^{-1}$  при возрастании  $x$  хорошо коррелирует с линейным уменьшением параметра  $C$  элементарной ячейки и температуры Кюри системы, определенными в работе [55].

Эти изменения в спектре свидетельствуют, на наш взгляд, о серьезной деформации кислородной подрешетки системы  $\text{LiTa}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_3$  в области средних значений  $x$  по сравнению с кислородными подрешетками ниобата и танталата лития.

Необычным является поведение ширины ( $S$ ) и параметра ( $m$ ), характеризующего форму линии, рис. 10. Форма линии  $630 \text{ см}^{-1}$ , соответствующей колебаниям кислородного каркаса системы  $A_1$  типа симметрии, при средних  $x$  не только достигает экстремального значения, но и становится более гауссовой, что дополнительно может указывать на максимальное возрастание при этих значениях  $x$  беспорядка в кислородной подрешетке. Такое поведение параметров линий спектра КР может быть связано с максимальным значением в этом диапазоне  $x$  деформации элементарной ячейки системы и особенно кислородного каркаса.

Из рис. 10 видно также, что кривые, описывающие поведение ширины и формы линий КР, соответствующих колебаниям кислородного каркаса системы  $A_1$  и  $E$  типов симметрии, имеют экстремумы не только в области средних значений  $x$ , но и при  $x \sim 2$  и  $x \sim 0.8-0.7$ . Такое поведение параметров свидетельствует, на наш взгляд, о более сложном характере структурных перестроек в системе с изменением  $x$  и указывает на наличие в системе LTN областей сравни-

тельно устойчивого существования твердых растворов ( $x < 0.2$ ;  $x > 0.7$ ) и области повышенной разупорядоченности структуры ( $0.2 < x < 0.7$ ), в которой существенно нарушена трансляционная инвариантность в упорядочении ионов в катионной подрешетке и деформирован кислородный каркас системы.

Известно, что критерием величины спонтанной поляризации в сегнетоэлектриках является величина такой деформации структуры при которой происходит или смещение подрешеток ионов или изменение упорядочения структуры, сопровождающиеся изменением дипольного момента элементарной ячейки. Чем выше эта деформация решетки, тем больше спонтанная поляризация [57]. Из полученных данных видно, что наибольшая деформация, а следовательно и максимальное значение спонтанной поляризации, наблюдается в области максимального разупорядочения катионной подрешетки; в области средних значений  $x$ . Это подтверждается и зависимостью  $I_{2\omega} \sim P_s^2$ , на которой наблюдается максимум в области средних концентраций, рис. 11.

Искажение кислородных октаэдров в области средних  $x$  также максимально, что может быть обусловлено неравноценностью ковалентных связей Nb-O и Ta-O, а симметрия элементарной ячейки при этом может быть понижена. Структура твердого раствора LTN в области средних  $x$ , таким образом, становится лишь частично изоморфной структурам ниобата и танталата лития. Можно предположить, что трансформация структуры ниобата лития в структуру танталата лития в системе  $\text{LiTa}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_3$  с возрастанием  $x$  происходит через промежуточные структуры с разупорядоченной катионной подрешеткой и деформированным кислородным каркасом.

### Концентрационные фазовые переходы в системе твердых растворов $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$

Сегнетоэлектрические твердые растворы  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$  (LNTN) обладают искаженной структурой перовскита [54]. Основу структуры LNTN, также как и структуры ниобата и

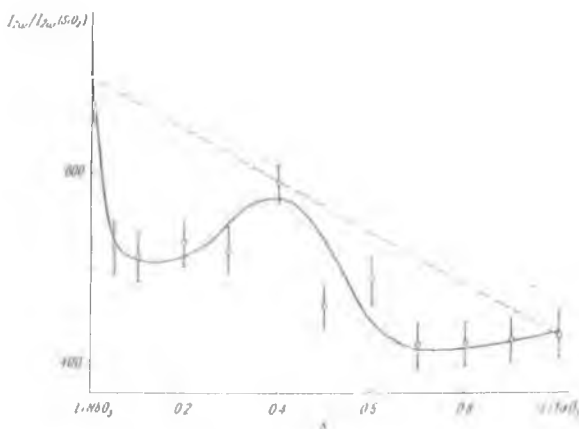


Рис. 11. Концентрационная зависимость интенсивности сигнала ГВГ твердых растворов  $\text{LiTa}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_3$ . Пунктиром показана теоретическая зависимость, соответствующая закону Вегарда.

танталата лития, составляет трехмерная сетка искаженных октаэдров  $\text{O}_6$ , соединенных, в отличие от структуры ниобата и танталата лития, только вершинами так, что помимо октаэдрических пустот, образуются кубоэдрические пустоты. Фрагмент структуры кристалла идеального перовскита представлен на рис 12. Твердые растворы LNTN принадлежат к системе сегнетоэлектрических сложных перовскитов с общей формулой  $(\text{A}'_{1-x}\text{A}''_x)(\text{B}'_{1-y}\text{B}''_y)\text{O}_3$ , в которых как кислородные октаэдры, так и кубоэдрические пустоты могут быть заняты двумя сортами катионов:  $(\text{B}', \text{B}'')$  и  $(\text{A}', \text{A}'')$  [6]. Подобный структурный тип допускает, при изменении химического состава катионов, находящихся как в октаэдрических, так и в кубоэдрических пустотах, широкие возможности для изменения упорядочения катионов и деформации кислородного каркаса структуры, что предупре-

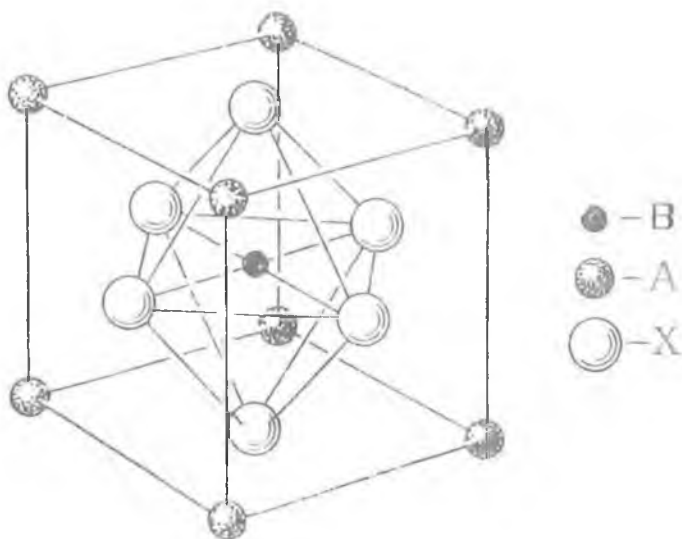


Рис. 12. Фрагмент кристаллической структуры идеального перовскита  $ABX_3$ , А и В — катионы, X — анионы.

деляет большое количество концентрационных фазовых переходов в системе LNTN.

Нами исследованы концентрационные фазовые перестройки в системе твердых растворов  $Li_{0.12}Na_{0.88}Ta_yNb_{1-y}O_3$ . Были изучены концентрационные зависимости  $T_{\text{Кюри}}$ , удельного сопротивления, диэлектрической проницаемости, параметров элементарной ячейки, спектров комбинационного рассеяния света.

В литературе подробно исследована фазовая диаграмма системы твердых растворов  $NaTa_yNb_{1-y}O_3$  [59]. Показано, что система образует непрерывный ряд твердых растворов. Причем при  $y = 0.55$  наблюдается фазовый переход, сопровождающийся изменением пространственной группы, характеризующей элементарную ячейку системы. Однако ме-

ханизм этого концентрационного превращения остался не выясненным.

На рис. 13, а, б, в показаны изменения в спектрах КР системы  $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$  с изменением  $y$ . Изменения параметров некоторых линий КР приведены на рис. 14 и рис. 15.

Интерпретация спектров КР такой сложной кристаллической системы как система  $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$  достаточно сложна и требует проведения специальных исследований. В первом приближении в колебательном спектре этой системы можно выделить две группы линий, соответствующих фундаментальным колебаниям ионов: в области  $0-300 \text{ см}^{-1}$  расположены линии, относящиеся к трансляционным колебаниям ионов  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ta}^{5+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ . В области  $500-900 \text{ см}^{-1}$  расположены линии, относящиеся к деформационным колебаниям кислородного каркаса системы.

Из рис. 13 видно, что спектр системы при  $y=0$  практически соответствует спектру керамического  $\text{NaNbO}_3$  [25, 26, 62], что говорит об идентичности про-

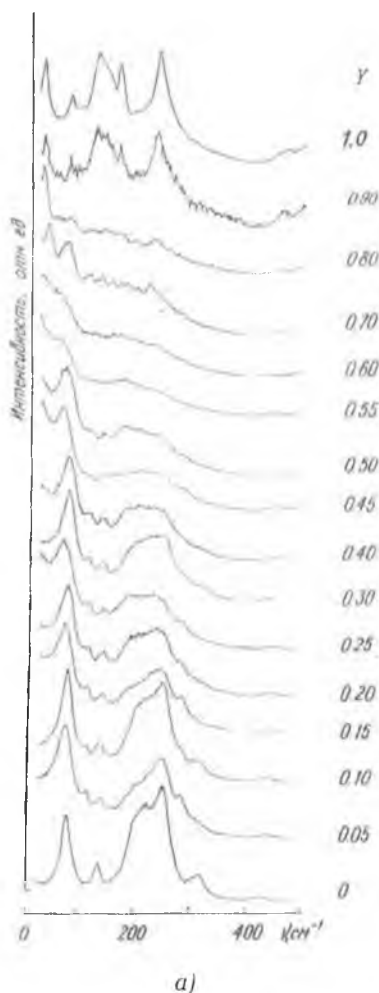
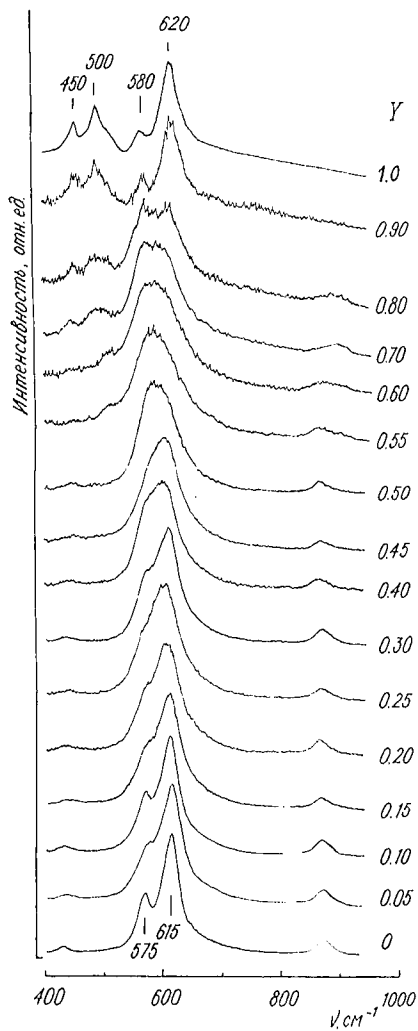
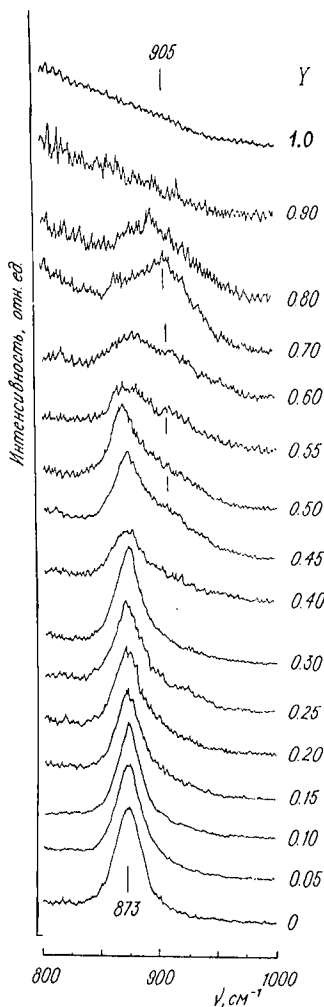


Рис. 13. Концентрационные изменения в спектрах КР ( $T = 293 \text{ K}$ ) кристаллической системы  $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ .

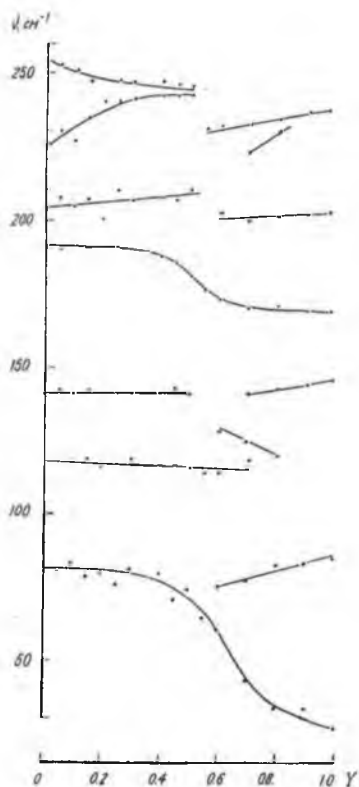


б)

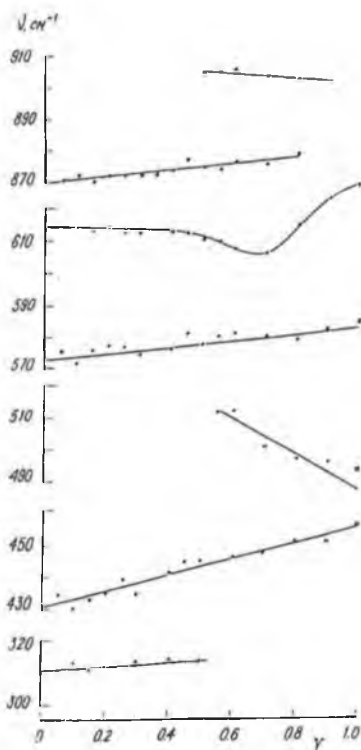


в)

странственных групп этих кристаллов. С возрастанием  $Y$  в спектре КР наблюдаются существенные изменения как в области трансляционных колебаний катионов, так и в области деформационных колебаний кислородного каркаса



а)



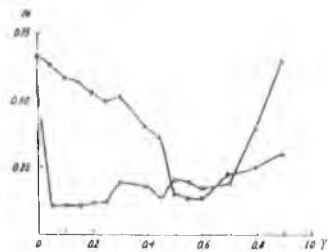
б)

Рис. 14. Концентрационные изменения частот спектра КР кристаллической системы  $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_\gamma\text{Nb}_{1-\gamma}\text{O}_3$ .  $T = 293 \text{ K}$ .

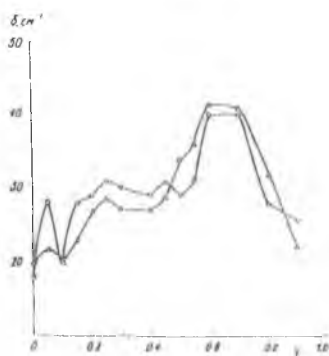
(рис. 13), свидетельствующие о значительном изменении упорядочения катионной подрешетки системы и деформации ее кислородного каркаса. Линии, соответствующие трансляционным колебаниям катионов, расположенные в низкочастотной области спектра, при этом существенно уширяются. При  $\gamma = 0.55$  они практически трансформиру-

ются в крыло линии Рэлея, что говорит о практически полном отсутствии трансляционного порядка в расположении катионов. При этом частоты некоторых линии существенно уменьшаются (рис. 14, а, б), что свидетельствует об анизотропном уменьшении квазиупругих постоянных кристаллической системы. При  $y = 0.55$  концентрационные зависимости некоторых частот испытывают разрыв, свидетельствующий о структурном фазовом переходе, рис. 14, а, б. При этом происходит изменение параметра ( $m$ ), характеризующего форму линии для линий 575 и  $615 \text{ см}^{-1}$ , соответствующих колебаниям кислородного каркаса системы, рис. 15, а. При  $Y = 0.55$  линии 575 и  $615 \text{ см}^{-1}$  сливаются в одну широкую линию, которая затем (при  $y = 1$ ) расщепляется на линии 580 и  $620 \text{ см}^{-1}$ , рис. 13, рис. 14. Одновременно с этим в более низкочастотной области спектра появляются линии 450 и  $500 \text{ см}^{-1}$ . Этот факт свидетельствует об изменении симметрии кислородного каркаса системы при фазовом переходе, происходящем при  $y = 0.55$ .

В пользу концентрационного фазового перехода вблизи  $y = 0.55$  свидетельствуют также обнаруженные нами резкие



а)



б)

Рис. 15. Концентрационные изменения ширины ( $S$ ) и параметра формы ( $m$ ) линий  $575$  и  $615 \text{ см}^{-1}$  ( $T = 293 \text{ K}$ ), соответствующих колебаниям кислородных октаэдров системы твердых растворов  $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ .

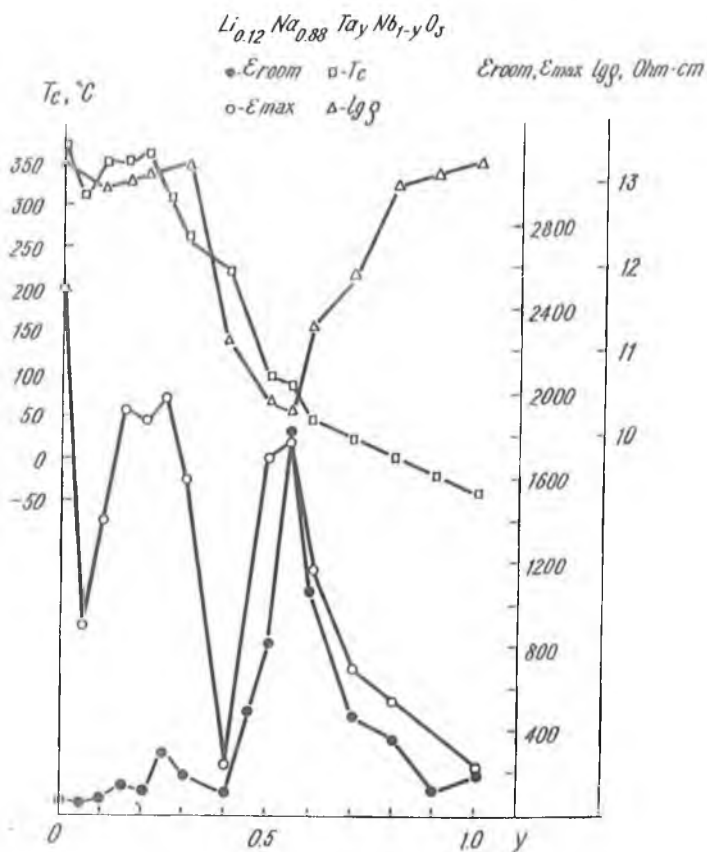


Рис. 16. Зависимость удельного сопротивления  $\rho$ , диэлектрической проницаемости при комнатной температуре ( $\epsilon_{комн}$ ) диэлектрической проницаемости в максимуме зависимости  $\epsilon = f(T)$  и температуры Кюри ( $T_{Кюри}$ ) от состава твердого раствора  $Li_{0.12}Na_{0.88}Ta_yNb_{1-y}O_3$ .

аномалии в концентрационных зависимостях электрофизических свойств, наблюдающиеся в этой области составов, рис. 16. По данным рентгеноструктурного анализа концентрационный структурный переход с изменением простран-

венной группы от  $P_{bcm}$  к  $P_{48m}$  происходит вблизи  $y = 0.45$ , рис. 17 [60].

Изменения в спектрах в интервале концентраций  $0.55 < y < 1$  уверенно указывают на наличие еще одного концентрационного фазового превращения в системе  $Li_{0.12}Na_{0.88}Ta_yNb_{1-y}O_3$ , происходящего при  $y \sim 0.8$ . Действительно, с изменением  $y$  при  $y > 0.55$  в высокочастотной области спектра КР наблюдаются заметные изменения: рядом с линией  $873 \text{ см}^{-1}$  появляется широкая линия с частотой  $905 \text{ см}^{-1}$ , интенсивность которой постепенно возрастает при увеличении  $y$  до  $0.8$ , рис. 13. При этом линия  $873 \text{ см}^{-1}$  существенно уширяется, а ее интенсивность практически уменьшается до нуля, рис. 13, в. Концентрационные зависимости частот линий при этом не испытывают аномалий, рис. 14.

На наличие концентрационного фазового перехода указывает также достаточно резкое уменьшение ширины линий  $580$  и  $620 \text{ см}^{-1}$  при  $y \rightarrow 0.8$ , рис. 15. Менее сильные изменения при этом обнаруживаются в низкочастотной области спектра, рис. 13, а. При  $y \sim 0.7$  катионная подрешетка системы упорядочивается. Об этом свидетельствует появление достаточно резких линии КР в области трансляционных колебаний катионов ( $0-300 \text{ см}^{-1}$ ), рис. 13, а. Однако уже при  $y = 0.8$  эти линии снова существенно уширяются и размываются в крыло линии Релея и

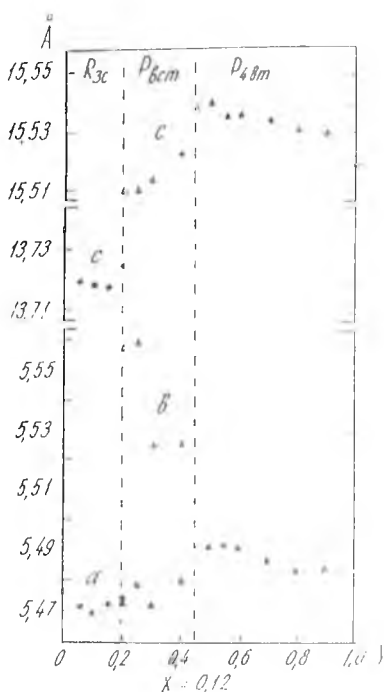


Рис. 17. Концентрационные зависимости параметров элементарной ячейки твердого раствора  $Li_{0.12}Na_{0.88}Ta_yNb_{1-y}O_3$ .

только при  $y = 0.9$  появляется отчетливо выраженный спектр трансляционных колебаний катионов. При этом при  $y = 0.9$  полностью исчезают линии в области  $900 \text{ см}^{-1}$ , рис. 13, в.

Концентрационный фазовый переход при  $y = 0.55$  наблюдался ранее в системе  $\text{NaTa}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$  в работе [59]. Фазовый переход при  $y = 0.8$  в настоящей работе обнаружен впервые.

Следует отметить существенную общность в характере этих структурных превращений: оба перехода (при  $y = 0.55$  и  $y = 0.8$ ) связаны с кардинальной перестройкой как катионной, так и кислородной подрешеток системы. Однако после перестройки структуры при фазовом переходе  $y = 0.55$  катионная подрешетка системы разупорядочена полностью: линии, соответствующие трансляционным колебаниям катионов, размыты в крыло линии Релея, рис. 13, а ( $y = 0.55$ ;  $y = 0.60$ ). При  $y = 0.70$  наблюдается заметное упорядочение катионной подрешетки системы. Об этом свидетельствует появление в спектре трансляционных колебаний достаточно резких линий. При  $y = 0.8$  катионная подрешетка снова разупорядочивается полностью (рис. 13, а), но при  $y = 0.9$  она более резко, чем при фазовом переходе, происходящем при  $y = 0.55$ , упорядочивается. При этом, очевидно, происходит и искажение кислородной подрешетки системы.

Таким образом, фазовый переход при  $y = 0.8$  также связан с заметным изменением упорядочения катионной подрешетки системы  $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ . Однако при этом наблюдаются более существенные изменения в спектрах, соответствующих колебаниям кислородного каркаса, свидетельствующие о значительной его деформации: исчезновение из спектра группы линий в области  $900 \text{ см}^{-1}$  (рис. 13, б) указывает на различную симметрию кислородных каркасов системы при  $y < 0.8$  и  $y > 0.8$ .

Если предположить, что концентрационная точка вблизи  $y = 0.8$  является особой концентрационной точкой системы, соответствующей соотношению катионов  $\text{B}':\text{B}'' = 3:1$ , в которой происходит изменение степени ближнего порядка в катионной подрешетке, то согласно [61] вблизи  $y = 0.2$  ( $\text{B}':\text{B}'' =$

1:3) должна наблюдаться еще одна подобная концентрационная точка. Действительно, из рис. 15 видно, что при  $y \sim 0.2$  наблюдается максимум в концентрационной зависимости ширины линии. При этом в низкочастотной области спектра наиболее существенные изменения связаны с появлением новых и исчезновением некоторых наблюдавшихся ранее линий, рис. 13. Эти линии на спектре помечены звездочками. Более того, вблизи  $y = 0.2—0.25$  наблюдаются весьма существенные аномалии электрофизических свойств, параметров элементарной ячейки и происходит изменение пространственной группы от  $R3_c$  к  $P_{bcm}$ , рис. 16—18 [60]. Полученные данные позволяют высказать предположение, что если особая концентрационная точка при  $y = 0.2$  и существует, то в ней, несмотря на изменение пространственной группы, характеризующей симметрию элементарной ячейки, происходят менее сильные перестройки в кристаллической системе, чем в особой концентрационной точке при  $y = 0.8$ .

Таким образом, в системе кристаллических твердых растворов  $Li_{0.12}Na_{0.88}Ta_yNb_{1-y}O_3$  мы закономерно наблюдаем структурные аномалии в тех же диапазонах концентраций, что и в твердых растворах  $LiTa_xNb_{1-x}O_3$ , а именно: имеют место концентрационные структурные перестройки вблизи  $y = 0.2$  и  $y = 0.8$ , а также в области средних концентраций ( $y = 0.5$ ), связанные с изменением степени структурного упорядочения в катионной подрешетке и деформациями кислородного каркаса.

### Выводы

Проведенные исследования сегнетоэлектрических кристаллических систем на основе ниобатов-танталатов щелочных металлов переменного химического состава указывают на существенную роль процессов упорядочения в формировании их структуры и, следовательно, физических характеристик. В катионной подрешетке кристаллов ниобата лития с составами, отличающимися от стехиометрического, обнаружена упорядоченная подрешетка собственных и примесных дефектов, дающая свой колебательный спектр, отлич-

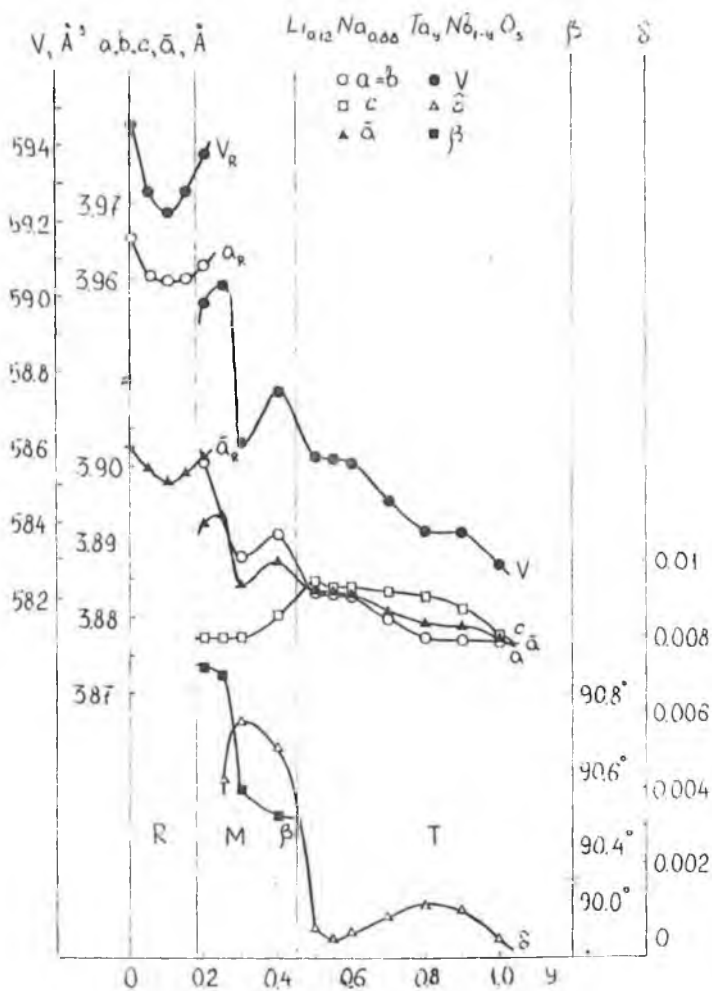


Рис. 18. Концентрационные зависимости параметров перовскитов подбачейки твердого раствора  $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_{1-y}\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$ .

ный от спектра фундаментальных колебаний кристалла ниобата лития. В кристаллической системе  $\text{LiTa}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_3$  обнаружена область повышенного структурного разупорядочения ( $0.2 < x < 0.8$ ) и области сравнительно устойчивого существования твердых растворов ( $x < 0.2$ ;  $x > 0.8$ ). В кристаллической системе твердых растворов  $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$  с изменением  $y$  наблюдаются три концентрационных фазовых перехода (вблизи  $y = 0.2$ ;  $y = 0.55$ ;  $y = 0.8$ ), при которых происходят последовательные существенные изменения структурного упорядочения катионной подрешетки и деформации кислородного каркаса, что хорошо коррелирует с наблюдающимися структурными аномалиями в системе твердых растворов  $\text{LiTa}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_3$ . Однако симметрия кристаллической решетки системы твердых растворов  $\text{Li}_{0.12}\text{Na}_{0.88}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$  с изменением  $y$ , в отличие от симметрии кристаллической решетки системы  $\text{LiTa}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_3$  при этих перестройках существенно изменяется.

### Список литературы

1. Кузьминов Ю. С. Электрооптический и нелинейнооптический кристалл ниобата лития. М.: Наука, 1987. 264 с.
2. Rauber A. Chemistry and physics of lithium niobate. Current topic in materials science. V. 1. Amsterdam. 1978. P. 481—601.
3. Abrahams S. C. Properties of lithium niobate. New York. 1989. 234 p.
4. Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М.: Мир. 1981. 736 с.
5. Кузьминов Ю. С., Осико В. В., Прохоров А. М. // Квантовая электроника. 1980. Т. 7. № 8. С. 1621—1653.
6. Исупов В. А. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1983. Т. 47. С. 559—565.
7. Svaasund L. O., Erikrund M., Nakken G. // J. Cryst. Growth. 1974. V. 22. P. 230—232.
8. Shozaki Y., Mitsui T. // J. Phys. Chem. Solids. 1963. V. 24. P. 1057—1061.
9. Abrahams S. C., Reddy J. M., Bernstein J. L. // J. Phys. Chem. Sol. 1966. V. 27. № 6/7. P. 997—1012.
10. Schaufeler R. F., Weber I. I. // Phys. Rev. 1966. V. 152. № 2. P. 705—709.
11. Kaminov I. P., Johnston W. D. // Phys. Rev. 1967. V. 160. № 3. P. 519—524.
12. Johnston W. D., Kaminov I. P. // Phys. Rev. 1968. № 5. P. 1045—1054.
13. Barker A. S., Loudon R. // Phys. Rev. 1967. V. 158. № 2. P. 433—445.
14. Nippus M. // Z. Naturforsch. 1976. V. 31 A. № 1. P. 231—235.
15. Kojima S. // Jpn. J. Appl. Phys. 1993. V. 32. Pt. 1. № 9. B. P. 4373—4376.
16. Горелик В. С. // Труды ФИАН. 1982. Т. 132. С. 15—140.
17. Okamoto Y., Ping-chu Wang, Scott J. F. // Phys. Rev. B. 1985. V. 32. № 10. P. 6787—6792.

18. *Claus R., Borstel G., Wiesendanger E., Steffan L.* // *Z. Naturforsch.* 1972. V. 27A. P. 1187—1192.
19. *Shuller E., Claus R., Falge H. J., Borstel G.* // *Z. Naturforsch.* 1977. V.32A. № 1. P. 47—54.
20. *Клименко В. А., Коротков П. А., Фелинский Г. С.* // *Опт. и спектр.* 1983. Т. 54. № 3. С. 476—481.
21. *Yang X., Lan G., Li B., Wang H.* // *Phys. Stat. Sol. (b).* 1987. V. 141. P. 287—300.
22. *Obuhowskij V. V., Ponath H., Strizhewskij V. L.* // *Phys. Stat., Sol. (b).* 1970. V. 41. № 2. P. 837—854.
23. *Маарин Б. Н., Абрамович Т. Е., Стерин Х. Е.* // *ФТТ.* 1972. Т. 14. № 6. С. 1810—1812.
24. *Кондilenко Н. И., Коротков П. А.* // *Опт. и спектр.* 1982. Т. 52. № 3. С. 554—561.
25. *Baran E. J., Borro I. L., Nuto F. et al.* // *J. Mat. Sci. Lett.* 1986. № 5. P. 671—673.
26. *Diaz-Guemes M. I., Gonzales Carreno T., Serna C. J.* // *Spectrochim. Acta.* 1989. V. 45. P. 589—591.
27. *Сидоров Н. В., Палатников М. Н., Серебряков Ю. А. и др.* // *Изв. РАН. Неорганические материалы.* 1997. Т. 33. № 3. С. 1—11.
28. *Donnerberg H. J., Tomlinson S. M., Catlow E. R. A., Schirmer A. F.* // *Phys. Rev.* 1989. V. 40. № 17. P. 11909—11916.
29. *Donnerberg H. J., Tomlinson S. M., Catlow C. R. A.* // *J. Phys. Chem. Solids.* 1991. V. 52. № 1. P. 201—210.
30. *Abrahams S. C., March F.* // *Acta crystallogr.* 1986. V. B42. № 2. P. 61—69.
31. *Кузьминов Ю. С., Осико В. В.* // *Кристаллография.* 1994. Т. 39. С. 530—535.
32. *Iyi N., Kitamura K., Izumi F. et al.* // *J. Solid State Chem.* 1992. V. 101. P. 340—352.
33. *Scott B. A., Burns G.* // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1972. V. 55. P. 255—230.
34. *Беланевская А. Е., Пятигорская Л. И., Шапиро З. И., Марголин Л. Н.* // *ЖПС.* 1983. Т. 38. № 4. С. 662—665.
35. *Вороныко Ю. К., Кудряцев А. Б., Осико В. В. и др.* // *Краткие сообщения по физике. ФИАН.* 1987. № 2. С. 34—36.
36. *Морозов А. Н., Воронова М. И., Вырелкин В. П. и др.* // *Кристаллография.* 1993. Т. 38. № 4. С. 219—229.
37. *Кострицкий С. М., Канаев И. Ф., Малиновский В. К. и др.* // *Изв. РАН. Сер. физ.* 1995. Т. 59. № 9. С. 41—47.
38. *Menta A., Navrotski A., Kutara N., Kinomura N.* // *J. Solid. State Chem.* 1993. V. 102. № 1. P. 213—225.
39. *Kutara N., Ozawa N., Muto F., Linomura N.* // *J. Solid. State Chem.* 1985. V. 57. P. 267—272.
40. *Цивилев Р. П., Федулов С. А., Незамиева М. Ф.* // *Изв. АН СССР. Неорганические материалы.* 1970. Т. 6. № 8. С. 1539—1543.
41. *Агулянский А. А., Серебряков Ю. А., Коробейников Л. С. и др.* // *ЖОХ.* 1986. Т. 56. № 4. С. 734—738.
42. *Shimada S., Kodaira K., Matsushita T.* // *Thermochim. Acta.* 1978. V. 23. P. 135—144.
43. *Бочарова Н. Г.* Исследование фазообразования на поверхности кристаллов ниобата лития. Дисс. ... к. ф.-м. н. М. 1986. 166 с.
44. *Сидоров Н. В., Серебряков Ю. А., Лебольд В. В.* // *ЖПС.* 1992. Т. 56. № 2. С. 319—322.

45. *Sidorov N. V., Serebryakov Yu. A.* // *Vibrational Spectroscopy*. 1994. V. 6. P. 215—223.
46. *Мионов С. П., Ахмадуллин И. Ш., Голенищев-Кутузов В. А., Мигачев С. А.* // *ФТТ*. 1995. Т. 37, № 10. С. 3179—3181.
47. *Семенов А. Е., Черкасов Е. В.* // *ЖФХ*. 1980. Т. 54, № 10. С. 2600—2603.
48. *Горелик В. С., Резник Л. Г., Умаров Б. С., Габриэлян В. Т.* // *ФТТ*. 1983. Т. 25, № 6. С. 1836—1837.
49. *Марадудин А. А.* Дефекты и колебательный спектр кристаллов. М.: Мир. 1968. 410 с.
50. *Кустова Г. Н., Юрченко Э. Н.* Анализ влияния состояния дефектности кристаллов твердых катализаторов на их колебательные спектры и задача идентификации дефектов // В кн.: Современная колебательная спектроскопия неорганических соединений. 1990. Новосибирск: Наука. Сибирское отделение. С. 84—102.
51. *Zotov N., Boysen H., Frey F., Metzger E.* // *J. Phys. Chem. Solids*. 1995. V. 55. № 2. P. 145—152.
52. *Neur Gamkar R. R., Lim T. E., Staples E. J.* // *Ferroelectrics*. 1980. V. 27. P. 63—66.
53. *Andropov P., Kimura S., Sawada T.* // 16<sup>th</sup> Congr. Int. Union Crystallogr. Beijing, 21—29 Aug. 1992. IUCR 21: Collect abstr. 1993. С. P<sub>5</sub> — 15.02.07.
54. *Sadel A., Von Der Muhll R., Ravez J., Hagenmuller P.* // *Mater. Res. Bull.* 1980. V. 15. № 12. P. 1789—1796.
55. *Шапиро Э. И., Федулов С. А., Веницев Ю. И., Ригерман Л. Т.* // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1965. Т. 29. № 6. С. 1047—1050.
56. *Вовкотруб Е. Г., Касимов Г. Г., Спрекаловский В. Н., Микурин Ю. Н.* // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1986. Т. 22. № 2. С. 251—253.
57. *Смоленский Г. А., Боков Б. А., Исупов В. А. и др.* Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Л.: Наука. 1971. 476 с.
58. *Ракитин Ю. В., Митрофанов В. М., Сидоров Н. В.* // *ЖПС*. 1991. № 4. С. 693. ДЕП в ВИНТИ 05.05.91. № 1802—В91.
59. *Улинижеев А. В., Смотряков В. Г., Фесенко О. Е.* // Тез. докл. 12 Всесоюзной конференции по физике сегнетоэлектриков. 1989. Ростов-на-Дону. Т. 1. С. 90.
60. *Palatnikov M., Voloshina O., Serebryakov Yu.* // *Ferroelectrics*. 1992. V. 131. P. 227—232.
61. *Куприянов М. Ф., Сергулли В. А., Коган В. Л., Резниченко Л. А.* Эффекты упорядочения и особенности формирования сегнетоэлектрических фаз в твердых растворах со структурой типа перовскита // Ростов-на-Дону. 1984. 40 с. Деп. в ВИНТИ 3.01.65. № 2142—85.
62. *Jehng J. M., Wachs I. E.* // *Chem. mater.* 1991. V. 3. P. 100—107.

# ХИМИЧЕСКИЕ СВЯЗИ, ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ТОК И СТРУКТУРА СТЕКЛА $\text{SiO}_2$ В СВЕТЕ НОВОЙ КОНЦЕПЦИИ ФИЗИКИ

К. П. Семenov

В работе [1] были кардинально пересмотрены практически все теоретические интерпретации экспериментальных данных микро-, макро- и мегамира современной физики. Результатом ревизии основ математики и физики стали: выведение из единой аксиоматики естествознания четких определений базовых понятий физики — пространства физической реальности, времени, массы, заряда, поля; обобщения законов-уравнений Ньютона, Кулона, электродинамики движущихся зарядов (справедливых лишь в диапазоне расстояний  $10^{-7} \text{ м} < R < 10^{12} \text{ м}$ ) на диапазон расстояний  $3 \cdot 10^{-18} < R < 10^{27} \text{ м}$ , реализуемых в нашей Вселенной, и установление четвертого фундаментального закона-уравнения гравимагнитного взаимодействия движущихся масс, объясняющего все явления механики (гравидинамики); установление вида безразмерной знакопеременной силовой функции  $\Phi_B(R_{12})$  единого потенциала всех гравитационных электрических, электромагнитных и гравимагнитных взаимодействий центров масс и зарядов в нашей Вселенной (рис. 1); создание иерархии геометродинамических моделей объектов микромира; установление сил, формирующих структуры астрофизических мегаобъектов и шара Вселенной в целом; связь трехмерной физической реальности движущихся центров масс, зарядов с многомерными тонкоматериальными реальностями движущихся центров, взаимосвязанными на неколичественном уровне внутренних сущностей центров в единую бесконечномерную всеобъемлющую Реальность.

В предлагаемом докладе изложена с некоторыми дополнениями и уточнениями небольшая часть концепции [1], соответствующая тематике конференции. Короткодействующую

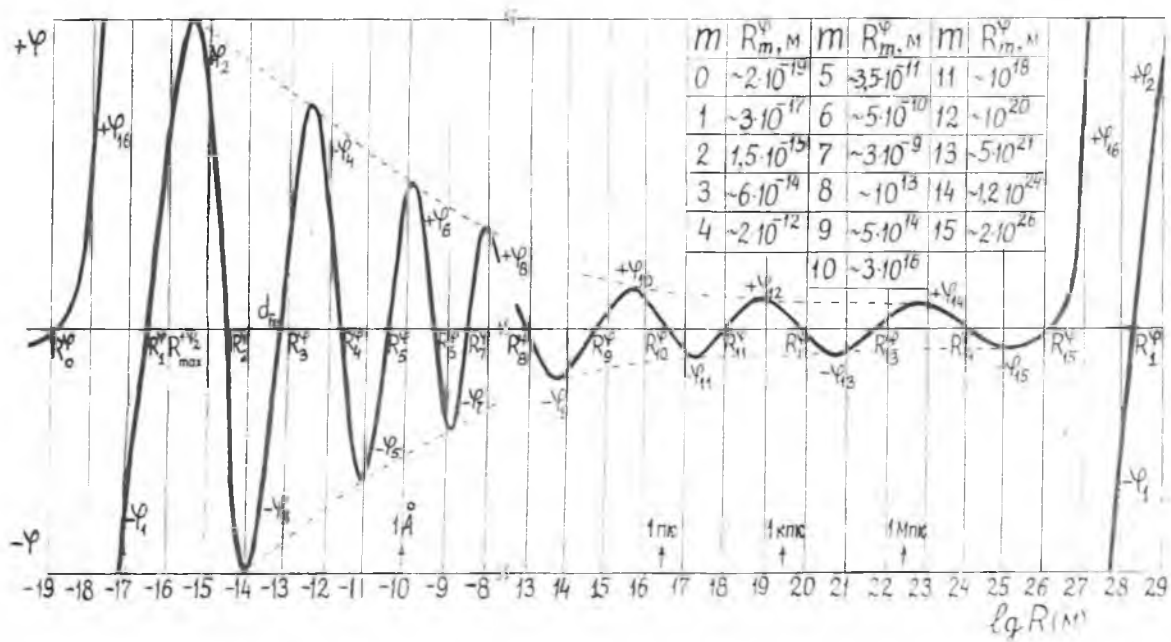


Рис. 1. Качественный вид безразмерной знакопеременной силовой функции  $\phi_B(R)$  единого потенциала всех взаимодействий центров масс и зарядов в диапазоне расстояний, реализуемых в нашей Вселенной. Величины максимумов  $\pm\phi_m$  в действительности убывают с ростом  $m$  на порядки величины.

щие (1—5 Å) химические связи атомов, молекул, формирующие ближний порядок атомных, молекулярных структур, и дальнедействующие (10—20 Å) силы взаимодействия ионов, формирующие дальний порядок этих структур, обусловлены действием одного обобщенного закона Кулона электрического взаимодействия центров зарядов

$$0 = m_2 \vec{\vec{R}}_{12} \oplus G_q \cdot (-q_1 \cdot q_2) \varphi_B(R_{12}) \cdot \frac{\vec{R}_{12}}{R_{12}}, \quad (1)$$

где знак  $\oplus$  означает операцию суммирования ( $\ominus$  — вычитания), а знаки “+” и “-” полярность чисел, зарядов;  $G_q = (k/\epsilon) \cdot (R_0^q)^{-2}$ , где  $k$  — коэффициент, зависящий от выбора системы единиц измерения;  $\epsilon$  — относительная диэлектрическая проницаемость среды,  $R_0^q \cong 2 \cdot 10^{-19}$  м — диаметр шара кванта массы нашей Вселенной, являющегося Вселенной в  $\sim 10^{45}$  раз меньшего диаметра. Ньютоновски-кулоновский потенциал  $\varphi_{НК}(R_{12}) = (R_{12}/R_0^q)^{-2}$  представляет правый склон максимума  $+\varphi_8$  потенциала  $\varphi_B(R_{12})$  (рис. 1). Силовое взаимодействие центров масс, зарядов реализуется чисто функционально, т. е. мгновенно, без посредства частиц-переносчиков или физических полей. На неколичественном уровне внутренних сущностей всех центров, обозначаемых знаком 0, они представляют нечто единое, благодаря уникальному свойству нуля:  $0 = \dots \oplus 0 \oplus 0 \oplus 0 + \dots$ . На уровне физической реальности это единое присутствует в каждом центре, обеспечивая законами-уравнениями  $0 = \dots$  единую программу развития, изменения во времени системы центров Вселенной. Кванты заряда — электрон и позитрон представляют жестко заданные относительно их центров вращения квантов массы по лево- и правовинтовой круговым спиральным траекториям с радиусом большой окружности спирали  $R_e^- \cong 10^{-17}$  м.

Химические связи образуются в диапазонах действия максимумов потенциала  $\varphi_B(R)$ :  $+\varphi_4$  (правый склон),  $-\varphi_5$  и  $+\varphi_6$ , а ионные структуры кристаллов, стекол (их однород-

ность при  $R \geq 15 \text{ \AA}$ ) — максимумом  $-\varphi_7$  (рис. 1). Расстояния, где  $\varphi_B(R) \geq 0$ , являются парными ловушками (потенциальными ямами) для зарядов одного знака —  $R_4^{\varphi} \cong 0.02 \text{ \AA}$ ,  $R_6^{\varphi} \cong 5 \text{ \AA}$  и зарядов разного знака —  $R_5^{\varphi} \cong 0.5 \text{ \AA}$ ,  $R_7^{\varphi} \cong 30 \text{ \AA}$ .

Атомные S-электроны (квантовые числа  $n = 1, 2, 3, \dots; l = 0$ ) колеблются вдоль соосных с ядром атома n-осей (для легких атомов  $H^1$  и  $He^4$  (рис. 2) в электронно-ядерных ловушках  $R_5^{\varphi}$ ), сближаясь с ядром в сфере действия отталкивающего потенциала и удаляясь от него в сфере действия притягивающего потенциала  $+\varphi_6$ . Поскольку с ростом номера  $m$  максимумов  $\pm\varphi_m$  сильно уменьшается их величина и растет ширина  $(\Delta R_{\varphi} (+\varphi_{2\max}/+\varphi_{6\max}) \cong 2 \cdot 10^{10}$  и  $(\Delta R_{+\varphi_2} \cong R_2^{\varphi}) / (R_6^{\varphi} \ominus R_5^{\varphi}) \cong 3.3 \cdot 10^{-6}$ ), амплитуда сближения электрона с ядром  $R_{\max}^{cbl}$  заметно меньше амплитуды его удаления от ядра  $R_{\max}^{y\varphi}$  (рис. 3, а). Атомные  $nl$ - или  $p$ -,  $d$ -,  $f$ -, ... электроны ( $n = 2, 3, 4, \dots; l = 1, 2, 3, \dots$ ) имеют булавоподобные орбиты движения, представляющие иерархии двух ортогональных  $n$ - и  $l$ -колебаний одинаковой угловой частоты  $\omega$ , сдвинутых по фазе на угол  $\pm\pi/2$  (рис. 3, б). Квант массы в электроне, вращаясь по большой окружности спирали, удовлетворяет условию

$$m_{e-} \cdot V_{orb}^2 / 2 \cdot \omega = m_{e-} \cdot V_{orb} \cdot R_{e-} / 2 = \hbar / 2.$$

Поскольку частица вакуума состоит из электрона и позитрона, и атомные электроны колеблются в сверхплотной ( $\sim 7 \cdot 10^9 \text{ кг/м}^3$ ) среде вакуума, отсутствие у них потерь энергии за период колебания обеспечивается выполнением условия

$$m_{e-} \cdot V_{\max}^2 / \omega_n = 2 \cdot E_{\max}^h / \omega_n = n \cdot \hbar \text{ и } 2 \cdot E_{\max}^l / \omega_l = l \cdot \hbar.$$

Любой микрообъект в этой всепроникающей среде — атмосфере Вселенной, состоящей из колеблющихся согласно тому же условию частиц вакуума, сохраняет свою структуру

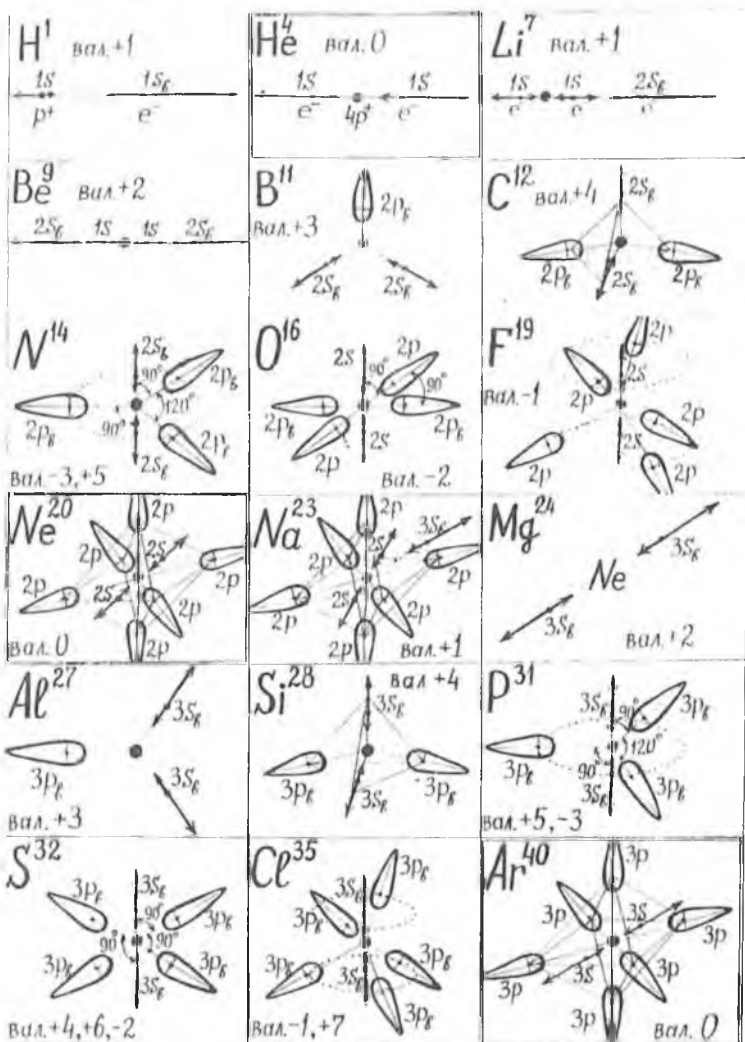


Рис. 2. Расположение траекторий движения внешних электронов атомов первых двух периодов таблицы Менделеева. Индексы означают: "в" — валентные электроны, "вал" — основные валентности атомов.

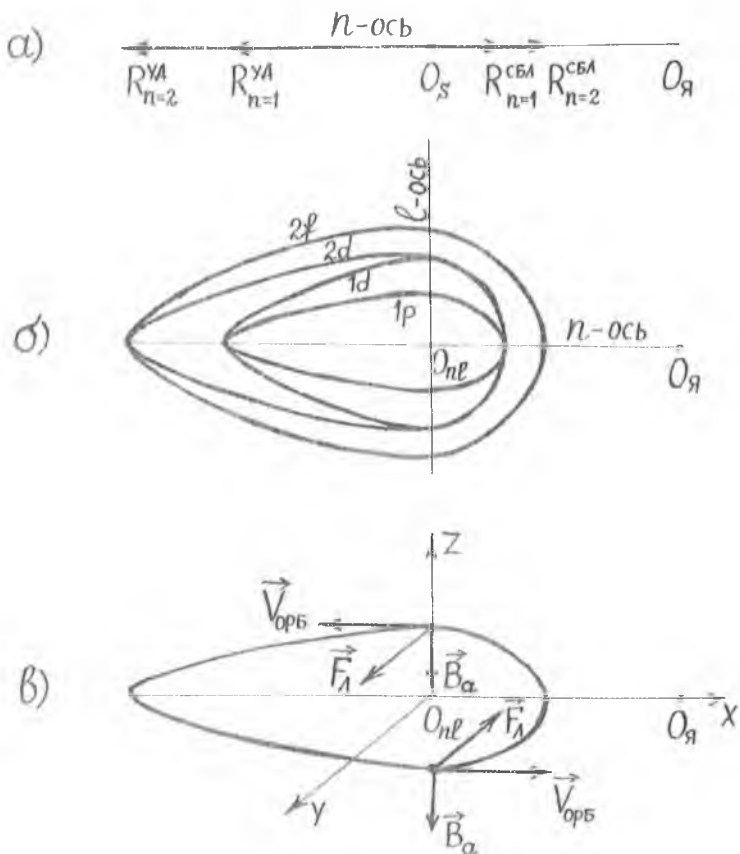


Рис. 3. Траектории колебаний  $s$ -электронов (а) и  $nl$ -электронов ( $l = 1$  ( $p$ -), 2 ( $d$ -), 3 ( $f$ -), ...) (б). Действие на движущийся по  $nl$ -орбите электрон в электромагнитном поле атома  $\vec{B}_a$  сил Лоренца  $\vec{F}_L$ ; заставляющих эту орбиту вращаться относительно  $n$ -оси (в).

ру лишь при квантовании максимальной кинетической энергии каждого колебания иерархии. Результирующие силы электромагнитного взаимодействия

$$0 = m_2 \vec{R}_2 \oplus \cdot K_q \cdot \varphi_B (R_{12}) \cdot q_1 \cdot \vec{R}_1 \times \frac{\vec{R}_{12}}{R_{12}} \times q_2 \cdot \vec{R}_2, \quad (2)$$

где  $K_q$  — электромагнитный коэффициент и  $\vec{R}_{12} = \vec{R}_1 \ominus \vec{R}_2$ , вращающегося по  $nl$ -орбите электрона со всеми остальными движущимися электронами атома вызывают медленное вращение этой орбиты вокруг  $n$ -оси (рис. 3, в). В результате траектория этого электрона покрывает поверхность трехмерной булавой густой сетью. Никаких размазанных по объемам электронных облаков не существует. Туманные понятия волновой функции  $\psi$  и плотности вероятности нахождения электрона в пространстве  $|\psi|^2$  реального смысла не имеют. Положение электрона в каждый момент времени четко определено. Отсутствие ныне экспериментальных методов его фиксации отнюдь не означает неопределенность координат электрона. Соотношение неопределенности Гейзенберга — результат неправильного истолкования смысла условия квантования, которое навязано всем микрообъектам сверхплотной средой вакуума и регламентирует амплитудные значения скоростей, энергий их колебаний. Гибридные атомные и разрыхляющие, связывающие молекулярные орбитали ничему реальному не соответствуют.

### Основные типы химических связей атомов

Ловушечный характер потенциала  $\varphi_B(R)$  в области микромира ( $R < 100 \text{ \AA}$ ) является причиной захвата в ловушки электронов, ядер, ионов и образования результирующих атомных ловушек — химических связей. Дадим новые ловушечные интерпретации известным типам этих связей.

**Одноэлектронная связь.** При сближении протона  $p_1^+$  и атома  $H^I (p_2^+ \oplus e^-)$  до расстояния  $R_6^0$  происходит образование линейной структуры  $p_1^+ - e^- - p_2^+$ . Притянутый потенциалом  $+\varphi_6$  к  $p_1^+$   $s$ -электрон колеблется с той же частотой, что и протоны в ловушке  $R_3^0$  относительно них. Если бы протоны не взаимодействовали друг с другом, расстояние между центрами их колебаний было бы  $R_{p^+ - p^+} = 2 \cdot R_3^0 \cong 0.7 \text{ \AA}$ . Вза-

имное отталкивание протонов потенциалом  $+φ_6$  увеличивает это расстояние до  $1.06 \text{ \AA}$  [2]. Электрон сближается то с одним, то с другим протоном через половину периода колебания, согласно схеме:  $+ \rightarrow < \leftarrow - - + \rightarrow$  и  $< \leftarrow - + \rightarrow > \leftarrow - +$ .

**Ковалентная связь.** Когда  $s$ -электроны двух атомов  $H^1$  сближаются до расстояния  $R_3^0$ , они ускоряются друг к другу потенциалом  $-φ_5$  и, тормозясь потенциалом  $+φ_4$ , колеблются в глубоких парных ловушках  $R_4^0 \cong 0.02 \text{ \AA}$  с той же частотой, что и протоны, согласно схеме:  $+ \rightarrow < \leftarrow - - - \rightarrow > \leftarrow - +$  и  $< \leftarrow - + \rightarrow > \leftarrow - - + \rightarrow$ . При максимальном удалении от спаренных электронов каждый протон притягивается не одним, как в молекуле  $H_2^+$ , а двумя электронами. Поэтому расстояние  $R_{p^+ - p^+}$  чуть больше  $2 \cdot R_3^0 - 0.74 \text{ \AA}$  [2]. При взаимодействии более сложных одинаковых атомов их валентные  $p^-$ ,  $d^-$ ,  $f^-$ -электроны теряют  $l$ -компоненты колебаний, становясь межатомными  $s$ -электронами, спариваясь в  $R_4^0$ -ловушках и образуя сильные ковалентные связи этих атомов (рис. 4, а).

**Ионно-ковалентная связь.** Сближение атомов, средства к электрону которых различны, приводит к тому, что спаренные в ловушках  $R_4^0$  межатомные электроны смещены от центра связи к атому с большим средством (аниону) тем сильнее, чем больше разница средств атомов.

**Ионная связь.** При сближении атомов Li и F валентный  $2s$ -электрон первого приобретает  $l = 1$ -компоненту колебания и становится  $2p$ -электроном неоноподобного иона  $F^-$  (рис. 2). Гелиеподобный ион  $Li^+$  и ион  $F^-$  притягиваются потенциалом  $+φ_6$ . Отталкивание этим потенциалом ближайших электронов ионов при сближение их до расстояния порядка  $1 \text{ \AA}$  уравнивает притяжение ионов при расстоянии между последними —  $2.0 \text{ \AA}$ .

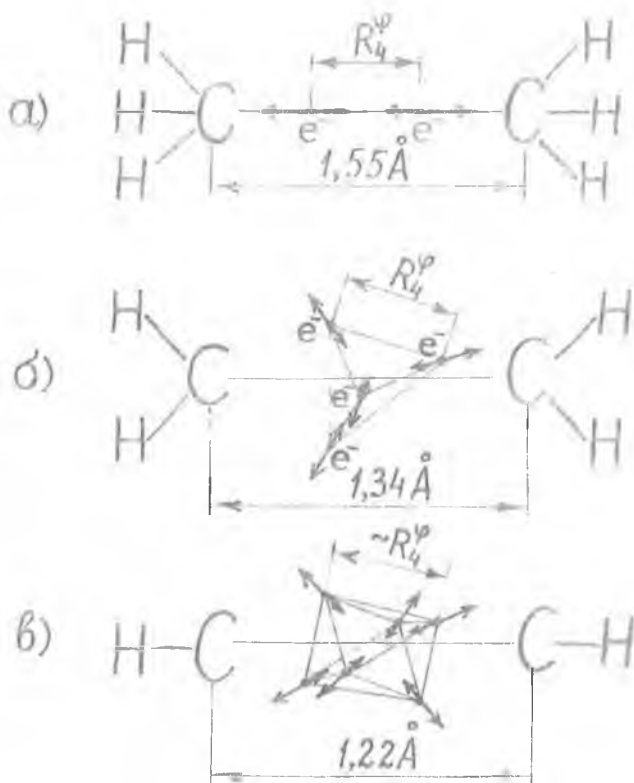


Рис. 4. Одиночная (линейная) (а), двойная (тетраэдрическая) (б) и тройная (октаэдрическая) (в) ковалентные связи атомов углерода в молекулах.

**Двойная и тройная связи.** В молекуле этилена  $C_2H_4$  два валентных  $2s$ -электрона каждого атома С образуют ионно-ковалентные связи с атомами Н, а пара  $2p$ -электронов, потеряв  $l$ -компоненты колебаний, участвует в образовании

тетраэдрической ковалентной  $C=C$  связи на базе ловушек  $R_4^0$  в центре этой связи (рис 4, б). Центр колебания каждого межатомного  $s$ -электрона находится в ловушках  $R_4^0$  относительно аналогичных центров остальных трех электронов. Четыре электрона тетраэдра сильнее притягивают ионы  $C^+$ , чем два электрона ковалентной связи (рис. 4, а).

В молекуле ацетилена  $C_2H_2$  образуется еще более сильная октаэдрическая ковалентная  $C\equiv C$  связь на базе тех же  $R_4^0$  ловушек. (рис. 4, в). Каждая вершина октаэдра имеет одинаковые расстояния до четырех других и в 1.58 раз большее до пятой вершины. Поэтому ребро электронного октаэдра будет чуть короче, чем  $R_4^0$ , а его диагональ — короче  $1.58 R_4^0$ , чтобы притяжение каждого электрона потенциалом  $-\phi_5$  одним диагональным электроном уравновешивалось отталкиванием первого электрона четырьмя реберными электронами потенциалом  $+\phi_4$ .

Реализации кубической ковалентной связи  $C\equiv C$  препятствует то, что каждый электрон в вершинах куба имеет три ближайших электрона, три в 1.41 раз и один в 1.73 раза более далеких. Ребро электронного куба должно быть заметно меньше  $R_4^0$ , чтобы уравновесить отталкивание трех ближайших и притяжение четырех более далеких электронов. Сильное отклонение от ловушечной системы энергетически невыгодно. В ионно-ковалентных тетраэдрических связях типа  $C^+ = O^-$  центр электронного тетраэдра смещен в сторону аниона.

**Водородная связь.** Согласно данным дифракции протонов и электронов протон в структуре льда половину времени проводит у одного иона, а половину у другого в линейной цепочке  $O - p^+ - O^-$  [3]. Статистическая модель Полинга [3] ошибочно предполагает неупорядоченность расположения протонов в этой структуре. В действительности во всех кристаллах центры колебаний электронов, протонов, ионов,

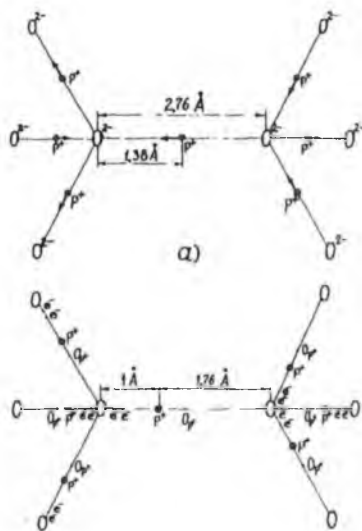


Рис. 5. Водородная связь ионов кислорода в кристалле льда протонами; колеблющимися между ними в моменты: максимальных скоростей протонов (а), образования ими ионно-ковалентных  $O^-H^+$  связей через четверть периода колебаний.

меньше  $1 \text{ \AA}$ , а до дальнего иона  $O^-$  —  $1.76 \text{ \AA} \approx R_{\text{max}}^{+\phi_6}$  (рис. 5, б). Притяжение протона потенциалом  $+\phi_6$  этим ионом будет сильнее, чем электронами. Протон начнет ускоряться к дальнему иону, образуя с ним через половину периода колебания  $H^+O^-$  связь, и т. д. В моменты образования этих связей работа разрыва длинной  $r^+...O^-$  связи равна разности работ сил притяжения пары  $r^+...O^-$  и отталкивания пары  $2e^-...O^-$  и составляет доли эВ.

**Ван-дер-ваальсовская связь.** В образовании этих самых слабых межмолекулярных связей основную роль играет правый склон максимума  $+\phi_6$ , а также его вершина и начало левого склона максимума  $-\phi_7$  (рис. 1). Сближению молекул препятствует сильное отталкивание их ближайших

атомов, молекул расположены в узлах кристаллической решетки. Для протонов льда эти центры находятся посередине между соседними ионами  $O^-$ . В условный момент  $t = 0$  все протоны имеют максимальные скорости и проходят через данные центры — узлы протонной решетки (рис. 5, а). Через четверть периода колебания каждый протон максимально сближается с ионом  $O^-$ , образуя на мгновение ионно-ковалентную  $O^-H^+$  связь. При этом расстояние протона до спаренных в ловушках  $R_4^{\phi}$  электронов будет

электронов при расстоянии между ними порядка  $R_{\text{max}}^{+\Phi_6}$ . При удалении наиболее далеких электронов молекул до расстояний  $R > R_0^{\Phi}$  они притягиваются друг к другу, вызывая притяжение молекул. Равновесные расстояния между молекулами составляют  $\approx 3-5 \text{ \AA}$ , а типичные глубины ван-дер-ваальсовских ловушек — тысячные и сотые доли эВ [4]. Лишь после уточнения вида максимумов  $+\Phi_6$  и  $-\Phi_7$  можно будет количественно оценивать результирующие силы всех электрон-электронных, электрон-ядерных и ядерно-ядерных взаимодействий молекул.

**Металлическая связь.** Атомы в кристаллах металлов отдают в структуру электронов проводимости по  $n_e$ -электронам, в соответствии со своей основной валентностью. Эти  $n_e$ -электроны захватываются у узла электронной кристаллической решетки, точно такой же, как ионная решетка. Данные узлы расположены на серединах расстояний  $a$  и  $c$  решетки Браве между ионами в центрах октаэдрических и бипирамидальных межионных пустот (рис. 6). Ионы захватываются в центрах таких же межэлектронных пустот. В комплексах из  $n_e = 2, 3, 4$  электронов проводимости они колеблются в глубоких электрон-электронных ловушках  $R_4^{\Phi} \cong 0.02 \text{ \AA}$ , т. е. сильно связаны. В комплексах из  $n_e = 5, 6$  электронов центры их электрон-электронных колебаний располагаются в вершинах треугольных бипирамид и октаэдров с ребрами длиной около  $R_4^{\Phi}$  соответственно. Сами электронные комплексы или одиночные электроны ( $n_e = 1$ ) колеблются в более медких электрон-ионных ловушках, лежащих в основе ненаправленной металлической связи (рис. 6).

В металлах ( $\alpha\text{Be}$ ,  $\beta\text{Mn}$ ,  $\alpha\text{Mn}$ ) с минимальными значениями атомных радиусов  $r_a$  (расстояния между ближайшими электронным и ионным узлами) электронные комплексы слабо отталкиваются на расстояниях меньше  $0.5 \text{ \AA}$  ближайшими электронами ионов (рис. 1). При сближении с одним из шести атомов притяжение к нему комплекса уменьшает-

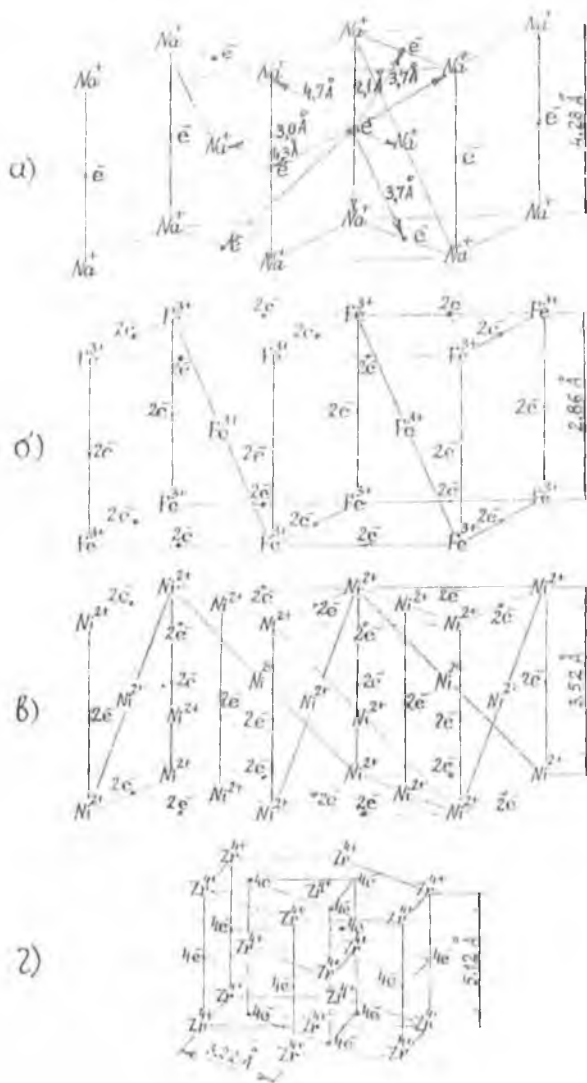


Рис. 6. Узлы кристаллических решеток, образуемых центрами колебаний электронов проводимости (одиночных; спаренных в ловушках  $R_1^{\text{II}}$ , захваченных в тетраэдрических ловушках  $R_1^{\text{I}}$  и ионов металлов в кристаллах натрия (а), железа (б), никеля (в) и циркония (г).

ся, а притяжение остальных пяти ионов наоборот, растет, т. е. данный комплекс находится в межионной ловушке. В металлах (Na, K, Ba, La) с максимальными значениями  $r_a$  ( $r_a > R_{\max}^{1\phi_a}$ ) сближение комплекса электронов (одного электрона) проводимости с электронами ближайшего иона до расстояния меньше  $R_5^p \cong 0.35 \text{ \AA}$  вызывает его отталкивание ими потенциалом  $-\phi_5$ , а сила притяжения этого комплекса (электрона) пятью более далекими ионами становится больше, чем ближайшего иона.

### Природа электрического тока

Существующие представления о токе, как медленном дрейфе ( $V_{\text{др}} < 10^{-4}$  м/с) свободных электронов проводимости [2, 5] совершенно неудовлетворительны. Во-первых, если за 1 с через сечение медного проводника диаметром 1 мм  $N_e = 6.2 \cdot 10^{18}$  электронов проводимости переносят заряд 1 Кл (ток 1 А) со скоростью  $V_{\text{др}} = 9.2 \cdot 10^{-5}$  м/с [2], то переносимая ими энергия  $P_{\text{др}} = \left( \frac{m_e \cdot V_{\text{др}}^2}{2} \right) N_e = 2.4 \cdot 10^{-20}$  Дж/с, а не  $P_1 = U \cdot I = 10^2$  Дж/с при напряжении  $U = 100$  В. Во-вторых, согласно [5], электрическое поле  $\mathcal{E}$  сторонних сил в каждом сечении длинного проводника любой формы практически сразу же после замыкания им электродов источника тока имеет одинаковую величину. Но единственной сторонней силой, действующей на электроны проводимости, является результирующая кулоновская сила всех избыточных "+" и "-" зарядов источника, практически равная нулю на расстоянии  $R \gg l_3$ , где  $l_3$  — межэлектродное расстояние. Понятие разности потенциалов имеет смысл лишь в пространстве между электродами, а не во внешней цепи. Если замкнутый проводник движется в электромагнитном поле, то силы Лоренца действуют на электроны проводимости лишь на участке проводника, пересекающем поле, а ток фиксируется на далеких от него участках почти мгновенно. В-третьих, согласно единственному прецизионному измерению

скорости распространения энергии тока  $V_I$ , проведенному еще в 19-м веке Дж. К. Максвеллом, она равна  $2.88 \cdot 10^8$  м/с [6]. Такую большую скорость могут обеспечить лишь волны в упругой среде: 1) либо в очень легкой среде электронов проводимости (рис. 6), 2) либо в сверхплотной, сверхупругой среде вакуума (поперечные волновые возбуждения — фотоны, электромагнитные волны, модулированные частотой и амплитудой переменного тока наборы фотонов с полярно перевернутыми ориентациями растянутых диполей  $e^-e^+$  через каждый полупериод колебания тока [1]).

Если прецизионные измерения величин  $V_I$  в разных металлах обнаружат их различие, то справедлив механизм 1), если же нет, то — фотонный механизм 2). В механизме 1) перенос энергии тока осуществляется продольными упругими волнами сгущений “-” и разрежений “+” кристаллической структуры электронов проводимости (рис. 6). Возбудителями этих волн служат: 1) процессы рекомбинации электронов проводимости с избыточными дырками “+” электрода источника тока, 2) отрыв этих электронов из узлов решетки силами Лоренца. Интенсивность процессов миграции электронов проводимости пропорциональна суммарной энергии продольных волн тока. За образование электромагнитного поля тока ответственны не эти волны, а процессы миграции электронов проводимости.

В сверхпроводящем состоянии упругие продольные волны тока не затухают, а мигрирующие под действием сил Лоренца электроны проводимости не в состоянии преодолеть барьер максимума  $-\varphi_7$  (рис. 1), чтобы рекомбинировать с дырками, т. е. ток и электромагнитное поле не уменьшаются со временем. Никаких куперовских пар электронов проводимости на расстояниях  $10^3—10^4$  Å сверхпроводниках нет. Могут быть лишь спаренные в ловушках  $R_4^\Phi$  и  $R_6^\Phi$  электроны.

## Формирование дальнедействующими силами потенциала -φ<sub>7</sub> тетраэдрической структуры стекла SiO<sub>2</sub>

В настоящее время известно лишь, что эта структура состоит из тетраэдров SiO<sub>4</sub> с длиной ребра 2.65 Å, соединенных общими кислородными вершинами, и что на расстояниях больше 15 Å от любого атома она становится достаточно изотропной [8]. Неудача всех многочисленных попыток установления принципов формирования структуры стекол объясняется ошибочным использованием ньютоновски-кулоновского потенциала φ<sub>НК</sub>(R) в области микромира (R < 100 Å) или чисто геометрическим подходом без учета физического фактора.

Парные ловушки R<sub>6</sub><sup>0</sup> ≅ 5 Å для ионов одного знака заряда объясняют близость к этой величине расстояний между крайними ионами цепочек Si<sup>2+</sup>-O<sup>-</sup>-Si<sup>2+</sup>-O<sup>-</sup>-Si<sup>2+</sup> и O<sup>-</sup>-Si<sup>2+</sup>-O<sup>-</sup>-Si<sup>2+</sup>-O<sup>-</sup>. В высокотемпературном (в.) кристобалите (ρ = 2.20 г/см<sup>3</sup>) они равны 5.03 Å; в низкотемпературном (н.) кристобалите (ρ = 2.32—2.33 г/см<sup>3</sup>) — 5.03 Å; в в. тридимите (ρ = 2.20 г/см<sup>3</sup>) — 5.04 Å, в в. кварце (ρ = 2.52 г/см<sup>3</sup>) — 5.01 Å; в н. кварце (ρ = 2.65 г/см<sup>3</sup>) — 4.91 Å, в кварцевом стекле (ρ = 2.21 г/см<sup>3</sup> — 5.1 Å [9]. Все кристаллические структуры состоят из одинаковых для каждой структуры замкнутых петель из шести тетраэдров SiO<sub>4</sub>, соединенных общими вершинами. Тот факт, что со временем чистое кварцевое стекло кристаллизуется (кристобалитизируется) при комнатных температурах [8, 9], свидетельствует о том, что термоупорядочение структуры стекла происходит исключительно за счет низкоэнергетичных, шарнирных поворотов тетраэдров SiO<sub>4</sub>, а не в результате разрыва сильных ионно-ковалентных Si-O связей. Следовательно, пяти- и семичленные петли из тетраэдров SiO<sub>4</sub> в структуре стекла отсутствуют. Поскольку максимум распределения электронной плотности у 5.1 Å для стекла заметно шире, чем аналогичные максимумы для кристаллов [8, 9], расстояния Si<sup>2+</sup>...Si<sup>2+</sup> и O<sup>-</sup>...O<sup>-</sup> в структуре стекла варьируются в доста-

точно широких пределах, т. е. формы шестичленных петель неодинаковы.

На расстояниях  $R_0^{\text{ш}} \cong 5 \text{ \AA}$  ионы не взаимодействуют друг с другом, Увеличение расстояния между ними до  $R_{\text{пак}}^{\text{ш}} = 15 \text{ \AA}$  сопровождается ростом их электрического взаимодействия. Если ионы одного знака заряда, расположенные в сферическом слое с радиусом  $\sim 15 \text{ \AA}$  с центром в каждом ионе структуры, распределены в этом слое не однородно, то результирующая сила взаимодействия центрального иона со всеми ионами слоя отлична от нуля и структура будет испытывать внутренние напряжения. Стремление этой структуры к минимуму потенциальной энергии равносильно стремлению к однородному распределению ионов одного знака заряда в таком сферическом слое. Геометрический анализ известных структур кристаллов показывает, что неоднородные на сферах с радиусом  $R_0^{\text{ш}}$  структуры их весьма однородны на сферах с радиусом  $15 \text{ \AA}$ . Использование в моделях тетраэдрических структур наряду с шестичленными пяти- и семичленными петлями резко ухудшает однородность распределения ионов на последних сферах. Чем компактнее форма шестичленной петли (больше  $\rho$  структуры), тем лучше эта однородность. Одинаковость формы петель кристаллической структуры способствует хорошей однородности. Поэтому кристаллические структуры менее напряжены, более энергетически выгодны, чем застывшие расплавы-стекла, которые имеют тенденцию к кристаллизации.

Структуру кварцевого стекла можно смоделировать на компьютере в объеме сферы с радиусом в  $15 \text{ \AA} / 2.65 \text{ \AA} \cong 5.7$  раз большим длины ребра тетраэдра  $\text{SiO}_4$ . При моделировании необходимо учитывать следующие условия: 1) расстояния  $\text{Si}^{2+} \dots \text{Si}^{2+}$  и  $\text{O}^- \dots \text{O}^-$  в шестичленных петлях разной формы должны иметь разброс с максимумом у  $5.1 \text{ \AA}$ ; 2) однородность распределения ионов одного знака заряда в сферической слое с радиусом  $15 \text{ \AA}$  должна быть несколько

меньше, чем для в. кристобалита — последней перед плавлением кристаллической модификации  $\text{SiO}_2$ ; 3) плотность структуры (число молекул  $\text{SiO}_2$  в сфере) должна быть в 1.005 раз больше плотности в. кристобалита.

### Список литературы

1. Семенов К. П. Новая аксиоматическая концепция математики и физики. // Труды ВНИИСИМС Т. 14. Александров: ВНИИСИМС, 1997. С. 416—480.
2. Мэрион Дж. Ъ. Физика и физический мир. М.: Мир, 1975. 623 с.
3. Мазно Н. Наука о льде. М.: Мир, 1988. 231 с.
4. Крисноа К. С. Молекулы и химическая связь. М.: Выс. школа, 1964. 295 с.
5. Яворский Б. М., Детлаф А. А. Справочник по физике. М.: Наука, 1980. 506 с.
6. Базиев Д. Х. Основы единой теории физики. М.: Педагогика, 1994. 640 с.
7. Физические величины. Справочник. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
8. Лeko В. К., Матушин О. В. Свойства кварцевого стекла. Л.: Наука, 1985. 166 с.
9. Прлянишиков В. П. Система кремнезема. Л.: Изд-во лит-ры по строительству, 1971. 239 с.

# ПОСТРОЕНИЕ ДЕТЕРМИНИРОВАННЫХ НЕКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ АЛМАЗОПОДОБНЫХ СТРУКТУР В РАМКАХ ОБОБЩЕННОЙ КРИСТАЛЛОГРАФИИ

А. Л. Талис, М. И. Самойлович, М. И. Мионов

В 1962 г. Дж. Бернал предложил для описания плотнейших упаковок шаров “рассматривать их координацию не вокруг некоторой точки — шара из системы, но координацию вокруг некоторой промежуточной точки...” [1]. Адекватное описание структуры, собранной из таких “полиэдров пустоты” [1], оказалось возможным лишь в рамках локального подхода [2]; а отображение тетраэдричности подобных шаровых упаковок потребовало применения теории регулярных политопов — полиэдров в четырехмерном евклидовом пространстве  $E^4$  [3]. Алмазоподобные (тетракоординированные) структуры возникают в результате декорирования тетраэдрических структур, поэтому принципиальное значение для возможности их адекватного описания имело открытие в 1930 г. Г. С. М. Коксетером политопа {240} [4], который является наиболее высокосимметричной прафазой для алмазоподобных структур. Чисто геометрическое описание политопа {240} было “переведено” на язык кристаллографии и применено для описания аморфного Si лишь в 1980-х годах [5—7]. Независимо от этих работ с 1985 г. Н. А. Бульенков начал развивать новый — “модульный” подход, в рамках которого им были получены фундаментальные результаты, позволившие описать иерархическую организацию биосистем, строение фракталов, квазикристаллов и других некристаллических структур. В этом подходе структуру определяет сравнительно небольшой набор особых кластеров-модулей и закон их сборки, а дефектность структуры является следствием нарушения некоторой идеальной некристаллической структуры. Особое место среди всех модулей, введенных Н. А. Бульенковым, занимает модуль алмаза — 14-ти атомный кластер, представляющий

собой объединение шести боковых “кресел” вокруг центрального [8—10].

“Кристаллографический синтез” вышечисленных подходов [11] позволил перейти к систематическому (априорному) построению моделей детерминированных реально-кристаллических и некристаллических алмазоподобных структур. Наиболее реальным объектом подобного моделирования представляются тонкие пленки, в которых (частичный или полный) отказ от монокристалльности и наличие напряжений (деформаций), фактически, программируется изначально, а их небольшая толщина значительно расширяет возможности согласования напряжений с упругими (и неупругими) характеристиками материала пленки. Поэтому можно утверждать, что для решения ряда задач (например в микроэлектронике) более перспективными (по сравнению с получаемыми в настоящее время поликластерными алмазными пленками) будут максимально детерминированные некристаллические алмазоподобные структуры (МДНАС), сохраняющие определенную преемственность физических свойств при уходе от кристаллической структуры. Данная работа посвящена построению МДНАС и оценке возможности ее реализации в  $E^3$ .

### **Модули тетракоординированных структур**

В [1] были рассмотрены ансамбли из жестких шаров и показано, что случайная упаковка жестких шаров с равными расстояниями между ними (модель идеальной жидкости) содержит только 5 полиэдров пустоты: тетраэдр, октаэдр и три полиэдра Бернала. Как объединение шаров полиэдр пустоты должен обладать пустотой в центре меньше объема шара и равенством (по крайней мере приближенным) длин ребер. Традиционно, возникновение полиэдров Бернала трактуют как результат применения  $+2\pi/5$  полудисклинаций к икосаэдру  $Z_{12}:Z_8$  — четыре полудисклинации образуют тетраэдр,  $Z_9$  — три полудисклинации образуют правильный треугольник,  $Z_{10}$  — дисклинация вдоль оси  $C_5$  икосаэдра.

Разбиение  $E^3$  на икосаэдры  $\{3, 5\}$  невозможно (так же, как и на тетраэдры  $\{3, 3\}$ ), однако оно возможно в политопе  $\{3, 3, 5\}$ , вокруг каждого ребра которого сходится 5 правильных тетраэдров, а у каждой из 120 вершин (расположенных на трехмерной сфере  $S^3$ ) — 20 тетраэдров (образуя икосаэдр). Погруженная в  $E^4$  сфера  $S^3$  является трехмерным, положительно искривленным пространством, имеющим с  $E^3$  лишь одну общую точку — подобно погруженной в  $E^3$  сфере  $S^2$ , касающейся плоскости  $E^2$ .

В [1] были определены конфигурации наиболее вероятного расположения (жестких) сфер, если число последних достаточно мало. Среди этих конфигураций, названных псевдоячейками, приведены и объединения тетраэдров  $\mu$ , которые принадлежат  $\{3, 3, 5\}$ , но могут уже и не принадлежать икосаэдру. Применение диспираций (дисклинаций с трансляциями) позволяет получать выпуклые аналоги  $\mu$ , в частности, из невыпуклых объединений 6, 8 и 10 тетраэдров могут быть получены Z8, Z9, Z10 [11]. Другими словами, для получения полиэдров Бернала необходимо либо из икосаэдра выбросить соответствующее число атомов и деформировать его до триангулированной правильногранности; либо взять из икосаэдра (как объединения 20 тетраэдров) невыпуклое объединение тетраэдров с нужным числом вершин и потребовать его выпуклости и триангулированной равногранности.

Требование триангулированности для полиэдра (не обязательно выпуклого!) в  $E^3$  означает, что соотношение теоремы Эйлера:

$$V - P + \Gamma = 2, \quad (1)$$

должно быть дополнено соотношением (симплициальности):

$$2P = 3\Gamma, \quad (2)$$

где  $V$ ,  $\Gamma$ ,  $P$  — число вершин, ребер и граней полиэдра соответственно [12].

Если полиэдр “вкладывается” в решетку (т. е. его вершинам соответствует определенный неприводимый набор векторов), то в  $E^3$  [13]:

$$\Gamma - 3 = V, \quad (3)$$

Решению (1)—(3) как системы уравнений удовлетворяют триангулированные правильные полиэдры с 7 вершинами, 15 ребрами и 10 гранями, помещенные в четвертой строке табл. 1 из работы [11]. Эти полиэдры (пентагональная бипирамида, два невыпуклых face-to-face объединения четырех тетраэдров и одношапочный октаэдр) обладают особыми свойствами и являются “базовыми” для указанной таблицы.

Вышеизложенное позволяет определить модули тетраэдрических структур (ТМ) как (почти) правильные, триангулированные полиэдры с центрами в пустых вершинах их барицентрического разбиения [14], которые являются либо полиэдрами “пустоты” и псевдокачейками Бернала, либо их (выпуклыми или невыпуклыми) аналогами (табл. 1, [11]). Каждый из ТМ (непосредственно либо как аналог) может быть “вложен” в политоп  $\{3, 3, 5\}$  или в декорированный политоп  $\{3, 3, 5\}^{dc}$  — политоп  $\{3, 3, 5\}$  с линейными дефектами. Это позволяет определить модуль тетраэдризированной структуры (ТКМ) как вкладываемое в политоп  $\{240\}$  (или  $\{240\}^{dc}$ ) объединение двух ТМ:

$$M_{ij} = m_i \cup \varphi_{jk} m_k = m_i \cup m_j, \quad (4)$$

где  $m_i, m_j, m_k$  — определенные в [11] ТМ, центры  $m_i$  и  $m_k$  совпадают с началом координат,  $m_j$  — комбинаторно эквивалентен  $m_j$ , преобразование  $\varphi_{jk}$  отображает  $m_k$  в  $m_j$ . Возможные трансформации ТКМ определяются соотношением:

$$M_{pi} = D_{pi} m_i \cup D_{ij} \varphi_{jk} m_k = D^{(w)} M_{ij}, \quad (5)$$

где  $D_{pi} = D_{fi}$  в общем случае, преобразование  $D^{(w)}$  реализуется “переброской” одной или двух связей в двух соседних гексациклах с шарнирным прокручиванием всех остальных связей в ТКМ без существенного изменения углов между

ними [11]. Соотношения (4)—(5) позволили получить симметрично-возможные ТКМ как “квадрат Кэлли для ТМ”, в котором все ТМ располагаются вертикально и горизонтально, а соответствующий ТКМ определяется пересечением строки и столбца. В табл. 2 из работы [11], которая представляет собой этот квадрат, дополненный информацией о ТМ) между ТКМ установлены соотношения связи (5).

### МДНАС как объединение линейных подструктур

Пустота в центре ТКМ позволяет им генерировать линейные подструктуры — каналы, например  $n$ -канал в алмазе (Q), канал {30/11} и {40/9} в политопах {240} [6],  $n$  — каналы ядра краевой дислокации в алмазе [15]. Q в алмазе образуют четыре  $n$ -цепочки, эквивалентные относительно группы  $Fd3m$  и неэквивалентные (две типа  $V_1$ , две типа  $V_2$ ) относительно ее подгруппы  $pnmm$  — группы симметрии канала. Атомы  $V_1$  имеют попеременно 2 или 4 связи, а в  $V_2$  — по 3 связи; каждая  $\langle 110 \rangle$ -цепочка принадлежит четырем Q, при этом в двух из них она  $V_1$ , а в двух —  $V_2$ . Если провести отображение  $\Psi: pnmm \rightarrow mm2$  цепочки в точку, а тип цепочки определять представлением  $D(g_1)=V_1$ ,  $D(g_2)=V_2$ , то  $Q_1$  отобразится в декорированный ромб, у которого вершина обозначает цепочку, а тип ее ( $V_1$  или  $V_2$ ) обозначает черный или белый цвет одной (в углу  $60^\circ$ ), или двух (в углу  $120^\circ$ ) точек. Таким образом, при отображении  $\Psi$ ,  $D(g_k)$  структура алмаза отображается в орбиту черно-белых точек группы  $W$ -симметрии:

$$Fd3m r_1 \xrightarrow{\Psi, D(g_k)} P6mm^{(w)}(V_1, r_1), k=1,2, \quad (6)$$

где  $P6mm^{(w)}$  — группа  $W$ -симметрии, относящаяся к типу групп Виттке-Гарридо [16].

Каналы с наружными поперечными пента-, гекса- и гептациклами, генерируемые кристаллическими и некристаллическими ТКМ, могут быть представлены декорированными полигонами, все  $n = 3, 4, 5$  вершин которых принадлежат двумерной гексагональной решетке [11]. Таким образом, если ТКМ из табл. 2 [11] генерирует канал, то ему

в табл. 3 [11] в однозначное соответствие поставлен декорированный полигон.

Структура алмаза относится к так называемым тетраэдральным алмазным упаковкам, определяемым в общем виде как  $D_n^+ = D_n \cup ([1]+D_n)$ , где  $D_n$  — упаковка, являющаяся решеткой лишь при четных  $n$ ,  $D_3 = A_3$  — гранецентрированная решетка в  $E^3$ ;  $D_4 = D_4^+$  — самодвойственная решетка;  $D_4^+$  изоморфна целочисленной кубической решетке  $Z^4$ . Особая симметрия  $D_4^+$ , фактически, определяет выбор политопа {240} как прафазы для алмазной структуры. Это, в свою очередь, определяет объединение каналов в алмазоподобную структуру по общему и для алмаза, и для политопа {240} алгоритму (алмазной сборки): в каждой вершине разбиения сходятся 4 декорированных полигона, при обходе вокруг этой вершины ее тип в полигоне чередуется.

$E^3$  можно рассматривать как расслоение с базой  $E^2$  и слоем  $E^1$ , а  $S^3$  — как расслоение Хопфа с базой  $S^2$  (сферой) и слоем  $S^1$  (окружностью), при котором окружности, проходящие через каждую точку  $S^2$  заполняют всю  $S^3$  [3, 6]. В политопе {240} каждая R-цепочка (закрученная вправо V-цепочка) — это объединение двух орбит винтовой оси  $10_1$ , замкнутой в  $S^1$ . В пределах икосаэдра в  $E^3$  его оси  $C_5$  (почти) совпадают с осями  $10_1$ , поэтому отображению  $S^3$  на  $S^2$  соответствует отображение R-цепочки в вершины икосаэдра, т. е. гомоморфизм  $\varphi$ :

$$10_1 22 \dashrightarrow 511, \quad 10_1 22 \in O'xY'/Z_2, \quad 511 \in Y, \quad (7)$$

где  $O'xY'/Z_2$  — группа симметрии политопа {240},  $Y$  — группа вращений икосаэдра [3, 6]. При этом каналу {30/11} будут соответствовать 3, а {40/9} — 4 вершины икосаэдра комбинаторно-эквивалентного кубооктаэдру, в котором вершины квадратных граней зачернены, а треугольных — нет (рис. 1, а). Это позволяет рассматривать  $\varphi$  как отображение политопа {240} в кубооктаэдр, для декорированных граней которого выполняется закон алмазной сборки.

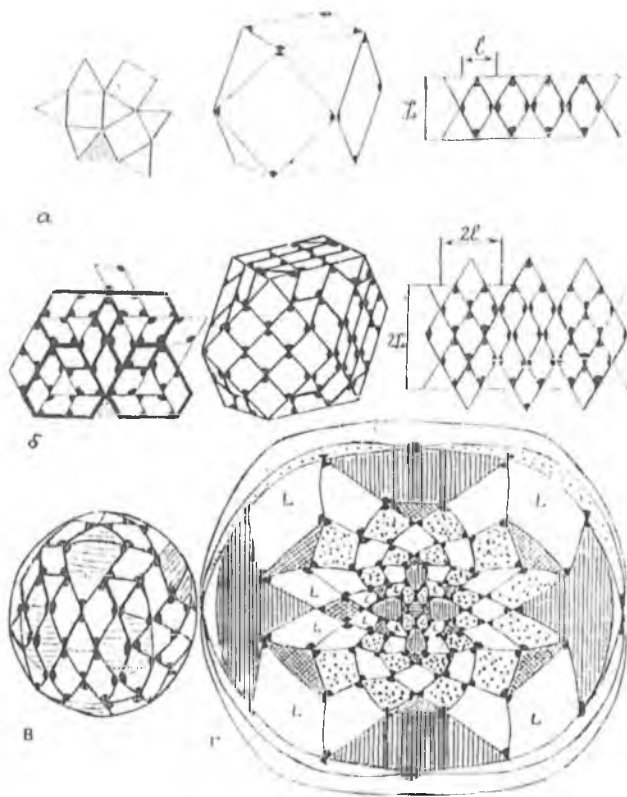


Рис. 1. Отображение политопа  $\{240\}^{dc}$  на декорированный кубоктаэдр: а) разбиение по “кубоктаэдрическому” закону невозможно на плоскости; б) закон алмазной сборки декорированных полигонов не выполняется на плоскости при объединении (показанных жирными линиями) первых корон треугольников. В а) и б) развертки кубоктаэдров подобны. в) декорирование усеченного икосаэдра (фуллерена  $C_{60}$ ) по закону алмазной сборки. Пентагоны заштрихованы. г) стереографическая проекция декорированного, усеченного икосаэдра.

Разбиение  $E^2$  по кубооктаэдрическому закону (каждый квадрат окружен четырьмя правильными треугольниками, а каждый треугольник — тремя квадратами) — невозможно, в разбиении  $E^2$  возможны лишь подструктуры кубооктаэдра: квадрат и четыре правильных треугольника (треугольник и три квадрата). При этом, если квадрат (треугольник) в  $E^2$  просто “совпадает” с гранью кубооктаэдра, то треугольник (квадрат) уже надо “проектировать” в  $E^2$ . Это означает, что канал  $\{40/9\}$  ( $30/11$ ), которому соответствует декорированный квадрат (пустой треугольник) может быть продолжен в  $E^3$  без ограничений, но только часть объединения четырех каналов  $\{30/11\}$  вокруг канала  $\{40/9\}$  (трех  $\{40/9\}$  вокруг  $\{30/11\}$ ) из политопа  $\{240\}$  может быть выпрямлена (с допустимыми напряжениями) в  $E^3$ .

Проекции из  $E^n$ , ( $n > 3$ ) в  $E^3$  всегда связаны с введением напряжений (деформаций), поэтому необходимо рассмотрение топологически устойчивых дефектов (в частности линейных). При закономерности введения таких линейных дефектов, как дисклинации, диспирации и дислокации определенного типа, можно рассчитывать на минимизацию среднестатистических отклонений положений атомов (от их положений в идеальной структуре алмаза), которая и обеспечит минимизацию “хвостов” локализованных состояний и отклонений в строении зонной структуры [17]. Эти дефекты, фактически, обеспечивают локальные флуктуации кривизны при сохранении инвариантности свободной энергии, т. к. регулярные части многообразия ( $E^4$ ) и соответствующей алгебры сохраняются при введении  $n-3$ -мерных дефектов [13]. Подобным примером в  $E^3$  является введение (ограниченного числа)  $3-3=0$ -мерных дефектов в кристалл, которое не приводит к изменению его федоровской симметрии, а, значит, рентгенодифракционной картины.

Таким образом, регулярность 4-мерного многообразия, определяемая на  $D_4^+$  — структуре может быть сохранена при введении (ограниченного числа) линейных дефектов, уменьшающих гауссову кривизну  $S^3$ . Это означает, что линейные (дефектные по отношению к политопу  $\{240\}$  погру-

женному в  $E^4$ ) подструктуры могут быть собраны в  $E^3$  по закону, определяемому (в конечном счете) 4-мерной структурой. Следовательно, введение отрицательных дисклинаций в политоп, осуществляемое посредством его декорирования, (т. е. введения дополнительных Р-цепочек [5, 11]) позволяет отображать в  $E^3$  подструктуры с большим числом вершин, чем в исходном политопе, и поэтому из декорированного политопа ( $\{240\}^{dc}$ ) в  $E^3$  может быть выпрямлена большая, чем из  $\{240\}$  подструктура. Итак, необходимо определить декорированный полиэдр, соответствующий  $\{240\}^{dc}$ .

Усеченный икосаэдр (УИ) с 12 пентагональными и 20 гексагональными гранями (soccer ball, фуллерен  $C_{60}$ ) можно рассматривать как отображение на  $S^2$  куска сетки из нецентрированных гексагонов при введении в часть из них отрицательных дисклинаций; таким образом, зацентрировав все гексагоны УИ, получим объединение УИ с додекаэдром (УИД), 80 вершин которого уже могут быть вершинами искомого разбиения на декорированные полигоны (рис. 1, в). В силу икосаэдрической симметрии УИД его отображение на  $E^3$  затруднительно, а разбиение  $E^3$  на УИД — невозможно. Это позволяет рассматривать УИД как структурный полиэдр (СП), отображение которого на  $E^2$  производится при помощи аппроксимирующего полиэдра (АП), который имеет общую подгруппу с СП и обеспечивает разбиение (или упаковку по кристаллическому закону)  $E^3$ . В отличие от СП вся “кривизна” сосредотачивается у АП в вершинах, поэтому при отображении на  $E^2$

$$\text{СП} \rightarrow \text{АП} = \text{СП} \cup \text{АП} \rightarrow E^2, \quad (8)$$

в них возникают “дефекты” [5]. В нашем случае АП — это кубооктаэдр (рис. 1, б), однако закон алмазной сборки (“требующий” для каждой вершины разбиения координацию 4) позволяет реализоваться (в качестве вершин)  $\text{СП} \cup \text{АП}$  лишь четверем из его двенадцати вершин. Остальные 8 вершин реализуются в качестве центров полигонов, которые

играют роль дефектов при отображении (8). Итак, политопу  $\{240\}^{dc}$  соответствует декорированный кубоктаэдр, 84 вершины которого принадлежат 16 треугольникам, 8 четырехугольникам, и 8 пятиугольникам (рис. 1, в). Если треугольник соответствует каналу 30/11, а полигон — “дефект” пятиугольник — каналу с поперечными гептациклами, то 7 четырехугольников соответствуют “скрученному” алмазному каналу  $A_2^R$ , а 1 — каналу 40/9. Остальные полигоны соответствуют каналам, возникающим в промежутках между ними.

Первая корона каждого треугольника состоит из 5 четырехугольников и 1 пятиугольника, а весь декорированный кубоктаэдр представляет собой их объединение. Итак, если политопу  $\{240\}$  соответствует объединение каналов 30/11, то  $\{240\}^{dc}$  — объединение их первых корон  $K_1(30/11)$ ; поэтому если из исходного  $\{240\}$  мы могли выпрямлять в  $E^3$  лишь объединение четырех каналов 30/11 (8 цепочек), то из декорированного  $\{240\}^{dc}$  — объединение четырех первых корон этих каналов (36 цепочек). В зависимости от понятия допустимости напряжения, это означает, что в  $E^3$  может быть непосредственно выпрямлена подструктура политопа  $\{240\}^{dc}$  из 250—400 тетракоординированных атомов, у которых длины связей и углы между ними незначительно отклоняются от алмазных. Эта подструктура —  $\{240\}^{dc}/E^3$  представляет собой подробно рассмотренную в [13] МДНАС. Первую корону канала  $\{30/11\}$  образуют каналы  $\{40/9\}^{dp}$  и  $\{30/11\}^{dc}$  (впервые модель канала  $\{30/11\}$ , окруженного спиралью из чередующихся поперечных пента- и гептациклов с боковыми гексациклами, была построена Н. А. Бульенковым [9]); в центре объединения четырех таких корон возникает “скрученный” алмазный канал  $A_2^R$ . Эти каналы отчетливо видны на фотографиях модели  $\{240\}^{dc}/E^3$  (рис. 2). Компьютерное моделирование  $\{240\}^{dc}/E^3$  [17] позволяет утверждать, что отклонения от тетраэдричности и разброс длин связей находятся в допустимых для подобных моделей [18] пределах.

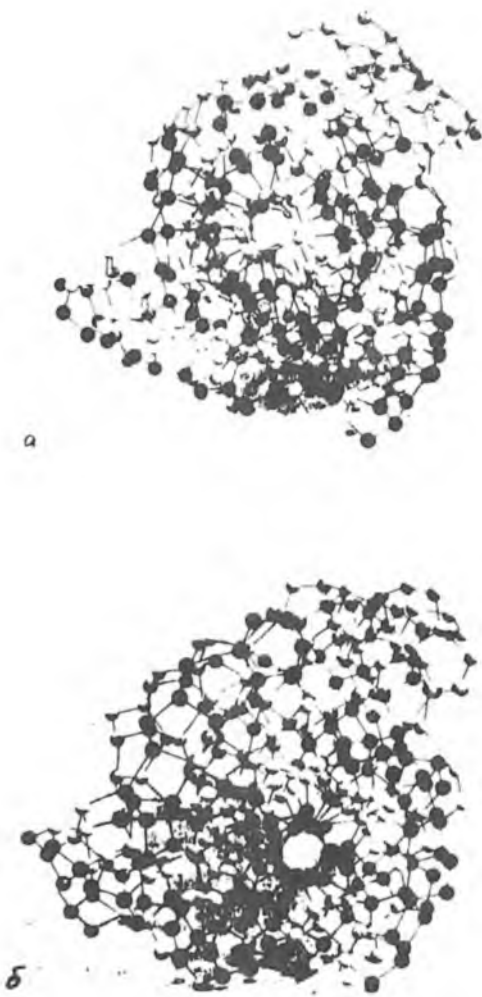
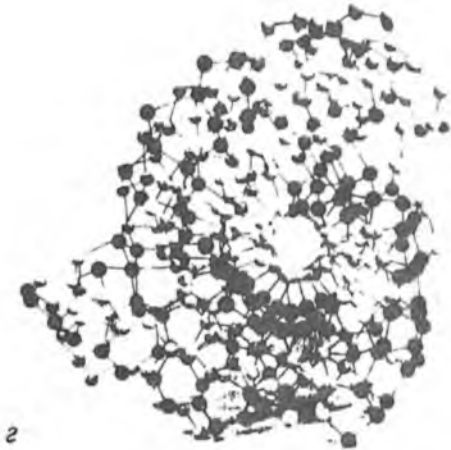


Рис. 2. “Выпрямленная” в  $E^3$  подструктура политопа  $\{240\}^{dc}$  и каналы в ней. а) канал 30/11 — светлые атомы; б) канал  $A_2^R$  — темные



атомы; —  $\sigma$ ) каналы  $40/9^{dp}$  и  $30/11^{dc}$  из светлых и темных атомов, принадлежащих каналам  $a)$  и  $b)$ .

Если политоп  $\{240\}^{dc}$ , в свою очередь, декорировать по тем же принципам, что и  $\{240\}$ , то мы получим политоп  $(\{240\}^{dc})^{dc}$ , из которого в  $E^3$  можно будет непосредственно выпрямлять уже большую, чем из  $\{240\}^{dc}$  подструктуру и т. д., и т. п. Фуллерен  $C_{60}$  является лишь началом последовательности фуллеренов-гигантов:  $C_{240}$ ,  $C_{540}$ ,  $C_{960}$ , ... [20]; поэтому политопу  $(\{240\}^{dc})^{dc}$  должно соответствовать отображение  $C_{240}$  на кубоктаэдр;  $((\{240\}^{dc})^{dc})^{dc}$  —  $C_{540}$  на кубоктаэдр и т. д. и т. п. Каждый шаг подобного итерационного “выпрямления” все более приближает выпрямленную подструктуру к реальнокристаллической структуре, поэтому для получения детерминированной некристаллической структуры допустимо лишь ограниченное число шагов этой итерации, а распространение выпрямленных в  $E^3$  подструктур должно достигаться иным методом — методом качения политопа [5—7].

### Возможности реализации МДНАС в $E^3$

Качению декорированного кубоктаэдра (рис. 1), при котором на плоскости “отпечатываются” его квадратные грани соответствует качение политопа  $\{240\}^{dc}$  вдоль направления оси  $8_1$  политопа  $\{240\}$ . При этом на плоскости может быть получено и кристаллографическое разбиение, однако, в силу соответствия его вершинам цепочек из  $\{240\}^{dc}$ , нельзя утверждать, что этому разбиению соответствует кристаллографическая тетракоординированная фаза Франка-Каспера; возможно, что будет реализована одна из МДНАС. Для получения же “заведомо некристаллической” МДНАС необходимо такое качение  $\{240\}^{dc}$ , которое определит некристаллическое (иерархическое) разбиение  $E^2$ .

При рассмотренном выше качении декорированного кубоктаэдра из  $\{240\}^{dc}/E^3$  образуется стержень (рис. 2), который представляет собой “разомкнутый” тор (один из двух, аппроксимирующих политопа в  $E^3$  [6]). Этот стержень образуют каналы  $\{30/11\}$  и  $\{A_2^{R_1}\}$  длиной 10—30 Å, создающие либо несоразмерную, либо кристаллическую фазу. ТКМ 30/11 и  $A_2^R$  соответствуют углеродные основы “дитвиста-

на” и диадаманатана  $C_{14}H_{20}$ , между которыми возможны взаимные трансформации [21] по механизму (3)—(5). Это позволяет предположить возможность синтеза  $\{240\}^{dc}/E^3$  посредством модульной (но не поатомной!) сборки углеродных основ этих углеводородов. Посредством деформации некоторых связей или введением каналов иных типов, эти углеродные “твисто-адамантановые” стержни можно объединить в слой. Объединение этих слоев (толщиной 10—30 Å) по определенному закону позволит получить МДНАС, пределами упорядочения для которой будут тетракоординированные: фазы Франка-Каспера, квазикристаллы, несоизмеримые фазы. Возможно, что обладая достоинствами алмаза, эта МДНАС будет лишена его недостатков (например, хрупкости из-за отсутствия плоскостей симметрии), а в силу линейных размеров  $\{240\}^{dc}/E^3$  — получит применение в нанотехнологиях. Если построенная МДНАС окажется некристаллической, то группа  $W$ -симметрии, соответствующая разбиению  $E^2$  будет определять симметрию его реально-кристаллического аппроксиманта (подобно тому, как федоровская группа определяет симметрию кристаллического аппроксиманта квазикристалла).

Существует весьма ограниченное число тетракоординированных политопов, декорирование которых по закону алмазной сборки не сводится к реально-кристаллическим структурам. Определив их, мы сможем априори получить все симметрично-возможные МДНАС, которые являются объединением каналов, генерируемых ТКМ. “Симметричная” возможность существования алмазоподобной структуры является лишь необходимым условием, реальность же ее существования должна определяться достаточными, т. е. физическими условиями. Иными словами, пройденный путь от определения ТМ до построенной модели гипотетического “углеродного твисто-адамантана” или “аморфного алмаза” является безусловно необходимым, но на вопрос о реальности построенной модели может ответить лишь расчет ее физических параметров. Определенные математические и

физические аспекты обсуждаемой модели рассмотрены в [19].

Авторы выражают глубокую признательность Н. А. Бульенкову за постановку задачи, стимулирующие обсуждения. Авторы благодарны Л. И. Циноберу и Е. В. Полянскому за постоянную помощь.

### Список литературы

1. Бернал Дж. О структуре жидкости // Рост кристаллов. М.: Наука, 1965. 5. С. 149—162.
2. Делоне Б. Н., Долбиллин Н. П., Штогрин М. И., Галиулин Р. В. Локальный критерий правильности системы точек // ДАН СССР, 1976. Т. 227, № 1. С. 19—21.
3. Coxeter H. S. M. Regular Polytopes. Methuen, London, 1948.
4. Coxeter H. S. M. // Philos. Trans. R. Soc. London, 1930. A 229. P. 346.
5. Mosseri R., Sadoc J. F. Order and disorder in amorphous, tetrahedrally coordinated semiconductors. A curved-space description. // Phil. Mag. B, 1982. Vol. 45. № 5. P. 467—483.
6. Mosseri R., Di Vincenzo D. P., Sadoc T. F., Brodsky M. H. Polytope model and electronic and structural properties of amorphous semiconductors // Phys. Rev. 1985. B32. № 6. P. 3974—4000.
7. Nelson D. R., Widom M. Symmetry, Landay theory and polytope models of glass // Nucl. Phys., 1984. B240. P. 113—139.
8. Бульенков Н. А. Модель диспирационной алмазоподобной структуры (ДААС) и значение возможности образования микровключений ДААС в бездислокационном кремнии // ДАН СССР, 1985. Т. 284. С. 1392—1396.
9. Bul'enkov N. A., Cynober L. I. Dispiration—module simulation of sources of helicoidal crystal layers in diamond-like structures // 12<sup>th</sup> European crystallographic meeteng. Collected abstract. Moscow, 1989. V. 2. P. 45.
10. Бульенков Н. А. О возможной роли гидратации как ведущего интеграционного фактора в организации биосистем на различных уровнях их иерархии // Биофизика, 1991. Т. 36. 2. С. 181—242.
11. Талис А. Л. Обобщенная кристаллография алмазоподобных структур. // Труды ВНИИСИМС. Т. 14. Александров. 1997. С. 161—199. Обобщенная кристаллография тетракоординированных структур // В сб. "Пленки алмаза и алмазоподобного углерода" М.: Изд-во МАИ. 1997.
12. Frank F. C., Kasper J. S. Complex alloy structures regarded as sphere packing // Acta Cryst., 1958. 11. P. 184—190.
13. Самойлович М. И. // В сб. "Пленки алмаза и алмазоподобного углерода". М.: Изд-во МАИ. 1997.
14. Галиулин Р. В. Кристаллографическая геометрия. М.: Наука, 1984. 136 с.
15. Хорнстра Дж. Дислокации в решетке алмаза // В кн. Дефекты в кристаллах полупроводников. М.: Мир. 1969. С. 15—37. Модели межзеренных границ в решетке алмаза. С. 72—99.

16. *Копцик В. А.* Теоретико-групповые методы в физике реальных кристаллов и теории структурных фазовых переходов // В сб. Теоретико-групповые методы в физике. Т. 1, М.: Наука, 1980. С. 368—381.
17. *Бульенков Н. А., Талис А. Л., Самойлович М. И., Миронов М. И.* Тонкие алмазоподобные пленки как объект модульного подхода // Материалы 7-го международного симпозиума “Тонкие пленки в электронике” Москва-Йошкар-Ола, 1996. С. 54—64
18. *Талис А. Л.* Тетракоординированные структуры в рамках модульного подхода // В кн. “Реальная структура и свойства ацентричных кристаллов”. Александров, 1995. С. 117—144.
19. *Connel G. A. N., Temkin R. J.* Modeling the structure of amorphous tetrahedrally coordinated semiconductores // Phys. Rev. 1974. B9. № 12. P. 5323—5326.
20. *Curl R. F., Smalley R. E.* Fullerenes // Scientific American 265. 4. P. 54—65.
21. *Багрий Е. И.* “Адамантаны”. М.: Наука, 1989. 264 с.

# ИЗУЧЕНИЕ РЕАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ РАЗЛИЧНЫХ МОДИФИКАЦИЙ НИТРИДА БОРА

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

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

1. Кубический нитрид бора. Порошки различного цвета с размером зерен от нескольких микрон до 100 мкм.

2. Нитрид бора гексагональный и ромбоэдрический: тонкозернистые порошки.

3. Пиронитрид бора. Пластина белого цвета толщиной 1 мм, диаметром 76 мм.

Использовались следующие методы электронной микроскопии.

**Изучение образцов на просвет.** Тонкозернистые порошки с размером зерен порядка 1 мкм исследовались непосредственно в исходном виде. Более крупнозернистые порошки дробились; дробление производилось на наковальне из твердого сплава в жидкой среде, в качестве которой была выбрана дистиллированная вода. Так как дифракционный контраст на нитриде бора очень слабый вследствие малого рассеяния электронов на атомах азота и бора (рассеяние электронов увеличивается с увеличением атомного веса атомов), съемка препаратов производится с самой малой апертурой объективной линзы. Дальнейшее усиление контраста осуществляется подбором соответствующих фотографических материалов: особо контрастная фотобумага, сверхконтрастный проявитель.

**Метод реплик.** Для изучения поверхностей зерен нитрида бора была разработана специальная методика. На поверхность предметного стекла наносится слой силикатного клея, на который насыпается порошок BN, после чего клей высушивается в течение двух суток. Так как адгезия вещества реплики к кристаллитам BN оказалась очень высокой, препарат помещался в раствор парафина в толуоле, а



Рис. 1. Кристаллы кубического нитрида бора, полученные из расплава (*а, б, г* — изображение на просвет, *в* — реплика); *а* — одиночный монокристалл (образец 1); *б* — микрокристалл, усеченный по вершине (образец 2); *в* — поверхность усечения (образец 2); *г* — фрагмент осколка кристалла КНБ (образец 2).

затем промывался в чистом толуоле. Оставшийся на поверхности зерен BN мономолекулярный слой парафина значительно облегчал отделение угольных реплик.

Электронная сканирующая микроскопия (JEOL JSM-50).

### Кубический нитрид бора

Преобладающей формой мелких (1—1.5 мкм) кристаллов кубического нитрида бора (КНБ), полученных как в твердофазовой ячейке путем сжатия предварительно сплавленной массы  $Mg_3(BN_2)_2$  (20 вес. %) и мелкодисперсного гексагонального нитрида бора (ГНБ) (производства г. Запорожье) при 4.0 ГПа и 1350°C в течение 30 сек (образец 1), так и во флюидной среде аммиака в присутствии  $Mg_3(BN_2)_2$  (в количестве 1/4 от веса ГНБ) при 3.0 ГПа и 115°C в течение 2—3 минут (реально кристаллизация протекала менее 1 минуты) (образец 2) [1], является тетраэдрическая (тетраэдры не идеальны; ребра и грани микрокристалликов, как правило, искривлены, вершины притуплены). На рис. 1, *а* представлено изображение на просвет кристаллита КНБ, лежащего



Рис. 2. Кристалл КНБ, полученный во флюиде (образцу 2).

на грани (111). Отчетливо просматриваются три ребра тетраэдра, сходящиеся в вершине. Контраст на снимке образован простым рассеиванием электронов за счет толщины кристалла и отсечением их апертурной диаграммой объективной линзы.

У микрокристаллов КНБ размером порядка 1 мкм и менее, вершины тетраэдра округлены. При увеличении размера кристалла, вершины тетраэдра становятся усеченными, причем это усечение не плоское, а зубчатое, многоглавое, состоящее из пирамидок с треугольным основанием (рис. 1, б, в) при этом тетраэдр превращается в октаэдр (рис. 2). Размер тетраэдра, при котором наблюдается усечение, варьируется в широких пределах (от 1 до 50 мкм, наиболее часто с 10—15 мкм), и, по-видимому, зависит от условий получения КНБ.

Таким образом, согласно нашим данным кристаллы КНБ до некоторого размера имеют тетраэдрический габитус, а при увеличении размера тетраэдрический габитус изменяется на октаэдрический.

При дроблении крупных (~100 мкм) кристаллов КНБ проявляется спайность, проходящая по плоскостям (111) (рис. 1, г).

Толщина ступеней роста у кристаллов КНБ образца 2 от 1.0 внутри до 5 мкм (у периферии кристалла) (см. рис. 2). У образца 3 (с ВН — 3г), полученного в аммиачном флюиде из пиронитрида бора (ПНБ) в присутствии  $Mg_3N_2$  ( $Mg_3N_2$ :ПНБ = 1:4 по весу) в течение 20 мин при 3.5 ГПа и 1150°C при весовой доле аммиака в смеси 0.5, толщина ступеней роста на периферии кристалла достигает 10—12 мкм, что связано с меньшим пересыщением в системе, т. е. мень-

шей вероятностью зарождения новой ступени, особенно в конце процесса (рис. 2). На некоторых кристаллах (на появляющихся октаэдрических гранях) часто вырастают двойниковые кристаллы в виде тетраэдров размером до 2—3 мкм.

Изучение кубического нитрида бора, легированного кремнием и бериллием КНБ получен в аммиачном флюиде в системе  $MgB_2$  (10 вес. %) +

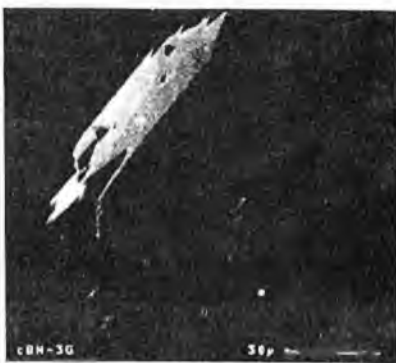


Рис. 3. Кристалл КНБ, полученный во флюидной среде из пиронитрида бора (образец 3).



а)



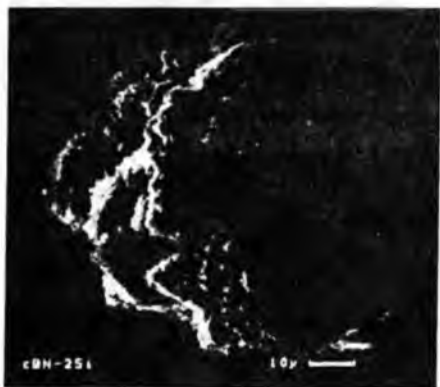
б)

Рис. 4. Кристаллы КНБ, легированные бериллием (синего цвета): а — слаболегированные кристаллы; б — сильнолегированные кристаллы.

ГНБ (90 вес. %) при 3.9 ГПа и 1100°C в присутствии  $Si_3N_4$  и  $Be_3N_2$  соответственно в течение 10 минут [2], показало значительное несовершенство полученных зерен. Частицы-сросстки КНБ, легированного бериллием состоят из мелких сросшихся и проросших друг в друга тетраэдров (размером до 10—15 мкм) по шпинелевому закону (образец 4, рис. 4, а, б) Доля бериллия не превышает 1 ат. % в сильнолегированном образце, причем внешний вид, как слаболегированного



а)



б)

**Рис. 5.** Кристаллы КНБ, легированные кремнием (коричневого цвета): а — слаболегированные кристаллы; б — сильнолегированные кристаллы.

интенсивное проращивание и двойникование активируется присутствием силиконитрида магния  $MgSiN_2$  (рис. 5, а, б). В целом размер зерен сростков легированного КНБ (как кремнием, так и бериллием), как правило, находится в пределах 10—100 мкм.

Пиронитрид бора представляет собой твердую прочную пластину и изучение проводилось с помощью реплик и в режиме просвечивания. Было показано, что несмотря на свою твердость пиронитрид бора имеет рыхлое чешуйчато-волоконистое строение и, по-видимому, твердость вещества

(0.2 ат. % Ве) КНБ, так сильно легированных частиц КНБ практически одинаков.

В частицах-сростках КНБ, слабо легированных кремнием (0.2 ат. %) все же различаются отдельные проросшие друг в друга тетраэдры размером до 10 мкм, в то время как в сильно легированных частицах (до 0.8 ат. %) кремния в структуре КНБ и до 8 ат. % местами в межкристаллитном пространстве — это  $MgSiN_2$  размеры проросших, округлой формы тетраэдров менее 5 мкм, что подтверждает наблюдаемое и при росте алмазов явление возникновения интенсивного двойникования в присутствии кремния или его нитрида. В случае сильно легированного кремния КНБ ин-



*a)*



*б)*

**Рис. 6.** Пиронитрид бора: *a* — реплика; *б* — режим просвечивания.

обусловлена переплетением чешуек и волокон, которые в свою очередь имеют турбостратную разупорядоченную текстуру (рис. 6). На картинах микродифракций наблюдаются 4 размытых отражения: (002)  $3.31 \text{ \AA}$ ; (100)  $2.169 \text{ \AA}$ ; (004)  $1.665 \text{ \AA}$  (очень слабое отражение) и (112)  $1.172 \text{ \AA}$ . Порошок гексагонального нитрид бора (производство Запорожского завода), по данным электронной микроскопии, состоит из частиц пластинчатой округлой или ограненной гексагональной формы диаметром 1—20 мкм и толщиной 0.01—0.1 мкм. Характерной особенностью пластин является тенденция к отслоению тончайших чешуек и к закручиванию их; от этих закруток были получены базальные отражения 002  $3.331 \text{ \AA}$ . В случае перпендикулярного расположения пластинок по отношению к электронному лучу наблюдается гексагональное расположение рефлексов.

На снимке (рис. 7) образца ромбоэдрического нитрида бора (РНБ), полученного взаимодействием бора с аммиаком

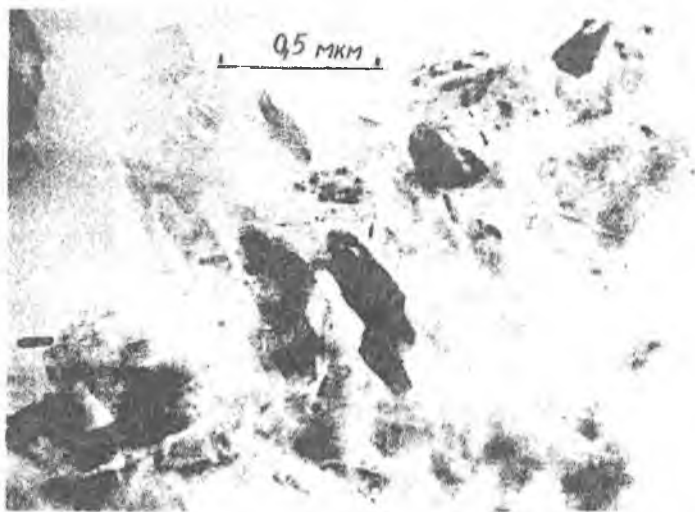


Рис. 7. Ромбоэдрический нитрид бора.

при 3.0 ГПа и 1000°C, наблюдаются частички удлинённой формы и частички треугольной формы — это также пластинки (100—500 Å) размером до 0.3 мкм (ограничение же частичек гексагонального нитрида бора имеет гексагональную форму — правильный шестиугольник). Мы полагаем, что в морфологии микросталлов РНБ и ГНБ проявилось отражение их структур: ГНБ относится к пространственной группе  $R\bar{6}_3/mmc$ , имеющей ось симметрии  $6_3$ , а РНБ относится к группе  $R\bar{3}m$  с тройной осью симметрии.

#### *Список литературы*

1. Муханов В. А., Соложенко В. Л. Аммонийтермальное получение кубического нитрида. Разведка и охрана недр. 1996. № 1. С. 18—19.
2. Муханов В. А., Коваленко В. С. Получение и исследование легированных порошков кубического нитрида бора. Сборник трудов ВНИИСИМС. 1997. С. 87—90.

# НЕСТЕХИОМЕТРИЯ ДИСУЛЬФИДОВ РЗЭ — КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЙ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АСПЕКТЫ

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

Дисульфиды, как часть общего класса полихалькогенидов РЗЭ, интересны своими разнообразными физическими свойствами — магнитными, оптическими, полупроводниковыми. Интенсивные исследования их начались с конца 50-х годов французской и русской школами [1—3]. Определение типов симметрии и параметров элементарных ячеек проводилось для большинства систем, как правило, рентгенографическим методом. Нами проводятся исследования кристаллических структур дисульфидов РЗЭ и, в этой связи, собраны и проанализированы литературные данные, касающиеся определения кристаллических структур полихалькогенидов редкоземельных элементов состава  $LnX_2$ , среди которых почти половину составляют сведения о структурах дисульфидов [4]. Свойства соединений определяются такими структурными фрагментами как ковалентно связанные пары и ионы серы. Кроме того, в достаточно узком концентрационном интервале ( $\approx 3$  ат. %) обнаружено несколько дефектных по халькогену и близких друг другу по составу фаз. Анализ литературных данных показывает, что глубокого понимания их природы до сих пор не существует, хотя информации о числе фаз, их составах, областях гомогенности и симметрии накоплено много. Поскольку надежность результатов зависит в первую очередь от состояния и размеров образца, данные порошковой рентгенографии интерпретировать значительно сложнее в сравнении с исследованиями монокристалльных объектов. Поэтому совершенно не случайно в настоящее время усилия исследователей полихалькогенидов сосредоточены на получении и изучении образцов в монокристалльной форме. Синтез проводится, как

правило, двумя способами — химической транспортной реакцией (ХРТ) и кристаллизацией из флюсов.

Увеличение размеров кристаллов приводит к качественно новому уровню идентификации образцов и открывает возможности для проведения на одном и том же кристалле измерения плотности, определения структуры и исследования других физических свойств. Дополнительное построение Р-Т-Х диаграмм позволяет определять составы фаз с точностью до 0.01 ат. ед., по итогам таких исследований появилась возможность с большой степенью вероятности говорить о существовании в области 63.7—66.7 ат. % полихалькогенидных фаз составов  $\text{LnX}_{2.0}$ ,  $\text{LnX}_{1.9}$ ,  $\text{LnX}_{1.8}$  и  $\text{LnX}_{1.75}$ . Траптовка этих формул неоднозначна: например, можно фазу состава  $\text{LnX}_{1.8}$  считать нижним граничным составом области гомогенности фазы  $\text{LnX}_{1.9}$  или, напротив, верхним — для фазы  $\text{LnX}_{1.7}$ .

#### Анализ структур дисульфидов РЗЭ $\text{LnX}_{2-x}$

Наиболее полно среди дихалькогенидов исследованы соединения серы, которые наряду со стехиометрическими  $\text{LnS}_2$  дают нестехиометрические фазы  $\text{LnS}_{2-x}$ , где  $x$  меняется от 0 до 0.25.

Ниже приведены кристаллоструктурные сведения и цветовая характеристика кристаллов в совокупности с данными о методе исследования соединений, для которых авторы приводят координаты атомов [5—14].

Наиболее высокосимметричные из них представляют тетрагональные пространственные группы  $P4/nmm$  и  $P4b2$  и относятся к нестехиометрическим фазам. Но таковые есть и среди низкосимметричных, в частности, это  $\text{DyS}_{1.76}$  и  $\text{DyS}_{1.83}$ . Составы исследованных монокристаллов Dy решены с достаточно хорошей точностью и значения среднеквадратичных отклонений факторов занятости позиций не превышают 0.02. Обе структуры определены для кристаллов-двойников.

Упорядочение вакансий приводит к понижению симметрии и образованию стехиометрических фаз — ромбических  $\text{LaS}_2$ ,  $\text{CeS}_2$  и моноклинных  $\text{LaS}_2$ ,  $\text{NdS}_2$ .

Таблица

## Кристаллоструктурные характеристики дихалькогенидов РЗЭ

Формула (пр. группа) Струк. тип	$a, \text{Å}$ $\alpha, ^\circ$ $V_{\text{яч}}, \text{Å}^3$	$b, \text{Å}$ $\beta, ^\circ$ $Z$	$c, \text{Å}$ $\gamma, ^\circ$ $V/Z, \text{Å}$	Соотношение с "родительской" ячейкой	$d_{\text{изм}} (d_{\text{выч}}),$ $\text{г/см}^3$	Примечание: цвет, метод исследования	Лит. ист.
NdS <sub>1.95</sub> (P4/nmm) анти-Cu <sub>2</sub> Sb	4.022(3) 129.91	2	8.031(3) 64.96	$\bar{a} \approx \bar{a}_0$ $\bar{c} \approx \bar{c}_0$	5.29 5.36	золотисто-желтый, фотомед R = 0.12	[5]
YbS <sub>1.70</sub> (P4/nmm) анти-Cu <sub>2</sub> Sb	3.842 114.35	2	7.747 54.18	$\bar{a} \approx \bar{a}_0$ $\bar{c} \approx \bar{c}_0$	6.608	порошок	[6]
NdS <sub>1.95</sub> (P4b2)	8.01 515.46	8	8.034	$\bar{a} \approx 2\bar{a}_0$ $\bar{c} \approx \bar{c}_0$	5.322	коричневый порошок	[7]
YbS <sub>1.70</sub> (P4b2)	7.573 445.27	8	7.764 55.66	$\bar{a} \approx 2\bar{a}_0$ $\bar{c} \approx \bar{c}_0$	6.788	порошок	[6]
$\beta$ -LaS <sub>2</sub> Pnma	8.131(5) 550.31	16.34(1) 8	4.142(2) 69.78	$\bar{a} \approx 2\bar{a}_0$ $\bar{b} \approx 2\bar{c}_0$ $\bar{c} \approx \bar{b}_0$	4.83 4.90	оранжев. авт. дифф. R = 0.045	[8]
CeS <sub>2</sub> ( $\beta$ ) Pn2 <sub>1</sub> a	8.103(2) 537.98	16.221(2) 8	4.093(1) 67.24	$\bar{a} \approx 2\bar{a}_0$ $\bar{b} \approx 2\bar{c}_0$ $\bar{c} \approx \bar{b}_0$	5.06	авт. дифф. R = 0.088	[9]

Формула (пр. группа) Струк. тип	$a, \text{Å}$ $\alpha, ^\circ$ $V_{\text{яч.}}, \text{Å}^3$	$b, \text{Å}$ $\beta, ^\circ$ $Z$	$c, \text{Å}$ $\gamma, ^\circ$ $V/Z, \text{Å}$	Соотношение с "родительской" ячейкой
$\alpha\text{-LaS}_2$ $P2_1/a$	8.18 268.61	8.13 4	4.03 90 67.00	$\bar{a} \approx 2\bar{a}_0$ $\bar{b} \approx \bar{c}_0$ $\bar{c} \approx \bar{b}_0$
$\text{NdS}_2$ $P2_1/c$	8.015	4.012 90.0 4	7.988	$\bar{a} \approx 2\bar{a}_0$ $\bar{b} \approx \bar{c}_0$ $\bar{c} \approx \bar{b}_0$
$\text{TbS}_2$ $P2_1/m$	3.8723(8) 117.89	3.8599(8) 90.10(1) 2	7.8872(7) 58.94	$\bar{a} \approx \bar{a}_0$ $\bar{b} \approx \bar{c}_0$ $\bar{c} \approx \bar{b}_0$
$\text{DyS}_{1.76}$ $C2_1/m$	15.429(3) 2800.49	15.730(4) 48	11.539(2) 89.87	$\bar{a} \approx 4\bar{a}_0$ $\bar{b} \approx 2\bar{c}_0$ $\bar{c} \approx 3\bar{b}_0$
$P2_1/m$ (двойник)	11.029(3) 1400.54	11.005(3) 24	11.539(2) 91.107	$\bar{a} \approx 2\bar{a}_0 + \bar{c}_0$ $\bar{b} \approx 2\bar{a}_0 - \bar{c}_0$ $\bar{c} \approx 3\bar{b}_0$
$\text{DyS}_{1.83}$ $P2_1/m$	11.009(2) 13990(4)	11.531(2) 91.15(1) 24	11.023(2) 58.29	$\bar{a} \approx 2\bar{a}_0 - \bar{c}_0$ $\bar{b} \approx 2\bar{a}_0 + \bar{c}_0$ $\bar{c} \approx 3\bar{b}_0$
$\text{YbS}_2$ $C2/C$	9.32(6) 352	4.75(4) 118.3(9) 4	9.02(5) 88.02	

### Продолжение таблицы

$d_{изм} (d_{выч}),$ г/см <sup>3</sup>	Примечание: цвет, метод исследования	Лит. ист.
5.031	порошок	[10]
5.39	авт. дифр. R = 0.065	[11]
6.72	авт. дифр. R = 0.055	[12]
6.229	темные авт. дифр. R = 0.040 стандартн. установка	[13]
6.303	темные (в тонком слое рубиново-кирпичные) авт. дифр. R = 0.0349	Наши данные
4.474	не относится к струк. типу PbFCl авт. дифр. R = 0.042	[14]

Каждое из исследованных соединений из таблицы в качестве прототипа имеет структуру  $PbFCl$  [15], иногда авторы относят эти соединения к структурному типу анти- $Cu_2Sb$  или  $Fe_2As$  [16] — высокосимметричных тетрагональных с симметрией  $P4/nmm$  и с соотношением  $c/a = 1.763, 1.525$  и  $1.646$  соответственно. В первом из них между двумя слоями  $F^-$  ионов располагаются пакеты слоев  $\dots Pb^{2+}-Cl^{-1}-Cl^{-1}-Pb^{2+} \dots$  (рис. 1, а).

Второй структурный прототип по отношению к первому меняет знаки: позиции анионов  $F^-$  занимают катионы  $Cu$ , но  $Cu$  и  $Sb$  находятся практически в одном слое



и поэтому наиболее распространенная в литературе ссылка на структурный тип “анти- $Cu_2Sb$ ” кажется нам менее правомерной по сравнению со встречающейся реже ссылкой на  $PbFCl$  (рис. 1, б).

Полное совпадение симметрии с подобной метрикой элементарных ячеек нашли для дисульфидов  $Nd$  и  $Yb$  (соотношение  $c/a \approx 2.0$ ,  $P4/nmm$ ,  $a_0 \approx 4 \text{ \AA}$ ,  $c_0 \approx 8 \text{ \AA}$  [5, 6]. Далее при увеличении периода  $a$  вдвое и сохранении  $c$  ( $c/a \approx 1$ ,  $a \approx 2a_0$ ,  $c \approx c_0$ ) симметрия кристаллов понижается до  $P4b2$ , исследованы дисульфиды  $Nd$  и  $Yb$  [6, 7].

В кристаллах дисульфидов более низкой симметрии, как и во всем классе дихалькогенидов, организация структур также подобна  $PbFCl$ . Место  $F^-$  анионов занимают слои дисульфидной серы  $(S_2)^{2-}$ , между которыми чередуются в “пакете” слои  $\dots Ln^{3+}-S^{2-}-S^{2-}-Ln^{3+} \dots$ . Минимальный период

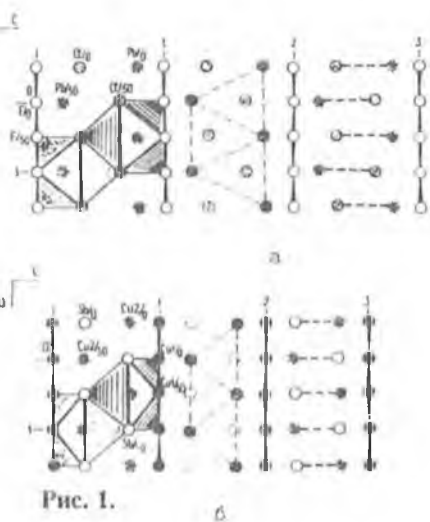


Рис. 1.

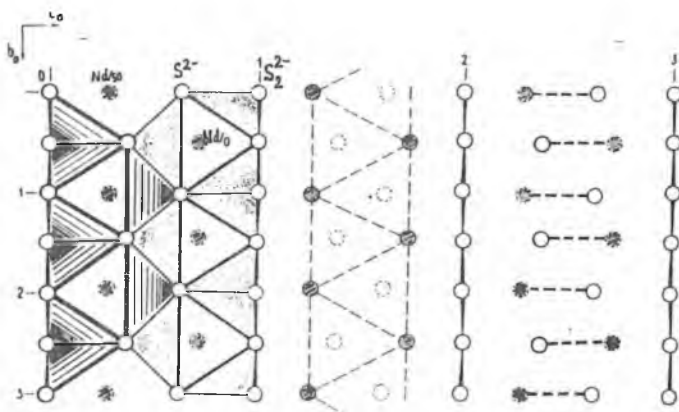


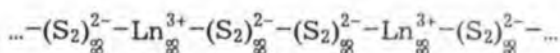
Рис. 2.

ячейки  $\approx 4 \text{ \AA}$  определяется контактами в квадратных сетках слоев  $S^{2-} \dots S^{2-}$  и  $\text{Ln}^{3+} \dots \text{Ln}^{3+}$  по отношению к ним квадраты в слоях  $(S_2)^{2-}$  со стороной в  $\approx \sqrt{2}$  раз меньше развернуты на  $45^\circ$ , так что диагональ этого квадрата параллельна и равна стороне квадратов  $\text{Ln} \dots \text{Ln}$  и  $S^{2-}$ -сеток.

Окружение катиона  $\text{Ln}^{3+}$  анионами  $S^{2-}$  и  $(S_2)^{2-}$  разными авторами представляется в форме либо трехшпачной тригональной призмы, либо одношпачной квадратной антипризмы (рис. 2).

Первоначально нам представлялось первое описание более предпочтительным, поскольку за счет трансляционно идентичных граней оснований тригональной призмы полиэдр геометрически более правилен. Антипризма имеет разные по площади квадратные основания — одно из них образовано ионами  $S^{2-}$  со стороной, равной короткому периоду элементарных ячеек ( $\approx 4 \text{ \AA}$ ). Другое основание создают пары  $(S_2)^{2-}$ , расстояние  $\approx 4 \text{ \AA}$  служит диагональю этого квадрата, следовательно, сторона квадратной грани становится в  $\sqrt{2}$  раз меньше. В длинах связи  $\text{Ln}-\text{S}$  и  $\text{S}-\text{S}$  в обоих случаях наблюдается существенный вклад ионной состав-

ляющей. Исключения представляют структуры ромбических и моноклинных стехиометрических дисульфидов, в которых можно выделить слои, состоящие из пар ковалентно связанных ионов серы  $(S_2)^{2-}$ . Это приводит к искажениям квадратной сетки малых оснований антипризм. Разделение по кристаллохимическим принципам и химической природе слоев  $S^{2-}$  и  $(S_2)^{2-}$  в разные грани — основания антипризм приводит к тому, что полиэдр вокруг ионов  $Ln^{3+}$  удобнее рассматривать как одношапочную квадратную антипризму, в которой и анализировать длины связей типа  $Ln-S$  и  $S-S$ . Подобное разделение наблюдается и в структурах оксихалькогенидов, что было отмечено ранее Флао [17]. Он впервые выделил в структурах оксихалькогенидов слои квадратных сеток  $Ln$ , смещенных относительно друг друга на  $1/2$  диагонали квадрата и отметил, что внутри образующихся при этом тетрагональных пирамид  $Ln_5$  находятся ионы  $X^{2-}$ . В целом состав такого слоя  $(LnX)_\infty^{2+}$ , в структурах дисульфидов происходит чередование этих слоев со слоями  $(X_2)_\infty^{2-}$ , тогда (рис. 2) в целом описание структур может быть представлено как



демонстрируя образование слоя Флао и обуславливая величину минимального периода элементарной ячейки, перпендикулярно которому ориентированы и чередуются слои,  $\approx 8$  Å. Это период с родительской тетрагональной ячейки симметрии  $P4/nmm$ . В идеале каждый слой обладает симметрией  $4mm$ . Нарушение порядка чередования слоев и симметрии слоя приводит к увеличению соответствующих периодов элементарных ячеек и снижению симметрии кристаллов, что и наблюдается в ромбических и моноклинных структурах дисульфидов. Связь параметров элементарных ячеек показана на рис. 3. Матрицы связей параметров элементарных ячеек всех исследуемых соединений с "родительскими"  $a_0$  и  $c_0$  даны в таблице.

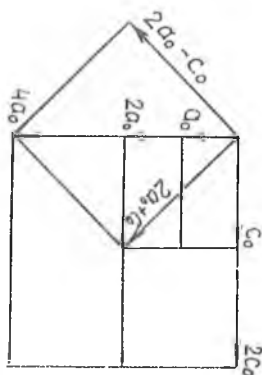


Рис. 3.

Кристаллохимические характеристики исследования дисульфидов РЗЭ представлены в обзоре [4].

Максимальные значения межатомных расстояний Ln...Ln из ближайшего окружения (рис. 3) определяются как ребра пирамиды  $\text{Ln}_5\text{S}$  слоев Флао и пределы их 4.720—4.030 Å

Расстояния Ln...Ln между атомами металлов, образующих основания пирамид, равны значениям короткого периода ячейки (4 Å), либо (при увеличении независимой части) близки к этой величине (пределы 4.142—3.787 Å). Основания пирамид слоя Флао дают межплоскостное расстояние двух взаимно параллельных плоскостей и пределы их изменений независимо от типа структуры и сорта атома невелики 3.721—3.430 Å

Расстояния  $\text{Ln}-\text{S}^{2-}$  делятся на два типа — это четыре приблизительно (или точно) одинаковых до ионов S, образующих большое квадратное основание антипризмы (3.137—2.732 Å), и одно — до атома  $\text{S}^{2-}$  — “шапки” антипризмы (3.254—2.722 Å). Четыре расстояния  $\text{Ln}-(\text{S}_2)^{2-}$  до атомов малого основания антипризмы находятся в довольно узких пределах 2.975—2.673 Å

Контакты  $\text{S}...\text{S}$  также разделяются по сортам: в полисульфидном слое (малые основания антипризм) наиболее короткие  $(\text{S}_2)^{2-}-(\text{S}_2)^{2-} \cong 2.1 \text{Å}$  существуют в стехиометрических ромбических и моноклинных структурах. В остальных эти контакты превышают суммы ковалентных радиусов атома S, но существенно короче ионных (3,26—2,68 Å). В слоях ионной серы  $\text{S}^{2-}$  наиболее длинные контакты между атомами большого квадрата антипризмы, они практически

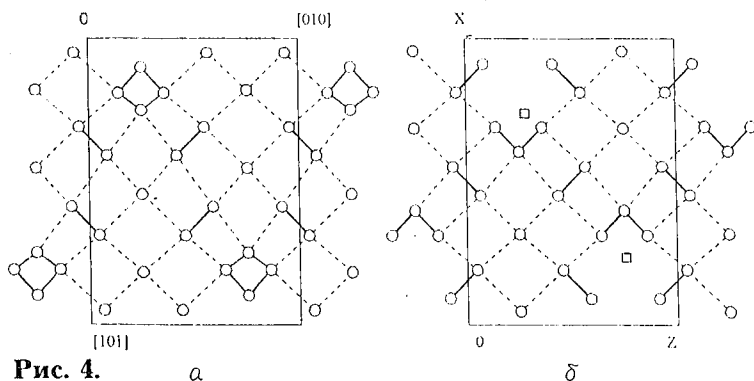


Рис. 4.

а

б

соответствуют сумме ионных радиусов атома S. Более короткие связи ионов  $S^{2-}$  основания с ионами  $S^{2-}$  шапки (3.68—3.34 Å), еще большее укорочение наблюдается для связей  $(S_2)^{2-} \dots S^{2-}$ , определяющих ребра квадратной антипризмы, соединяющие два основания (3.55—3.25 Å). В целом можно сказать, что связи S...S (за исключением слоев ионной серы) носят промежуточный ионно-ковалентный характер, чем можно объяснить электронейтральность соединений.

Наиболее сильное искажение в слоях ковалентно связанной серы демонстрируют структуры двух кристаллов  $DyS_{2-x}$  ( $x = 0.24$  и  $0.17$ ). В обоих наблюдается сочетание димеров  $(S_2)^{2-}$  с угловыми тримерами  $(S_3)^{2-}$ , которые с учетом статистического заполнения позиций атомами S могут превращаться в димеры  $(S_2)^{2-}$  взаимно перпендикулярной ориентации (рис. 4).

Эти группы образуют искаженный квадрат, в одной из вершин которого для кристалла состава  $DyS_{1.76}$  находится вакансия (рис. 4, б). Эта позиция статистически занята в  $DyS_{1.83}$  (рис. 4, а). В остальном (в строении слоев  $Dy^{3+}$  и  $S^{2-}$  оба кристалла подобны.

Разнообразие в строении слоев  $(S_2)^{2-}$ -ковалентно связанной серы, вероятно, объясняется способностью ее к полиме-

ризации, проявляющейся и в других неорганических соединениях.

Соразмерность параметров элементарных ячеек фаз одного или близких составов, а также геометрическая близость слоев  $\text{Ln}^{3+}$  и  $\text{S}^{2-}$  и их взаимная ориентация между собой и со слоями  $(\text{S}_2)^{2-}$  способствуют образованию блочных структур и микродвойников. Двойникование может быть, в свою очередь, причиной завышения симметрии кристаллов, особенно при исследованиях методом порошковой дифрактометрии. Слоистый характер структур и сочетание слоев по геометрическому критерию соразмерности служат подтверждением модельного представления о возникновении кристаллического состояния вещества вследствие упорядочения атомов по семействам некопланарных параллельных равноудаленных плоскостей.

Для повышения степени надежности идентификации фазового состава и выяснения вопроса о соотношениях между образующимися фазами наряду с дифракционными исследованиями нами проводится изучение фазовых равновесий методами статической тензиметрии: весовым и мембранным с нуль-манометром с оценкой кинетических характеристик установления равновесия для реакций синтеза и разложения полисульфидов.

Первый использовался для изучения реакции  $\text{LnS}_{15} + \text{S} \rightarrow \text{LnS}_{15+x}$  в условиях изменения давления до 15 атм, определяемых возможностями вакуумированной ампулы из оптического кварца. Второй применялся при исследовании реакции  $\text{LnS}_{2.0-x} \rightarrow \text{LnS}_{15} + \text{S}$  при изменении давления и температуры вплоть до 2 атм и 1000°C. В обоих методах изменение стехиометрии исходных продуктов — сульфида в реакции синтеза и полисульфида в реакции разложения — контролировали фиксируя изменение веса за счет переноса серы: прямым взвешиванием продуктов до и после реакции — в весовом, и расчетным определением количества серы, перешедшей в паровую фазу, в точках смены фазовых состояний системы — в мембранном. Экспериментально полученные линии моновариантных фазовых

равновесий наносили на Р-Т проекции и использовали для определения составов и полей устойчивости сосуществующих фаз.

Чтобы исключить влияние размеров кристаллитов на результаты измерений давления пара в методе статической тензиметрии, полисульфиды получали в виде кристаллов размерами до 3-х мм спонтанной кристаллизацией из расплава иодида калия в температурном градиенте 700—715°C. Для тяжелых элементов ряда образуются кристаллы разных габитусов. Мы проводили деление их по формам с дальнейшей характеристикой состава и плотности отдельных кристаллов, используя методы фотокалориметрии и микробюретки соответственно. Эти методы наиболее информативны относительно исследования равновесного фазового состояния этих систем.

Даже при максимально возможных условиях, не нарушающих целостность кварцевых ампул (700°C, 15 атм.), образуются дисульфиды как предельно насыщенные по сере продукты синтеза, стехиометричные для легких и нестехиометричные для тяжелых элементов ряда. Исследование природы изменения состава в превращениях предельно насыщенных полисульфидов в полуторные сульфиды показывает, что для всех  $\text{Ln}^{3+}$  покидает структуру лишь один сорт атомов серы — полисульфидный  $(\text{S}_2)^{2-}$ , потерь сульфидной серы S не происходит. Например, для Nd наблюдается такой ряд близких по составу, но дискретных стехиометрических фаз  $\text{NdS}_{2.0} \rightarrow \text{NdS}_{1.90} \rightarrow \text{NdS}_{1.88} \rightarrow \rightarrow \text{NdS}_{1.85} \rightarrow \rightarrow \text{NdS}_{1.50}$ . Подобный же ряд найден и в превращении  $\text{PrS}_{2.0} \rightarrow \text{PrS}_{1.50}$ . Первые исследования систем La и Ce свидетельствуют, что набор фаз и их составы отличаются от перечисленных для Nd. Для Dy, как представителя тяжелых элементов, этот ряд выглядит еще короче:  $\text{DyS}_{1.85} \rightarrow \rightarrow \text{DyS}_{1.76} \rightarrow \rightarrow \text{DyS}_{1.50}$ , т. е. при одинаковости характера превращений их количественная реализация зависит от природы металла. Чрезвычайно медленная скорость превращений в системах и близость по составу соседствующих

фаз позволяют сделать предположение о том, что происходит структурная перестройка без разрушения основного скелета структуры. Подтверждением тому служит сравнение структур двух кристаллов разных составов  $DyS_{1.76}$  [13] и  $DyS_{1.83}$  [наши исследования], различие между которыми состоит в появлении или исчезновении вакансии серы в полисульфидном слое и разной степени статистической неупорядоченности.

В заключение можно отметить, что достигнута непротиворечивость фазовых и структурных представлений о нестехиометрии дисульфидов, получены надежные данные идентификации конкретных фаз по составу, характеру упорядочения, типу сверхструктуры, ее соотношению с общей для всех субъядерной, роли двойникования в формировании реальной структуры кристаллов. При этом становятся очевидными причины, объясняющие существующие противоречивые суждения о природе дисульфидов как объектов, склонных к метастабильным состояниям. Проведенные исследования в области нестехиометрии дисульфидов дают основу для формулирования общих структурно-фазовых закономерностей, имеющих предсказательную силу.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект — 96-03-33010.

### Список литературы

1. Flahaut J., Laruelle P. // *Chimie cristalline des sulfures, seleniures et tellures binaires des elements des terres rares*. Progr. sci. and Technol. Rare Earths, V. 3. Pergamon Press. 1968. P. 149—208.
2. Ярембаиш Е. И., Елисеев А. А. // *Халькогениды редкоземельных элементов*. М.: "Наука", 1975. 258 с.
3. Елисеев А. А., Кузьмичева Г. М. // *Итоги науки и техники*. ВИНТИ Сер. Кристаллохимия. 1976. Т. 11. С.95—131.
4. Подберезская Н. В., Магарилл С. А., Первухина Н. В. и др. // *Журн. структ. химии*. 1996. Т. 37. № 6. С. 1140—1170.
5. Елисеев А. А., Успенская С. И., Федоров А. А. // *Журн. неорган. химии*. 1971. Т. 16. № 6. С. 1485—1488.
6. Елисеев А. А., Кузьмичева Г. М., Евдокимова В. В., Новохионов В. И. // *Журн. неорган. химии*. 1976. Т. 21. В. 11. С. 2900—2903.
7. Елисеев А. А., Успенская С. И., Калганова Т. А. // *Журн. неорган. химии*. 1972. Т. 17. С. 2340—2344.

8. *Digue J., Carre D., Guittard M.* // Acta Cryst. 1978. V. B34. P. 403—406.
9. *Yanagisawa Y., Kanamaru F., Kume S.* // Acta Cryst. 1979. V. B35. P. 137—139.
10. *Benazeth S., Guittard M., Flahaut J.* // J. Solid State Chem. 1981. V. 37. P. 44—48.
11. *Борисов С. В., Подберезская Н. В., Кожемяк Н. В., Алексеев В. И.* II Всесоюзн. конф. по физике и химии редкозем. полупроводн. Ленинград, 1979. С. 69—70.
12. *Кузьмичева Г. М., Елисева Ф. Ф., Орлова И. Г., Мухин Б. В.* // Журн. неорганич. химии. 1983. Т. 28. № 5. С. 1337—1339.
13. *Тамазян Р. А., Молчанов В. Н., Кузьмичева Г. Н., Васильева И. Г.* // Журн. неорганич. химии. 1994. Т. 39. № 3. С. 417—423.
14. *Teske C. L.* // Z. Naturforsch. 1974. V. 29. P. 16—19.
15. *Bannister F. A., Hey M. N.* // Min. Mag. 1934. V. B23. P. 587—597.
16. *Elander M., Hagg G., Westren A.* // Ark. Kem. Miner. Geol. 1935. V. 12B. № 1. С. 6.
17. *Flahaut J.* // Anal. Chim. 1976. V. 1. № 1. P. 27—38.

# ФОНОННЫЕ СПЕКТРЫ ИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ ПРИ ВСЕСТОРОННЕМ СЖАТИИ

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

Одна из проблем динамической теории кристаллических решеток ионных диэлектриков связана с изучением фононных спектров кристаллов. Цель настоящей работы состояла в исследовании фононных спектров ионных кристаллических диэлектриков и изменений частот нормальных колебаний ионов в них при всестороннем сжатии кристаллов с решеткой типа хлористого натрия.

## Модель решетки с поляризуемыми ионами

Для нахождения фононных спектров ионных кристаллов кубической сингонии в качестве модели их кристаллической решетки была выбрана модель решетки с деформируемыми (поляризуемыми) ионами К. Б. Толпыго [1], которая имеет квантовомеханическое обоснование, содержит известное адиабатическое приближение (когда можно разделить движение электронов и ядер, рассматривая движение первых при фиксированных положениях вторых), ясную физическую интерпретацию входящих в потенциальную энергию кристалла членов и содержит относительно небольшое число параметров.

При колебаниях ионы испытывают действие со стороны соседних ионов и деформируются. Поэтому энергия взаимодействия ионов должна быть функцией координат центров тяжести ионов и координат, характеризующих деформацию ионов. В качестве последних могут служить дипольные моменты ионов, возникающих вследствие действия электрического поля со стороны соседних ионов. Потенциальная (упругая) энергия  $\Phi$  ионного кристалла кубической сингонии в приближении парного взаимодействия ионов имеет вид:

$$\Phi = \sum_{ls} \frac{(\vec{p}_s^l)^2}{2\alpha_s} + \sum_{ll'ss'} \frac{\vec{p}_s^l \vec{r}_s^l \vec{r}_s^{l'}}{r} + \frac{1}{2} \sum_{ll'ss'} w_{ss'}(r) + K, \quad (1)$$

$$K = \frac{1}{2} \sum_{ll'ss'} \left( \frac{e_s e_{s'}}{r} - \frac{2e_s p_s^l r^l}{r^3} + \frac{p_s^l p_s^{l'}}{r^3} - \frac{3(\vec{p}_s^l \vec{r}_s^l)(\vec{p}_s^{l'} \vec{r}_s^{l'})}{r^5} \right).$$

Здесь  $\vec{p}_s^l$  — средний дипольный момент  $s$ -го иона, находящегося в  $l$ -ой ячейке;  $\vec{r}_s^l = \vec{R}_{ss'}^{ll'} = \vec{R}_s^l - \vec{R}_s^{l'}$  — расстояние между  $\binom{l}{s}$  и  $\binom{l'}{s'}$  ионами;  $\vec{R}_s^l$  — радиус-вектор  $\binom{l}{s}$  иона и  $\alpha_s$  — поляризуемость  $s$ -го иона. Первый член в  $\Phi$  определяет энергию поляризации ионов; второй — обменно-дипольную энергию, обязанную своим происхождением изменению обменного взаимодействия при поляризации ионов; третий — энергию обменного взаимодействия электронных оболочек и  $K$  — энергию кулоновского заряд-дипольного и диполь-дипольного взаимодействия ионов. Функции  $f(r)$  и  $w(r)$  зависят только от модуля расстояния между ионами и не зависят от их дипольных моментов. Штрихи у сумм в (1) означают, что исключаются члены с  $l=l'$  и  $s=s'$ .

Если  $\vec{r}_s^l$  — радиус-вектор равновесного положения иона и  $\vec{R}_s^l = \vec{r}_s^l + \vec{u}_s^l$ , то при малых смещениях  $\vec{u}_s^l$  ионов из положения равновесия  $\Phi$  можно разложить в ряд, ограничиваясь квадратичными членами относительно смещений ионов и их электронных дипольных моментов:

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{1}{2} \sum_{ll'ss'} \left[ \Phi_{\alpha\beta}^{11}(ll'ss') u_{\alpha} \binom{l}{s} u_{\beta} \binom{l'}{s'} + \Phi_{\alpha\beta}^{12}(ll'ss') u_{\alpha} \binom{l}{s} p_{\beta} \binom{l'}{s'} + \right. \\ \left. + \Phi_{\alpha\beta}^{21}(ll'ss') p_{\alpha} \binom{l}{s} u_{\beta} \binom{l'}{s'} + \Phi_{\alpha\beta}^{22}(ll'ss') p_{\alpha} \binom{l}{s} p_{\beta} \binom{l'}{s'} \right] \quad (2)$$

Здесь  $\Phi_0 = \frac{1}{2} \sum_{ll'ss'} \left[ \frac{e_s e_{s'}}{r_{ss'}} + w_{ss'} r_{ss'}^{ll'} \right]$  — энергия статической

решетки; силовые постоянные —  $\Phi_{\alpha\beta}^{11}(ll'ss') = \left[ \frac{\partial^2 \Phi}{\partial u_{\alpha} \binom{l}{s} \partial u_{\beta} \binom{l'}{s'}} \right]_0$ ,

$$\Phi_{\alpha\beta}^{22}(l's') = \left[ \frac{\partial^2 \Phi}{\partial p_{\alpha}(l's) \partial p_{\beta}(l's')} \right]_0, \quad \Phi_{\alpha\beta}^{12}(l's') = \left[ \frac{\partial^2 \Phi}{\partial u_{\alpha}(l's) \partial p_{\beta}(l's')} \right]_0 = \Phi_{\beta\alpha}^{21}(l's').$$

Индекс "0" относится к равновесному состоянию кристалла, в котором  $\vec{R}_s^i = \vec{r}_s^i$  и  $\vec{p}_s^i = 0$ . При переходе к модели жестких ионов необходимо положить  $\Phi_{\alpha\beta}^{12}(l's') = \Phi_{\beta\alpha}^{22}(l's') = 0$ . Уравнения движения  $(l's)$ -иона имеют вид:

$$m_s \ddot{\vec{u}}(l's) = - \frac{\partial \Phi}{\partial \vec{u}(l's)}; \quad \frac{\partial \Phi}{\partial \vec{p}(l's)} = 0; \quad (3)$$

или, учитывая (2), они запишутся в виде:

$$m_s \ddot{u}_{\alpha}(l's) = - \sum_{\beta l's'} \left[ \Phi_{\alpha\beta}^{11}(l's') u_{\beta}(l's') + \Phi_{\alpha\beta}^{12}(l's') p_{\beta}(l's') \right];$$

$$0 = \sum_{\beta l's'} \left[ \Phi_{\alpha\beta}^{12}(l's') u_{\beta}(l's') + \Phi_{\alpha\beta}^{22}(l's') p_{\beta}(l's') \right]. \quad (4)$$

Если искать решение системы (4) в виде плоских волн  $\vec{u}(l's) = \vec{u}_s \exp[i(\vec{k} \vec{r}_s^i - \omega t)]$  и  $\vec{p}(l's) = \vec{p}_s \exp[i(\vec{k} \vec{r}_s^i - \omega t)]$ , то для амплитуд смещений ионов  $\vec{u}_s$  и дипольных моментов  $\vec{p}_s$  получим следующую систему уравнений:

$$\begin{cases} m_s \omega^2 u_{s\alpha} = - \sum_{s'\beta} \left[ D_{\alpha\beta}^{11}(\vec{k}') u_{s'\beta} + D_{\alpha\beta}^{12}(\vec{k}') p_{s'\beta} \right]; \\ 0 = - \sum_{s'\beta} \left[ D_{\beta\alpha}^{12}(\vec{k}') u_{s'\beta} + D_{\alpha\beta}^{22}(\vec{k}') p_{s'\beta} \right], \end{cases} \quad (5)$$

где  $D_{\alpha\beta}^{ij}(\vec{k}') = \sum_l \Phi_{\alpha\beta}^{ij}(l's') \exp i\vec{k} \vec{r}_s^i(l's')$  — частотные тензоры.

Поскольку  $\Phi$  представляется суммой кулоновской и некулоновской энергий, можно записать  $D_{\alpha\beta}^{ij}(\vec{k}') = C_{\alpha\beta}^{ij}(\vec{k}') + Q_{\alpha\beta}^{ij}(\vec{k}')$  в виде суммы кулоновской  $C$  и некулоновской  $Q$  частей. При этом получим следующие соотношения:

$$\begin{aligned}
C_{\alpha\beta}^{11}(\vec{k}_{ss'}) &= -2e_s e_{s'} / V_0 \varphi_{ss'\alpha\beta}; \\
C_{\alpha\beta}^{12}(\vec{k}_{ss'}) &= -2e_s / V_0 \varphi_{ss'\alpha\beta}; \\
C_{\alpha\beta}^{22}(\vec{k}_{ss'}) &= -2e_s e_{s'} / V_0 \varphi_{ss'\alpha\beta}; \\
Q_{\alpha\beta}^{11}(\vec{k}_{ss'}) &= -\delta_{ss'} \delta_{\alpha\beta} Z \left[ Dw(r) + \frac{1}{3} r^2 D^2 w(r) \right] - \\
&\quad - (1 - \delta_{ss'}) \left[ \delta_{\alpha\beta} v(\vec{k}) Dw(r) + v_{\alpha\beta}(\vec{k}) r^2 D^2 w(r) \right]; \\
Q_{\alpha\beta}^{12}(\vec{k}_{ss'}) &= -\delta_{ss'} \delta_{\alpha\beta} Z \left[ f_s(r)/r + \frac{1}{3} r^2 D f_s(r)/r \right] - \\
&\quad - (1 - \delta_{ss'}) \left[ \delta_{\alpha\beta} v(\vec{k}) D f_s(r) + v_{\alpha\beta}(\vec{k}) r^2 D f_s(r)/r \right]; \\
Q_{\alpha\beta}^{22}(\vec{k}_{ss'}) &= \delta_{ss'} \delta_{\alpha\beta} / \alpha_s, \quad v(\vec{k}) = \sum_l^z \cos(\vec{k} \vec{r}_{l2}) \\
v_{\alpha\beta}(\vec{k}) &= 1/r^2 \sum_l^z \left[ x_\alpha x_\beta \cos(\vec{k} \vec{r}_{l2}) \right]
\end{aligned} \tag{6}$$

Здесь  $\varphi_{ss'\alpha\beta}$  представляют собой безразмерные кулоновские суммы, зависящие только от волнового вектора и симметрии решетки;  $D$  — оператор Борна;  $V_0$  — объем элементарной ячейки;  $\vec{r} = r_{ss'}$ ;  $w = w_{12} = w_{21}$ ,  $w_{11} = w_{22} = 0$ ;  $z$  — число ближайших к данному иону соседей. Значения кулоновских сумм для трех симметричных направлений волнового вектора приведены в [1].

Для более компактной записи введем в рассмотрение безразмерные параметры  $G$ ,  $H$ ,  $g_s$  и  $h_s$  согласно соотношениям:

$$\begin{aligned}
G &= \frac{zV_0}{2e^2} \left[ Dw(r) + \frac{1}{3} r^2 D^2 w(r) \right]; \\
H &= -V_0 / 2e^2 Dw(r); \\
g_s &= \frac{zV_0}{2e_s} \left[ f_s(r)/r + \frac{1}{3} r^2 D f_s(r)/r \right]; \\
h_s &= -V_0 f_s(r) / 2e^2 r; \\
A_s &= \frac{2\alpha_s}{V_0}.
\end{aligned} \tag{7}$$

Параметры  $G$  и  $H$  характеризуют силы отталкивания между ближайшими соседними ионами, параметры  $g_s$  и  $h_s$  ( $s = 1, 2$ ) — обменно-дипольные силы и  $A_s$  — безразмерные поляризуемости катиона  $A_1$  и аниона  $A_2$ . Переход к модели жестких ионов осуществляется при  $g_s = h_s = 0$  и  $A_s = 0$ .

Используя соотношения (7) и вводя вспомогательные обозначения

$$G_{\alpha\beta}(\vec{k}) = 3(G/z + H)v_{\alpha\beta}(\vec{k}) - \delta_{\alpha\beta}Hv(\vec{k}),$$

$$g_{\alpha\beta}^s(\vec{k}) = 3(g_s/z + h_s)v_{\alpha\beta}(\vec{k}) - \delta_{\alpha\beta}h_s v(\vec{k}),$$

можно записать некулоновские части матрицы  $\hat{Q}$  соотношений (6) в виде:

$$Q_{\alpha\beta}^{11}(\vec{k}_{ss'}) = \frac{2e_s e_{s'}}{V_0} \left[ \delta_{ss'} \delta_{\alpha\beta} G + (1 - \delta_{ss'}) G_{\alpha\beta}(\vec{k}) \right];$$

$$Q_{\alpha\beta}^{12}(\vec{k}_{ss'}) = \frac{2z_s}{V_0} \left[ \delta_{ss'} \delta_{\alpha\beta} g_s + (1 - \delta_{ss'}) g_{\alpha\beta}^s(\vec{k}) \right]; \quad (8)$$

$$Q_{\alpha\beta}^{22}(\vec{k}_{ss'}) = 2\delta_{ss'} \delta_{\alpha\beta} / V_0 A_s;$$

Тогда с учетом (6)—(8) решение системы (5) для собственных частот колебаний ионов  $\omega_{ij}(\vec{k})$  запишется в виде:

$$\omega_{ij}^2(\vec{k}) = 2e^2 / MV_0 \left\{ R_{1j} + R_{2j} + (-1)^i \left[ (R_{1j} - R_{2j})^2 + W_j^2 \right]^{1/2} \right\} \quad (9)$$

где

$$R_{sj} = \frac{1}{2} M_s \left\{ G - g_s - \left( g_s - \frac{1}{A_s} \right) \left[ 1 + \left( g_s - \frac{1}{A_s} \right) A_{sj}(\vec{k}) + 2b_{3-s,j} B_j(\vec{k}) \right] - b_{3-s,j}^2 A_{3-s,j}(\vec{k}) \right\}$$

$$W_j = \frac{1}{\sqrt{M_1 M_2}} \left\{ a_j - \sum_{s=1}^2 b_{sj} \left[ 1 + \left( g_s - \frac{1}{A_s} \right) A_{sj}(\vec{k}) \right] - \right. \quad (10)$$

$$\left. - \left[ \left( g_1 - \frac{1}{A_1} \right) \left( g_2 - \frac{1}{A_2} \right) + b_{1j} b_{2j} \right] B_j(\vec{k}) \right\}$$

$$A_{sj}(\vec{k}) = A_s [1 + A_{3-s} \Phi_j(\vec{k})] / \Gamma_j(\vec{k})$$

$$V_j(\vec{k}) = A_1 A_2 \Psi_j(\vec{k}) / \Gamma_j(\vec{k});$$

$$\Gamma_j(\vec{k}) = 1 + A \cdot \Phi_j(\vec{k}) + A_1 A_2 [\Phi_j^2(\vec{k}) - \Psi_j^2(\vec{k})].$$

Здесь  $\Phi_j(\vec{k})$  и  $\Psi_j(\vec{k})$  являются комбинациями матричных элементов кулоновской матрицы с элементами  $\varphi_{ss'\alpha\beta}$ , а  $a_j$  и  $b_{3j}$  — комбинациями величин  $G_{\alpha\beta}(\vec{k})$  и  $g_{\alpha\beta}^*(\vec{k})$  ( $i = 1, 2$  — соответственно для акустических и оптических и  $j = 1$  — для продольных,  $j = 2, 3$  — для поперечных колебаний). Для кристаллов с решеткой типа хлористого натрия в симметричных направлениях волнового вектора  $\vec{k}$  эти величины имеют следующий вид:

для направления [100]:

$$\Phi_1 = -\varphi_{11xx}; \Phi_2 = \Phi_3 = -\varphi_{11yy}; \Psi_1 = \varphi_{12xx}; \Psi_2 = \Psi_3 = \varphi_{12yy};$$

$$a_1 = (G + 4H) \cos q; \quad a_2 = a_3 = G + 2H (1 - \cos q);$$

$$b_{i1} = (g_i + 4h_i) \cos q - 4h_i; \quad b_{i2} = b_{i3} = g_i + 2h_i (1 - \cos q);$$

для направлений [110]:

$$\Phi_1 = -(\varphi_{11xx} + \varphi_{11yy}); \Phi_2 = \varphi_{11xy} - \varphi_{11xx}; \Phi_3 = -\varphi_{11zz};$$

$$\Psi_1 = \varphi_{12xx} + \varphi_{12xy}; \Psi_2 = \varphi_{12xx} - \varphi_{12xy}; \Psi_3 = \varphi_{12zz};$$

$$a_1 = a_2 = (G + 2H) \cos q - 2H; \quad a_3 = G + 4H (1 - \cos q);$$

$$b_{i1} = b_{i2} = (g_i + 4h_i) \cos q - 2h_i; \quad b_{i3} = g_i + 4h_i (1 - \cos q);$$

для направлений [111]:

$$\Phi_1 = -2\varphi_{11xy}; \Phi_2 = \Phi_3 = -\varphi_{11xy}; \Psi_1 = 2\varphi_{12xy}; \Psi_2 = \Psi_3 = -\varphi_{12xy};$$

$$a_1 = a_2 = a_3 = G \cos q; \quad b_{i1} = b_{i2} = b_{i3} = g_i \cos q.$$

Здесь  $q = (k_x / k_x^{\max}) \pi$  и  $M$  — приведенная масса ионов ( $M = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ );  $M_s = m_s / M$ . Из вышеприведенных соотношений нетрудно убедиться, что  $\omega_{12} = \omega_{13}$  (или  $\omega_{T_1A} = \omega_{T_2A}$  — для акустических частот) и  $\omega_{22} = \omega_{23}$  (или  $\omega_{T_1O} = \omega_{T_2O}$  — для оптических частот) в направлениях [100] и [111].

Безразмерные параметры теории  $G$ ,  $H$ ,  $g$  и  $h$  при использовании экспоненциальной  $f(r) = f(r_0) \exp[\gamma(1 - r/r_0)]$  и степенной  $w(r) = w(r_0)(r_0/r)^n$  аппроксимаций короткодействующих сил можно представить в виде [1]:

экспоненциальная аппроксимация

$$G = G_0 \frac{\gamma x^{1/3} - 2}{\gamma - 2} x^{2/3} \exp[\gamma(1 - x^{1/3})];$$

$$H = H_0 x^{2/3} \exp[\gamma(1 - x^{1/3})]; \quad h = h_0 x^{2/3} \exp[\gamma(1 - x^{1/3})]; \quad (11)$$

$$g = g_0 \frac{\gamma x^{1/3} - 2}{\gamma - 2} x^{2/3} \exp[\gamma(1 - x^{1/3})];$$

степенная аппроксимация

$$G = \frac{G_0}{x^{(n-1)/3}}; \quad H = \frac{H_0}{x^{(n-1)/3}} \quad (12)$$

$$g = \frac{g_0}{x^{(n-1)/3}}; \quad h = \frac{h_0}{x^{(n-1)/3}}$$

Здесь  $x = V/V_0$  — отношение объемов элементарной ячейки кристалла при давлении  $p = 0$  и атмосферном давлении  $p_0$ ;  $\gamma$  и  $n$  — показатели степени убывания короткодействующих сил, причем  $\gamma = n + 1 = 2 + G_0/2H_0$ . Параметры  $G_0$ ,  $H_0$ ,  $g$  и  $h$  (при  $x = 1$ , или при  $p = p_0$ ) можно найти через экспериментальные значения статической, высокочастотной диэлектрических проницаемостей, инфракрасной дисперсионной частоты и постоянной кристаллической решетки (или расстояния между ближайшими ионами  $r = r_0 x^{1/3}$ ) [1, 3].

### Фононные спектры кристаллов

Нами проведены вычисления фононных спектров нагруженных (находящихся при всестороннем сжатии) монокристаллов NaCl, KCl и KBr в области напряжений, соответствующих таким давлениям (параметрам всестороннего сжатия  $x$ ), при которых кристаллографическая система диэлектрика не изменяется (кристалл остается в фазе В 1, имея структуру решетки типа NaCl).

На рис. 1 приведены спектры частот нормальных колебаний ионов в монокристалле NaCl для симметричных направлений волнового вектора [100], [111], вычисленные по формулам (9), (10) для решетки с недеформируемыми ( $A_s=0$ ,  $g_s=h_s=0$ ) и деформируемыми при сжатии кристалла ионами. Видно, что существенное расхождение между соответствующими значениями частот наблюдается для продольных оптических ( $\omega_{LO}$ ) и акустических ( $\omega_{LA}$ ,  $\omega_{TA}$ ) колебаний в коротковолновой части спектра. Для длинноволновых акустических колебаний (при малых значениях  $\vec{k}$ ) значения частот  $\omega_{LA}$  и  $\omega_{TA}$ , найденные по этим моделям решетки, близки друг к другу. По-видимому, при длинноволновых акустических колебаниях учет деформаций электронных оболочек ионов не существен, и ионы при таком движении можно рассматривать как недеформируемые. Аналогичный вывод следует из анализа результатов расчета дисперсионных кривых  $\omega_{ij}(\vec{k})$  ненагруженных (при  $x=1$ ) ионных кристаллов по другим моделям решеток с деформируемыми ионами [4—6]. Сравнение вычисленных частот  $\omega_{ij}(\vec{k})$  с экспериментальными данными (полученными по методам неупругого рассеяния медленных нейтронов, диффузного рассеяния рентгеновских лучей и инфракрасной спектроскопии [3—11]) показывает, что модель решетки с поляризуемыми ионами лучше описывает экспериментальные зависимости  $\omega_{ij}(\vec{k})$ , чем модель решетки с жесткими ионами. Следует также отметить, что применение экспоненциальной аппроксимации короткодействующих сил  $f(r)$  к описанию  $\omega_{ij}(\vec{k})$  приводит к несколько лучшему согласию с экспериментом, чем использование степенной аппроксимации короткодействующих сил  $w(r)$ .

Как видно из рис. 1—4, большинство частот увеличивается при сжатии. Наиболее сильно по величине с деформацией меняются оптические частоты и наиболее слабо — частоты, соответствующие поперечным акустическим колебаниям при прохождении волн в направлениях [100] и [110].

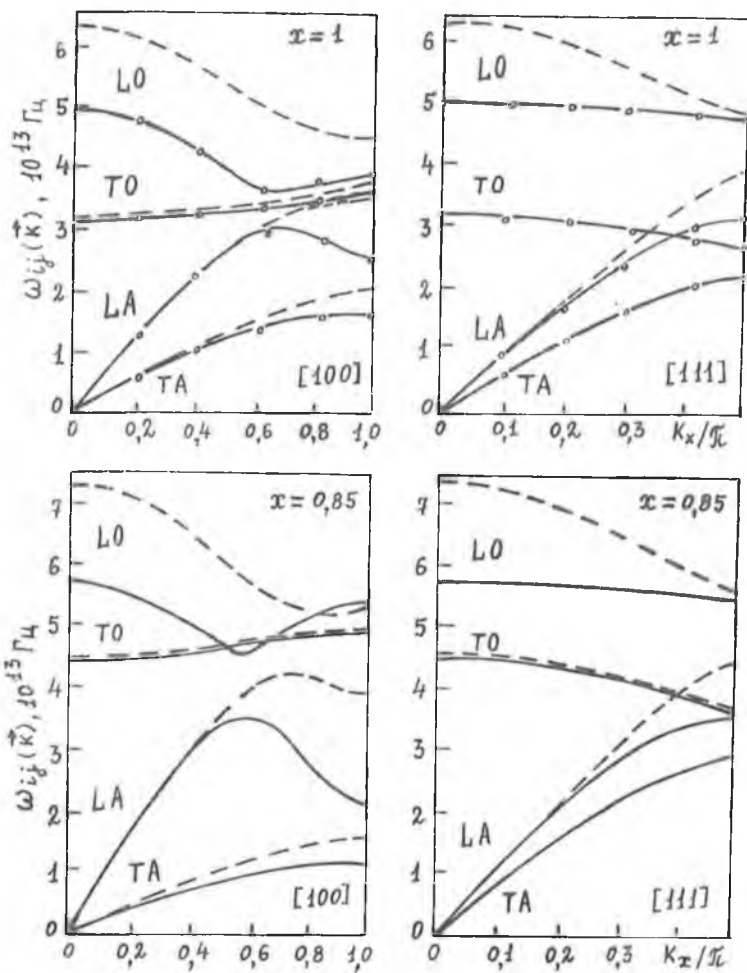


Рис. 1. Частоты нормальных колебаний ионов в монокристалле хлористого натрия.

Здесь и далее (рис. 2—4): сплошные кривые — расчет по модели решетки с поляризуемыми ионами; штриховые — по модели решетки с жесткими ионами; L — продольные, Т — поперечные, O — оптические, А — акустические колебания.

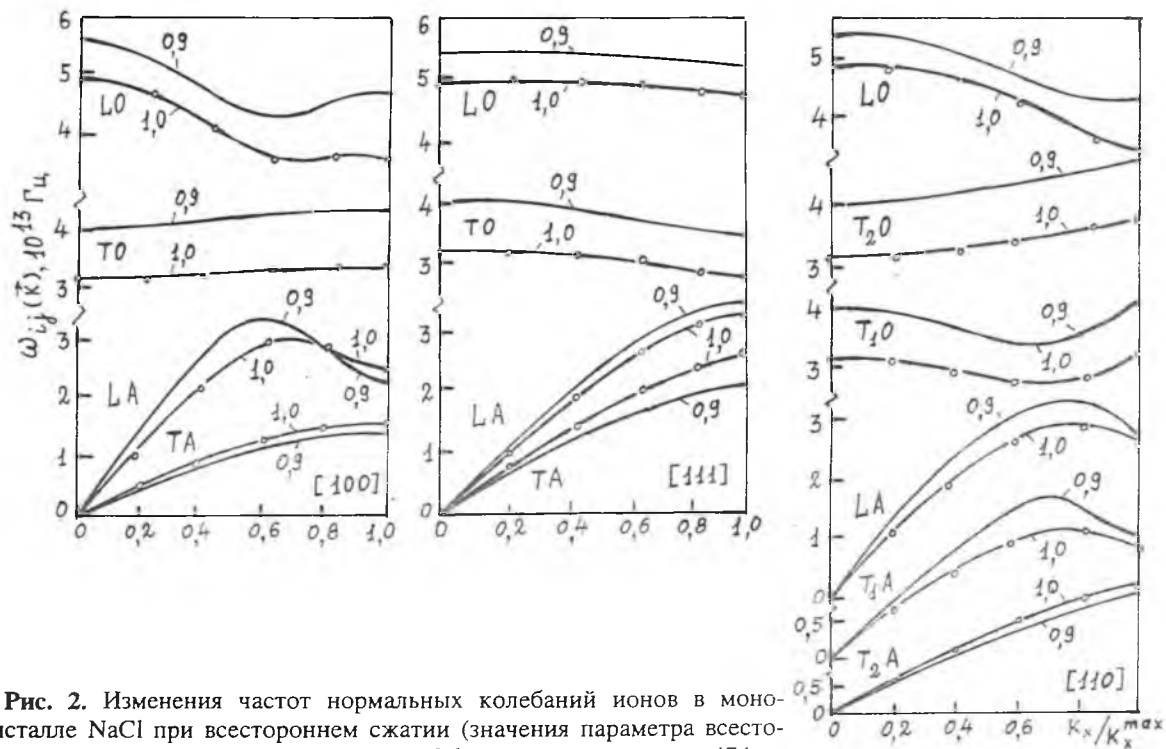


Рис. 2. Изменения частот нормальных колебаний ионов в монокристалле NaCl при всестороннем сжатии (значения параметра всестороннего сжатия  $x$  приведены у кривых). Обозначения см. на стр. 474.

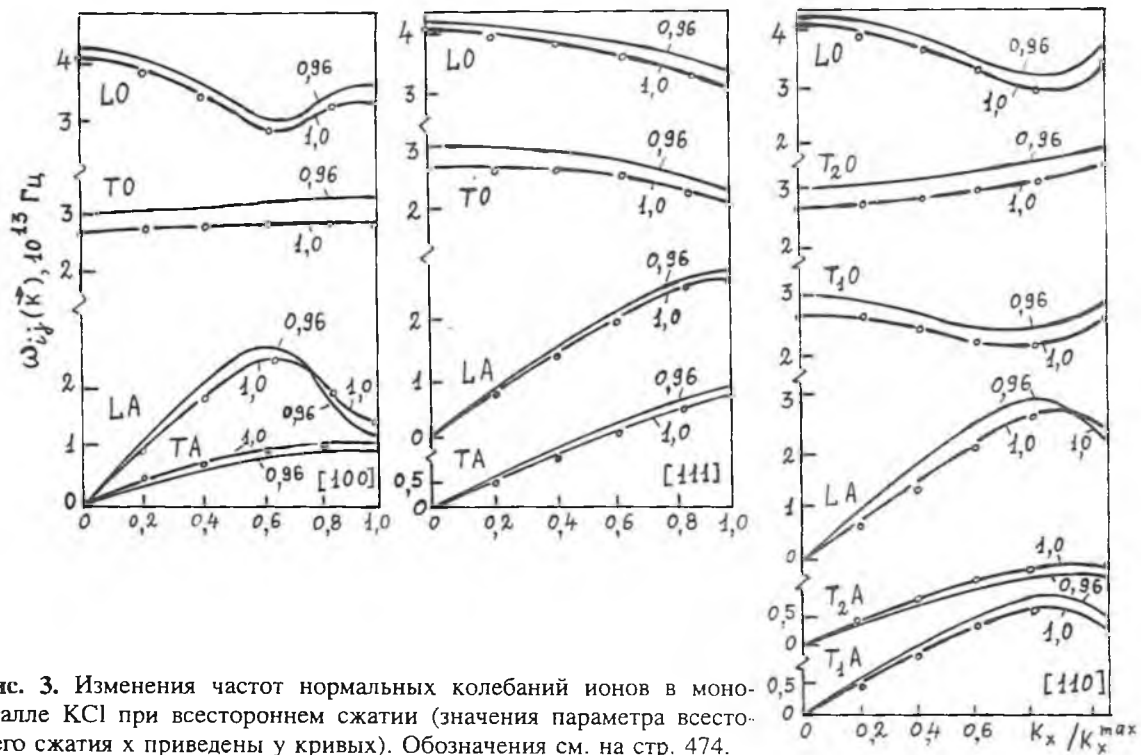


Рис. 3. Изменения частот нормальных колебаний ионов в монокристалле КСl при всестороннем сжатии (значения параметра всестороннего сжатия  $x$  приведены у кривых). Обозначения см. на стр. 474.

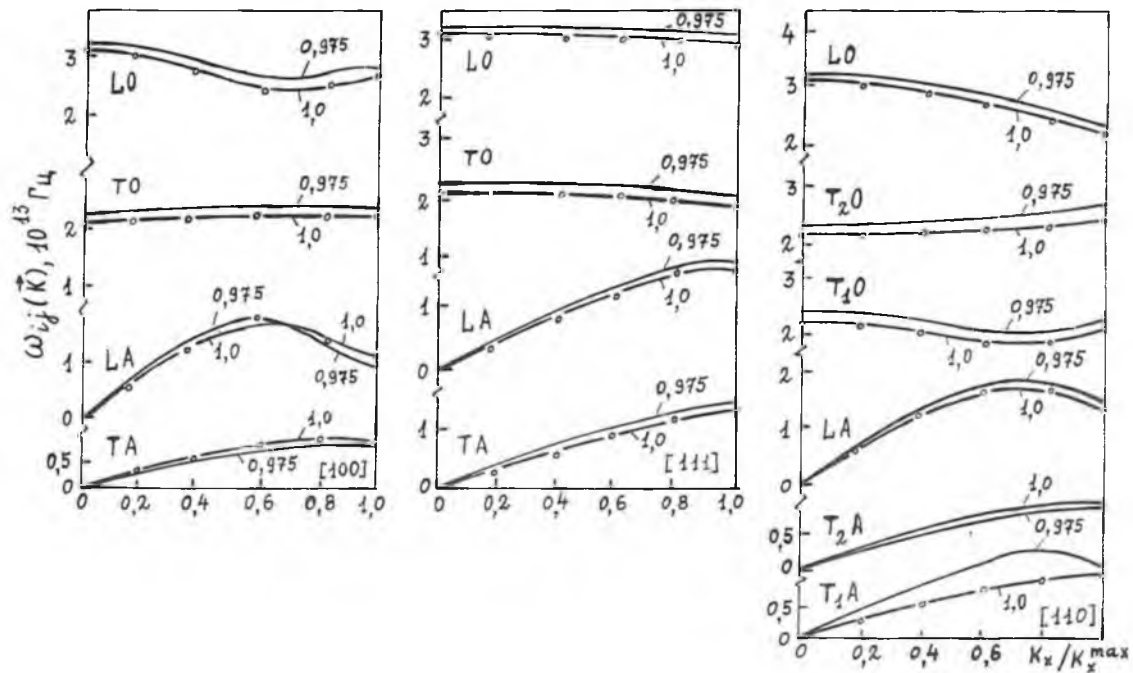


Рис. 4. Изменения частот нормальных колебаний ионов в монокристалле КВг при всестороннем сжатии (значения параметра всестороннего сжатия  $x$  приведены у кривых). Обозначения см. на стр. 474.

Частоты поперечных акустических  $\omega_{TA}$  фононов в  $\{100\}$  и  $\omega_{TA}$  в  $\{110\}$  уменьшаются при сжатии. Для большинства частот нормальных колебаний зависимость их от параметра всестороннего сжатия нелинейная. При этом различные ветви дисперсионных кривых при сжатии кристаллов с решеткой типа NaCl изменяются различным образом и фононные спектры содержат аномальные ветви, соответствующие которым частоты уменьшаются при сжатии (например,  $\omega_{LA\{100\}}$  для коротковолновых колебаний). Расхождение теоретических (по модели решетки с деформируемыми ионами) и экспериментальных значений частот (обозначенных на рис. 2—4 в виде кружочков) не превышает 5 %. Расчет  $\omega_{ij}$  по модели решетки с недеформируемыми (жесткими) ионами приводит к завышенным результатам по сравнению с экспериментальными данными, особенно для оптических и коротковолновых акустических ветвей. Следовательно, учет деформации ионов при расчете фононных спектров кристаллов и их изменений с давлением (при сжатии) необходим.

Необходимо также отметить, что вычисленные по модели решетки с поляризуемыми ионами значения частот  $\omega_{TO}$  (при  $\vec{k}=0$ ) лучше согласуются с экспериментальными значениями инфракрасной дисперсионной частоты  $\omega_0$  [3, 7, 9, 10], чем найденные значения  $\omega_{TO}$  по модели решетки с недеформируемыми ионами.

Полученные данные по фононным спектрам нагруженных ионных кристаллов могут быть использованы при нахождении уравнений состояния этих диэлектриков [1, 12].

### Список литературы

1. Кучин В. А., Ульянов В. Л. Упругие и неупругие свойства кристаллов. М.: Энергоатомиздат, 1986. 136 с.
2. Ботаки А. А., Воробьев А. А., Ульянов В. Л. Радиационная физика ионных кристаллов. М.: Атомиздат, 1980. 208 с.
3. Акустические кристаллы: Справочник / Под ред. М. Л. Шаскольской. М.: Наука, 1982. 632 с.
4. Lattice dynamics / Ed. N. Balkanski. Paris: Flammarion Sciences, 1978. 794 p.

5. *Narayannan R. S., Gupta H. C., Tripathi B. B.* // *Indian J. Pure and Applied Phys.* 1982. V. 20. №. 10. P. 777—779.
6. Динамические свойства твердых тел и жидкостей. Исследования методом рассеяния нейтронов. М.: Мир, 1980. 492 с.
7. *Lowndes R. P., Martin D. H.* // *Proc. Roy. Soc. (London)*. 1970. V. A316. №. 1526. P. 351—375.
8. Пуле А., Матве Ж.-П. Колебательные спектры и симметрия кристаллов. М.: Мир, 1973. 438 с.
9. *Воронкова Е. М., Гречушиников Б. Н., Дистлер Г. И. и др.* Оптические материалы для инфракрасной техники: Справочник. М.: Наука, 1965. 336 с.
10. *Randall C. M., Fullrer R. M., Montgomery D. J.* // *Solid State Communic.* 1964. V. 2. №. 1. P. 273—278.
11. *Пинскер Э. Г.* Динамическое рассеяние рентгеновских лучей в идеальных кристаллах. М.: Наука, 1974. 368 с.
12. *Жарков В. Н., Калинин В. А.* Уравнения состояния твердых тел при высоких давлениях и температурах. М.: Наука, 1968. 312 с.

# ДИСЛОКАЦИОННОЕ ВНУТРЕННЕЕ ТРЕНИЕ В ИОННЫХ МОНОКРИСТАЛЛАХ ПРИ ТЕПЛОМ И РАДИАЦИОННОМ ВОЗДЕЙСТВИЯХ

А. А. Ботаки, В. Л. Ульянов

Среди большого класса кристаллических диэлектриков особый интерес представляет изучение ионных (в частности, монокристаллов галогенидов щелочных металлов) диэлектриков. Это прежде всего объясняется тем, что они служат идеальным объектом для построения и проверки различных теорий дислокационной неупругости (как соединения с низким барьером Пайерлса) и являются модельными объектами в радиационном материаловедении. Для ионных кристаллов (в области напряжений, меньших их предела текучести ( $\sigma < \sigma_m$ )) исследования акустических свойств определяются проблемами динамического поведения дислокаций и взаимодействия их с различными барьерами и физической акустики анизотропных кристаллов.

Цель настоящей работы состояла в экспериментальном исследовании механизмов затухания ультразвуковых упругих волн в ионных диэлектриках (монокристаллах галогенидов натрия и калия) при тепловом (в области температур 150—300 К) и радиационном (рентгеновском, электронном и гамма-облучениях) воздействиях с помощью одного из современных методов физической акустики — резонансного метода составного пьезоэлектрического вибратора [1—3]. Эти механизмы связаны с необратимыми потерями в исследуемых кристаллах энергии волн (внутренним трением — ВТ). В качестве одной из различных характеристик ВТ используется логарифмический декремент затухающих ультразвуковых колебаний  $\delta$ . Исследования ВТ при изменении амплитуды приложенного напряжения на заданной частоте дают амплитудную зависимость ВТ. При этом разграничивают область малых амплитуд, где величина ВТ не зависит

от амплитуды (амплитудно-независимое ВТ — АНВТ) и область больших амплитуд (амплитудно-зависимое ВТ — АЗВТ). Процессы затухания ультразвуковых упругих волн (в области  $\sigma < \sigma_m$ ) в ионных монокристаллах (с относительно низким потенциальным рельефом решетки — барьером Пайерлса [5]) в основном обусловлены взаимодействием волн с дислокациями, приводящим к затуханию волн и определяющим дислокационное ВТ в этих диэлектриках.

### Экспериментальная установка, методика измерения, образцы

Для исследования зависимостей логарифмического декремента затухания ультразвуковых упругих волн  $\delta$  от относительной амплитуды деформации  $\epsilon_0$  образца (или амплитудных зависимостей ВТ  $\delta(\epsilon_0)$ ), возникающей вследствие воздействия на него напряжений акустических волн, использовался резонансный метод двухсоставного пьезоэлектрического вибратора (система “кварцевый преобразователь-образец”). Сущность метода заключается в определении логарифмического декремента затухающих ультразвуковых колебаний  $\delta_0$  образца из исследуемого кристалла по данным  $\delta_k$  пьезокварца и  $\delta_a$  составного вибратора. При этом можно найти амплитуду относительной деформации образца  $\epsilon_0$  и зависимость  $\delta(\epsilon_0)$  — амплитудную зависимость ВТ. Подробно методика измерения  $\delta(\epsilon_0)$  (с погрешностью  $\approx 10\%$  для  $\delta_0$  и  $\approx 5\%$  для  $\epsilon_0$ ) и используемые при этом установка и измерительная ячейка описаны в [1, 2].

Объектами наших исследований были монокристаллы галогенидов натрия и калия (NaCl, KCl, KBr), выращенные из расплава по методу Киропулоса из реактивов марки соли ХЧ (химически чистых). Общее содержание примесей кальция, алюминия, железа, меди, магния (найденное по методу полуколичественного спектрального анализа) в выращенных кристаллах было не более  $10^{-2}$  мол. % (концентрация примеси кальция  $\approx 4 \cdot 10^{-2}$  мол. %, а содержание приме-

си магния, оказывающее сильное влияние на предел упругости, менее  $10^{-3}$  мол. %). Все образцы (отожженные) имели вид прямоугольных параллелепипедов квадратного сечения. Перед измерением ВТ образцы пластически деформировались сжатием ( $\approx 1$  %) или четырехточечным круговым изгибом вокруг оси  $[001]$  до радиуса кривизны  $\approx 0.7$  м при комнатной температуре (системы скольжений  $\{110\}\langle\bar{1}10\rangle$  и  $\{\bar{1}10\}\langle 110\rangle$  с целью введения свежих дислокаций. Плотность дислокаций, определяемая методом избирательного травления, до деформации была  $\approx 10^{-5}$  см $^{-2}$  и после деформации  $\approx 10^7$  см $^{-2}$ .

Основное внимание в работе было уделено радиационному воздействию на дислокационное ВТ в монокристаллах галогенидов натрия и калия. Для выяснения процессов воздействия облучения на дислокационное ВТ необходимо сопоставить результаты измерений  $\delta(\epsilon_0)$  для необлученных и облученных кристаллов. Поэтому начальным этапом исследований дислокационного ВТ в кристаллах с решеткой типа NaCl было исследование ВТ в необлученных предварительно пластически деформированных кристаллах NaCl, KCl и KBr в области температур 150—300 К.

### **Дислокационное внутреннее трение в ионных монокристаллах при тепловом воздействии**

При использовании акустических методов для исследования ВТ необходимо всегда учитывать потери энергии ультразвуковых волн в кристаллах вследствие термоупругого эффекта и при рассеянии на точечных дефектах (одиночных центрах рассеяния) [7]. Сущность термоупругого эффекта состоит в том, что при распространении в кристалле продольной ультразвуковой волны возникают градиенты температуры между областями сжатия и растяжения и, следовательно, потоки тепла, приводящие к диссипации энергии волны и ее затуханию (для чисто поперечной волны термоупругий эффект не проявляется). В области частот  $f < 1$  МГц логарифмический декремент затухания упругой волны находится из выражения [7]:

$$\delta = \delta_0(E_S / \rho \cdot v_l^2), \quad (1)$$

где  $\delta_0 = 2\pi^2 f \alpha^2 T \chi / (\rho \cdot C_p^2)$ ;  $\alpha$  — температурный коэффициент линейного расширения;  $\chi$  — коэффициент теплопроводности;  $\rho$  — плотность кристалла;  $C_p$  — удельная теплоемкость при постоянном давлении;  $E_S$  — адиабатический модуль Юнга;  $v_l$  — скорость продольных упругих волн. Используя экспериментальные данные для величин, входящих в (1) [1—3, 8], можно показать, что для большинства кристаллов с решеткой типа NaCl на  $f = 10^5$  Гц и при  $T = 300$  К  $\delta > 10^{-8}$ . В частности, для NaCl  $\delta = 3.6 \cdot 10^{-9}$ ; KCl  $\delta = 4.8 \cdot 10^{-9}$  и KBr  $\delta = 8.4 \cdot 10^{-9}$ .

Для оценки величины потерь энергии продольных упругих волн при рассеянии на одиночных центрах рассеяния (например, на вакансиях, междоузельных атомах) можно использовать формулы [7]:

$$\delta = (9\sigma_0 V / a^3) [c_1 + \exp(E_p / 2kT)] \quad (2)$$

$$\sigma_0 = 690g(fr / v_l)^4$$

где  $\sigma_0$  — сечение рассеяния;  $V$  — объем образца;  $g$  — коэффициент, зависящий от скоростей продольных и сдвиговых волн в образце,  $a$  — постоянная решетки;  $c_1$  — концентрация примесей;  $E_p$  — энергия образования точечных дефектов;  $r = (r_k^2 + r_a^2)^{1/2}$  — размер рассеивающего (сферического) центра;  $r_k$  и  $r_a$  — радиусы катиона и аниона. Используя экспериментальные данные для  $E_p$ ,  $g$ , радиусов катиона и аниона [1, 8],  $f = 10^5$  Гц и считая  $c_1 \approx 10^{-2}$  мол. %, для образца размером  $2 \times 2 \times 20$  мм при  $T = 300$  К можно найти  $\delta \approx 10^{-12}$ .

Таким образом, сравнивая полученные значения  $\delta$  при учете термоупругого эффекта и рассеяния на точечных дефектах с экспериментально измеряемой величиной  $\delta \sim 10^{-4}—10^{-5}$  (см. ниже), можно заключить, что вклады недислокационных источников в затухание ультразвуковых упругих волн в исследованных монокристаллах для области

частот  $\approx 10^3$  Гц незначительны, а основной вклад во внутреннее трение вносят дислокационные механизмы.

Нами проведены экспериментальные исследования амплитудных зависимостей ВТ  $\delta(\epsilon_0)$  в необлученных монокристаллах NaCl, KCl и KBr в интервале температур 150—300 К. Результаты измерений  $\delta(\epsilon_0)$  амплитудно-зависимой части ВТ (в области АЗВТ) представлены на рис. 1—4, а. В процессе экспериментальных исследований дислокационного ВТ в предварительно пластически деформированных монокристаллах с решеткой типа NaCl были подтверждены основные экспериментальные результаты, полученные в работах [1—4, 6], а именно: 1) ВТ  $\delta_i$  в пластически недеформированных кристаллах в интервале амплитуд  $\epsilon_0 = 10^{-6}$ — $10^{-4}$  практически не зависит от  $\epsilon_0$ ; 2) предварительная пластическая деформация приводит к возникновению амплитудных зависимостей  $\delta$ ; 3) с течением времени затухание в исследуемых образцах уменьшается и критическая амплитуда  $\epsilon_{кр}$ , после которой появляется АЗВТ, смещается в сторону больших амплитуд  $\epsilon_0$  (последеформационное старение); 4) тепловое воздействие (в области 150—300 К) практически не влияет на  $\epsilon_{кр}$  (например,  $\epsilon_{кр} = 1 \cdot 10^{-5}$  для KCl и  $2 \cdot 10^{-5}$  для KBr).

Было также установлено, что наблюдается совпадение кривых  $\delta(\epsilon_0)$  в области АЗВТ (в пределах погрешности измерений) при последовательных увеличении и уменьшении амплитуды  $\epsilon_0$ . Поэтому, согласно [3], можно считать, что а) имеет место постоянство дислокационной структуры (в смысле отсутствия размножения дислокаций) при воздействии колебательной нагрузки с амплитудой напряжения ультразвуковых волн меньших  $\sigma_m$ ; б) центры закрепления дислокаций неподвижны в течение времени измерения  $\delta(\epsilon_0)$ ; в) в процессе измерения  $\delta(\epsilon_0)$  анизотропные центры торможения не изменяют свою ориентацию относительно

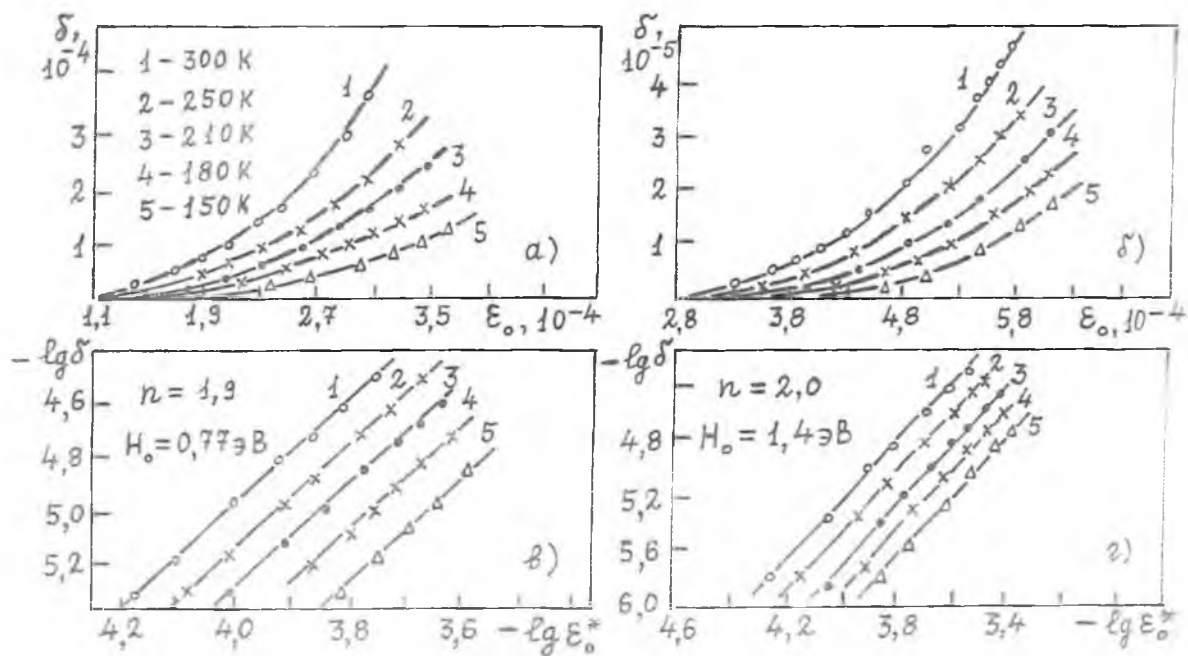


Рис. 1. Амплитудные зависимости дислокационного внутреннего трения в пластически деформированных необлученных (а, а') и после рентгеновского облучения (б, б') монокристаллах хлористого натрия.

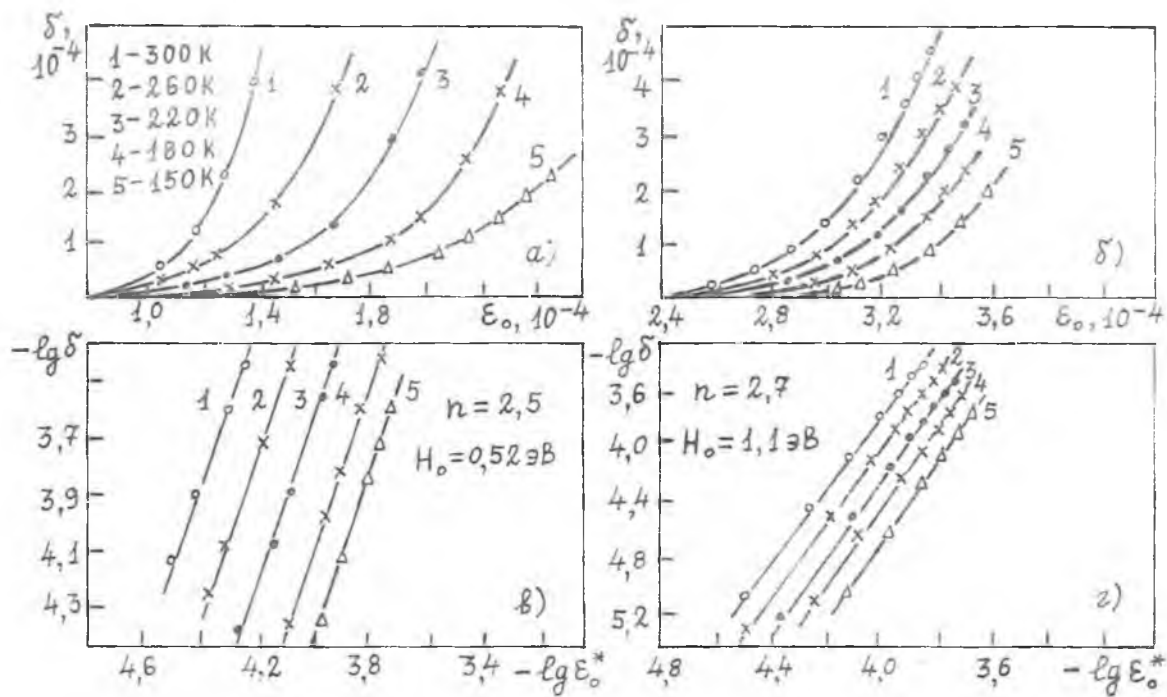


Рис. 2. Амплитудные зависимости дислокационного внутреннего трения в пластически деформированных необлученных (а, в) и после рентгеновского облучения (б, г) монокристаллах хлористого калия.

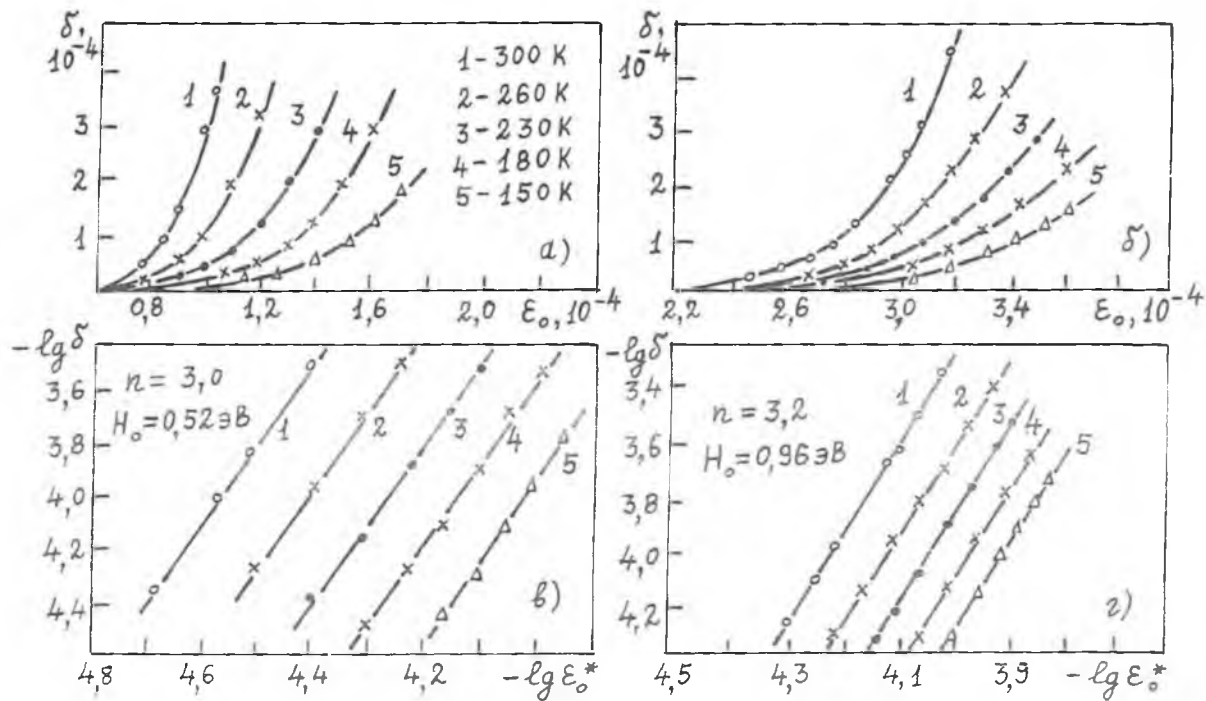


Рис. 3. Амплитудные зависимости дислокационного внутреннего трения в пластически деформированных необлученных (а, б) и после рентгеновского облучения (в, г) монокристаллах бромистого калия.

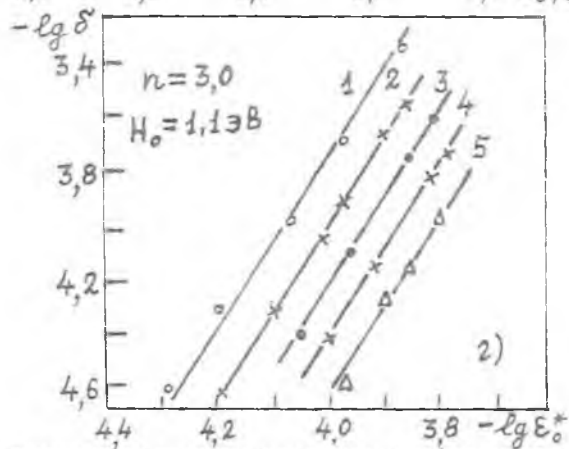
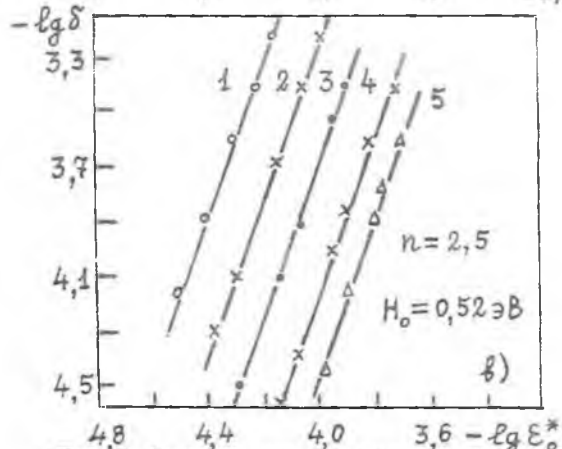
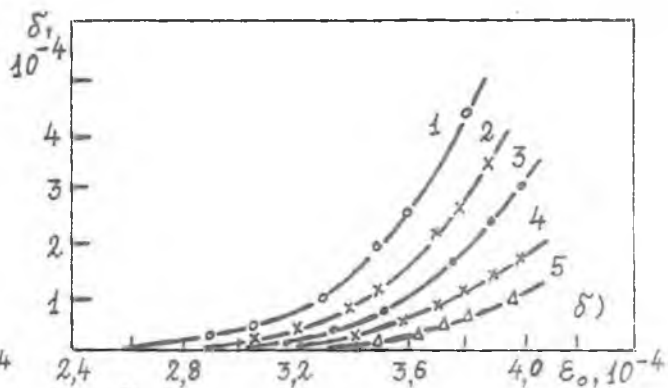
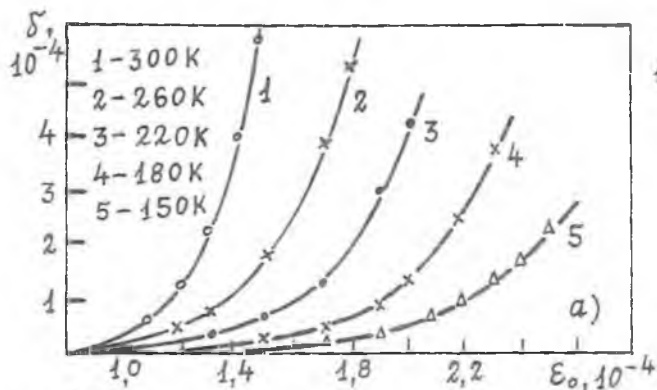


Рис. 4. Амплитудные зависимости дислокационного внутреннего трения в пластически деформированных необлученных (а, в) и после гамма-рентгеновского облучения (б, г) монокристаллах KCl.

дислокационной линии; г) для анализа процесса отрыва дислокаций от точек их закрепления можно применять теории дислокационного гистерезисного ВТ, основанные на модели дислокационной струны [5, 6].

На рис. 1—4, в представлены зависимости  $\delta(\epsilon_0^*)$ , построенные в логарифмическом масштабе, где  $\epsilon_0^* = \epsilon_0 - \epsilon_{кр}$ . Видно, что зависимости  $\delta(\epsilon_0^*)$  являются степенными:  $\delta \sim (\epsilon_0^*)^n$ . По теории гистерезисного ВТ В. Инденбома и Е. Чернова [1—4] зависимости  $\delta(\epsilon_0^*)$  при разных температурах в логарифмическом масштабе должны совмещаться при переносе их вдоль оси абсцисс, что и наблюдается в наших экспериментах (рис. 1—4, в). Следовательно, можно считать, что полученные нами экспериментальные данные по амплитудным зависимостям дислокационного ВТ лучше всего согласуются с этой теорией гистерезисного ВТ.

Можно найти вид функции распределения дислокаций по длинам  $N(L) \sim L^{-(n+4)}$  [1—3]. Параллельность линий (в логарифмическом масштабе)  $\delta(\epsilon_0^*)$  при разных температурах (рис. 1—4, в) и одинаковый их наклон позволяет сказать о том, что  $n(L)$  практически не изменяется с температурой. Делая сечение  $F = \text{const}$  на линиях рис. 1—4, в), можно определить зависимости  $T(\epsilon_0^*)$  и энергии активации  $H_a = kT \ln(\xi f_0 / f) = 9.86 \cdot 10^{-4}$  (в эВ) от амплитуды  $\epsilon_0^*$ , полагая  $\xi = 1$ ,  $f_0 = 10^{10}$  Гц и  $f = 10^5$  Гц [1—4]). Экстраполяция зависимости  $H_a(\epsilon_0^*)$  на нулевое значение  $\epsilon_0^*$  дает значение энергии связи  $H_0$  дислокации с закрепляющими ее центрами. Для исследованных кристаллов  $H_0 \sim 0.5$  эВ.

Вопрос о природе закрепляющих дислокацию центров до сих пор является дискуссионным. Анализируя экспериментальные результаты исследований ВТ, пределов текучести, процессов релаксации напряжений и микротвердости ионных монокристаллов с решеткой типа NaCl [1—4, 8, 9—11],

можно сказать, что примеси ( $c_i < 10^{-3}$  мол. %) в специально нелегированных отожженных кристаллах в области температур 100—300 К находятся в основном в виде примесно-вакансионных диполей “примесный ион-катионная вакансия”, которые являются для дислокации мелкими стопорами и преодолеваются ею с помощью термических флуктуаций. Можно считать, что микропроцессы при пластической деформации кристаллов с решеткой типа NaCl в области напряжений  $\sigma < \sigma_m$  и интервале температур 100—300 К связаны с термоактивационным процессом движения дислокаций и взаимодействием их с неассоциированными примесно-вакансионными диполями — анизотропными центрами торможения.

#### **Дислокационное внутреннее трение в ионных монокристаллах после радиационного воздействия**

Основное внимание в работе было уделено радиационному воздействию на дислокационное ВТ в монокристаллах NaCl, KCl и KBr. Пластически деформированные образцы подвергались рентгеновскому, гамма- и электронному облучению (условия облучения приведены ниже). Затем облученные образцы приклеивались к преобразователю и полученный составной вибратор закреплялся в держателе и помещался в криостат.

В монокристаллах галогенидов щелочных металлов, которые обладают низким барьером Пайерлса, основное тормозящее действие на движущуюся дислокацию оказывают точечные дефекты и их комплексы. В качестве таких дефектов могут служить радиационные дефекты, возникающие в кристалле при облучении. Нами проведены экспериментальные исследования амплитудных зависимостей дислокационного ВТ в пластически деформированных и подвергнутых облучению рентгеновскими лучами, гамма-квантами и электронами монокристаллах хлористых натрия и калия и бромистого калия с помощью метода двухсоставного пьезоэлектрического вибратора в интервале температур 150—300 К.

**Рентгеновское облучение.** Облучение образцов рентгеновскими лучами осуществлялось на установке УРС-70 (катод медный,  $U_a = 50$  кВ,  $I_a = 10$  мА, время облучения  $t_{обл} = 3$  ч) при температуре  $T_{обл} = 295$  К. Результаты исследования дислокационного ВТ  $\delta(\epsilon_0)$  приведены на рис. 1—3, б. Установлено, что  $\epsilon_{кр}$  после радиационного воздействия смещается в сторону больших амплитуд при общем снижении ВТ (например, для необлученного NaCl  $\epsilon_{кр} = 2.5 \cdot 10^{-6}$  и облученного рентгеновскими лучами  $\epsilon_{кр} = 1.5 \cdot 10^{-5}$ ). Относительные изменения после облучения  $\Delta\epsilon_{кр}/\epsilon_{кр}^{необл}$  у NaCl больше, чем у KCl и KBr. Согласно [11] после радиационного (рентгеновского, гамма-, электронного) облучения кристаллов NaCl, KCl, KBr запасенная (на радиационных дефектах) энергия излучения у NaCl больше, чем у KCl и KBr, а термическая стабильность дефектов увеличивается в ряду KBr  $\rightarrow$  KCl  $\rightarrow$  NaCl.

Поэтому ионизирующее излучение должно вызывать большее изменение  $\epsilon_{кр}$  у NaCl, чем KCl и KBr. Это и наблюдается в эксперименте. Следует также отметить, что изменение величины  $\delta$  образца при облучении ( $\Delta = \delta^{обл}/\delta^{необл}$ ) в области АНВТ значительно меньше, чем в области АЗВТ (например, при  $T = 300$  К для NaCl и KBr соответственно в области АНВТ  $\Delta \approx 0.4$  и  $\Delta \approx 0.5$ , а в области АЗВТ  $\Delta \approx 0.01$  и  $\Delta \approx 0.03$ ). Поэтому необходимо всегда указывать, в какой области амплитуд  $\epsilon_0$  проводилась оценка радиационных изменений амплитудных зависимостей ВТ.

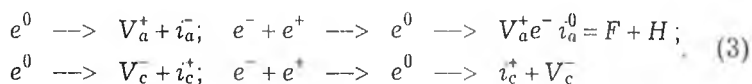
Установлено, что в координатах  $\lg \delta - \lg \epsilon_0^*$  экспериментальные точки хорошо ложатся на прямые линии (рис. 1—3, г). Поэтому можно считать, что зависимости  $\delta = f(\epsilon_0^*)$  для облученных кристаллов с решеткой типа NaCl являются степенными  $\delta(\epsilon_0^*)^n$  и, следовательно, функция распределения дислокаций по длинам  $N(L)$  имеет такой же вид (сте-

пенной), как и для необлученных кристаллов. Увеличение параметра  $n$  послерадиационного воздействия можно связать с увеличением концентрации стопоров на дислокационной линии. Были оценены величины энергии связи дислокации с точками закрепления  $H_0$  (рис. 1—3, 2). Значения  $H_0$  для исследованных кристаллов увеличиваются после облучения и это увеличение  $H_0$ , по-видимому, связано с изменением типа стопора дислокации. Поскольку для облученных кристаллов наблюдалось совпадение кривых  $\delta(\epsilon_0)$  при увеличении  $\leftarrow$  уменьшении  $\epsilon_0$ , то можно считать, что центры закрепления дислокаций неподвижны в течение времени измерения  $\delta(\epsilon_0)$ , а анизотропные центры торможения дислокаций не изменяют свою ориентацию относительно дислокационной линии.

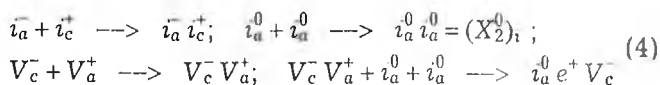
**Облучение гамма-квантами.** Облучение образцов гамма-квантами осуществлялось на установке  $^{60}\text{Co}$  (энергия  $\gamma$ -кванта  $E_\gamma = 1.25$  МэВ; поглощенная доза  $D_{\text{полгл}} = 1.7$  МДж/кг; мощность поглощенной дозы  $P_{\text{полгл}} = 29$  Вт/кг;  $t_{\text{обл}} = 10$  ч) при температуре  $T_{\text{обл}} = 295$  К. Результаты исследований дислокационного ВТ  $\delta(\epsilon_0)$  приведены на рис. 4. Наблюдаются те же закономерности в изменении  $\delta(\epsilon_0)$ , что и при рентгеновском облучении: 1)  $\epsilon_{\text{кр}}$  после облучения смещается в сторону больших амплитуд при общем снижении уровня затухания ультразвуковых упругих волн; 2) зависимости  $\delta(\epsilon_0^*) \sim (\epsilon_0^*)^n$  и  $N(l) \sim L^{-(n+4)}$  — степенные; 3) величины  $n$  и  $H_0$  после облучения возрастают.

Таким образом, вследствие воздействия ионизирующего излучения на монокристаллы NaCl, KCl и KBr происходит радиационно-стимулированная перестройка точечных дефектов как в ядре дислокации, так и в дислокационной атмосфере, приводящая к появлению новых (дополнительных) стопоров дислокации, а также к изменению их природы.

Проведенные исследования не дают возможности определенно назвать дефекты, ответственные за закрепление дислокаций. В связи с этим можно рассмотреть различные механизмы образования дефектов в анионной и катионной подрешетках ионного кристалла при облучении. Основные механизмы создания радиационных дефектов в кристаллах с решеткой типа NaCl вследствие распада электронных возбуждений описаны в [12—15]. В частности, образование анионных ( $V_a^+ i_a^-$ ) и катионных ( $V_c^- i_c^+$ ) френкелевских пар в этих кристаллах при безызлучательной аннигиляции автолокализующихся экситонов  $e^0$  и рекомбинации электронов  $e^-$  с автолокализованными дырками  $e^+$  протекает по реакциям:



Здесь  $V_a^+ e^- = F^-$  — и  $i_a^0 = X_1^0 = H^-$  — центры. В области температур 80—300 К (когда подвижны дефекты  $i_c^+$ ,  $X^0$ ,  $i_a^-$ ) могут образовываться стабильные парные ассоциации дефектов:



где  $V_c^- V_a^+$  — дивакансия (шоттковская пара);  $i_a^- i_c^+$  — антишоттковская пара;  $(X_2^0)$  — междузельная молекула галогена;  $i_a^0 e^+ V_c^-$  —  $V_2$ -центр (или  $(X_3^-)_{acc}$  — молекулярный ион галоида  $Cl_3^-$  или  $Br_3^-$ , расположенные в двух анионных и одном катионном узлах). Теоретически и экспериментально доказано, что в облученных рентгеновскими и гамма-лучами NaCl, KCl и KBr энергетически выгодна реакция с образованием междузельных молекул  $Cl_2^0$  или  $Br_2^0$  [13, 14]. Следует иметь в виду, что при рентгеновском облучении в монокристаллах галогенидов щелочных металлов,

содержащих двухвалентные катионные примеси, возможно образование более сложных дефектов типа z-центров вследствие распада локализованных около примесно-вакансионных диполей экситонов:  $e^0(Me^{2+}V_c) \rightarrow Me^{2+}V_cV_a^+ + i_a^0$  или дефектов типа  $(X_3 = Cl_3, Br_3)_z$ -центров вследствие захвата диполем  $Me^{2+}V_c$  двух молекулярных ионов галогена  $(X_2)_a$ , образованных при взаимодействии  $i_a^0$  с анионом решетки  $X_a^-$ :  $Me^{2+}V_c + (X_2)_a + (X_2)_a \rightarrow (Me^{2+})_c(X_3)_{aca}X_i^-$ . В кристаллах, выращенных методом Киропулоса, присутствуют примесные ионы  $OH^-$ . При рентгеновском облучении происходит фотохимическое разложение ионов гидроксила ( $2OH^- \rightarrow O_2^- + e^- + V_a^+ + 2H_i^0$ ) с образованием межузельных атомов водорода, которые стабилизируются путем образования водород-галогенных аналогов V-центров:  $(HCl_2)_{aca}$  или  $(HBr_2)_{aca}$ . Однако ввиду малой концентрации двухвалентных примесей и ионов гидроксила в исследованных кристаллах можно ожидать, что концентрация различного типа радиационных дефектов, связанных с наличием этих примесей, будет мала.

Таким образом, можно предполагать, что при рентгеновском и гамма-облучении химически чистых кристаллов галогенидов натрия и калия в качестве центров торможения дислокаций могут выступать межузельные молекулы галогена ( $X_2^0$ ) или комплексы (особенно при больших поглощенных дозах облучения). В пользу этих центров торможения дислокаций говорят и результаты экспериментальных исследований диэлектрических потерь, предела текучести, микротвердости облученных рентгеновскими лучами и гамма-квантами кристаллов галогенидов натрия и калия [1—3, 10, 11].

**Облучение электронами.** Облучение образцов низкоэнергетическими электронами осуществлялось на линейном ускорителе У-10 (энергия электронов  $E_{эл} = 2$  МэВ, мощность поглощенной дозы  $P_{погл} = 300$  Вт/кг) при  $T_{обл} = 295$  К.

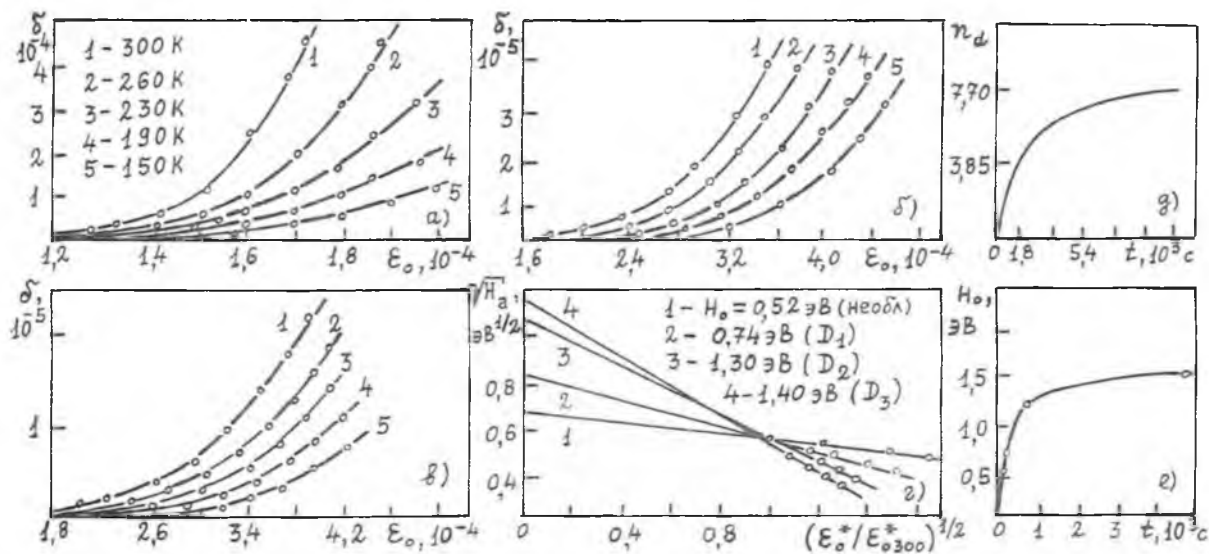


Рис. 5. Амплитудные зависимости дислокационного внутреннего трения в пластически деформированных монокристаллах хлористого калия после электронного облучения: а — поглощенная доза  $D_1 = 12$  кДж/кг; б —  $D_2 = 140$  кДж/кг; в —  $D_3 = 1.4$  МДж/кг; г — зависимость энергии термической активации  $H_a$  от приведенной относительной амплитуды деформации ( $\epsilon_0^*/\epsilon_{300}^*$ ), где  $\epsilon_{300}^*$  — амплитуда деформации при 300 К; д — кинетика накопления дивакансий  $n_d$  ( $10^{18} \text{ см}^{-3}$ ); е — кинетика радиационного изменения энергии связи дислокации с точками закрепления  $N_0$ .

Результаты исследования дислокационного ВТ приведены на рис. 5. Показано, что в области АЗВТ ( $\epsilon_0 > \epsilon_{кр}$ )  $\epsilon_{кр}$  смещается в сторону больших амплитуд, а зависимости  $\delta(\epsilon_0^*)$  являются степенными. Уровень дислокационного поглощения энергии ультразвуковых упругих волн уменьшается.

Из экспериментальных данных  $\delta(\epsilon_0^*)$ , как указывалось выше, можно найти зависимость энергии активации  $N_0$  от амплитуды деформации  $\epsilon_0^*$  и определить значение энергии связи дислокации  $N_0$  с закрепляющими ее центрами. Более точное значение  $N_0$  можно получить, если строить зависимости  $N_a(\epsilon_0^*)$  в координатах  $N_a^{1/2} - (\epsilon_0^*)^{1/2}$  [9], где они линейные (см. рис. 5, з). Линейная зависимость свидетельствует о том, что при используемых дозах ионизирующего излучения центры торможения преодолеваются дислокацией с помощью термических флуктуаций. Увеличение  $N_0$  после электронного облучения связано с изменением типа стопора дислокации.

В [13—15] показано, что при облучении электронами ( $E_{эл} = 2$  МэВ,  $D_{погл} > 10^4$  Дж/кг,  $P_{погл} = 300$  Вт/кг,  $T_{обл} = 295$  К) монокристаллов NaCl, KCl и KBr стабилизация генерируемых френкелевских дефектов осуществляется за счет образования шоттковских ( $V_c^- V_a^+$ ) и антишоттковских ( $i_c^+ i_a^-$ ) пар, но наиболее эффективно идет накопление шоттковских пар. Об эффективной генерации  $V_c^- V_a^+$  в галогенидах калия при электронном облучении говорят и результаты исследований температурного коэффициента линейного расширения и аннигиляции позитронов в этих кристаллах [15—17]. Поскольку с увеличением времени (поглощенной дозы) облучения наряду с генерацией дивакансий  $V_c^- V_a^+$  (с энергией связи  $E_{св} \approx 0.8$  эВ) происходит их радиационный отжиг, то наблюдается нелинейное возрастание концентраций дивакансий  $n_d$  с временем облучения  $t_{обл}$  до некоторой квазистационарной концентрации  $n_d \sim 10^{18} - 10^{19}$  см<sup>-3</sup> (рис. 5, д),

превышающей примерно на порядок концентрации  $F^-$  и  $V_2^-$  центров [16—17]. На рис. 5,  $\delta$ ,  $\epsilon$  приведены кинетические закономерности радиационного накопления дивакансий и изменения  $N_0$  в монокристалле KCl (аналогичные зависимости имеют место для KBr). Сравнение этих зависимостей  $n_d(t)$  и  $N_0(t)$  свидетельствует о соответствии процессов радиационного накопления дивакансий и изменения  $N_0$  для поглощенных доз  $10^2$ — $10^6$  Дж/кг. Ввиду того, что условия электронного облучения KCl при исследованиях дислокационного ВТ близки к описанным в [15—17] и термический отжиг облученных кристаллов KCl в течение 30 мин при  $T = 400$  К (когда разрушаются  $V_c^-V_a^+$ ) приводит к изменению наклона прямых  $\delta(\epsilon_0^*)$  (в логарифмическом масштабе), близкому к наклону  $\delta(\epsilon_0^*)$  для необлученного KCl (и к  $N_0 \rightarrow 0.5$  эВ), можно предположить, что изменение  $\delta(\epsilon_0^*)$  и возрастание  $N_0$  с  $D_{\text{погл}}$  электронного облучения обусловлено генерацией дивакансий и образованием дивакансионных комплексов (особенно при больших поглощенных дозах излучения).

### **Коэффициент динамического торможения дислокаций**

Как указывалось выше, дислокационное ВТ в ионных кристаллах (в области  $\sigma < \sigma_m$ ) связано с взаимодействием ультразвуковых волн с дислокациями. При этом торможение дислокаций при их колебательном движении носит вязкий характер, когда сила торможения пропорциональна скорости движения дислокации  $F_{\text{тор}} = B \cdot v_{\text{диск}}$ . Коэффициент динамического торможения дислокаций  $B$  можно найти экспериментально и рассчитать теоретически. Основными ангармоническими механизмами торможения дислокаций в исследованных монокристаллах являются фононный ветер (обусловлен рассеянием фононов в упругом поле движущейся дислокации), релаксационный (связан с релаксацией фононов, имеющих малые значения групповых скоростей), термоупругое затухание (обусловлен процессами теплопроводности) и флаттер-эффект (связан с рассеянием фононов

на дислокации, совершающей вынужденные колебания в тепловом поле решетки) [18].

Нами выполнены расчеты  $B$  для исследованных монокристаллов (с учетом радиуса ядра дислокации и вкладов краевых и винтовых дислокаций), которые дали следующие значения  $B$  (в  $10^{-5}$  Па·с) для  $T = 300$  К: для NaCl —  $B_{\text{фон. вет.}} = 1.53$ ;  $B_{\text{рел}} = 1.52$ ;  $B_{\text{флат}} = 1.81$  и  $B_{\Sigma} = 4.86$ ; для KCl —  $B_{\text{фон. вет.}} = 3.15$ ;  $B_{\text{рел}} = 3.05$ ;  $B_{\text{флат}} = 2.44$ ;  $B_{\text{тер}} = 2.5 \cdot 10^{-5}$  и  $B_{\Sigma} = 8.64$ , где  $B_{\Sigma}$  — значение  $B$  с учетом вкладов всех механизмов торможения. Сравнение с экспериментальными значениями  $B$  (в  $10^{-5}$  Па·с) для NaCl  $B = 4.2$  и KCl  $B = 7.3$  (полученными из данных АНВТ по описанной в [4, 18] методике), показало, что наилучшее согласие теоретических и экспериментальных значений  $B$  наблюдается при учете всех механизмов торможения дислокаций.

Таким образом, определяющую роль в торможении дислокаций в ионных кристаллах играют фононные ангармонические механизмы, при описании которых необходимо учитывать радиус ядра дислокации и вклады краевых и винтовых дислокаций.

### Список литературы

1. Ботаки А. А., Воробьев А. А., Ульянов В. Л. Радиационная физика ионных кристаллов. М.: Атомиздат, 1980. 208 с.
2. Ботаки А. А., Ульянов В. Д., Шарко А. Е. Ультразвуковой контроль прочностных свойств конструкционных материалов. М.: Машиностроение, 1983. 80 с.
3. Никаноров С. П., Кардашев Б. К. Упругость и дислокационная неупругость кристаллов. М.: Наука, 1985. 250 с.
4. Пучин В. А., Ульянов В. Л. Упругие и неупругие свойства кристаллов. М.: Энергоатомиздат, 1986. 136 с.
5. Хирт Дж., Лоте И. Теория дислокаций / Под ред. Э. М. Надгорного, Ю. А. Осипьяна. М.: Атомиздат, 1972. 600 с.
6. Новик А., Берри Б. Релаксационные явления в кристаллах / Под ред. Э. М. Надгорного. М.: Атомиздат, 1975. 472 с.
7. Труэлл Р., Эльбаум Ч., Чик Б. Ультразвуковые методы в физике твердого тела. М.: Мир, 1972. 308 с.
8. Акустические кристаллы: Справочник / А. А. Блистанов, В. С. Бондаренко, В. Чкалова и др. М.: Наука, 1972. 632 с.
9. Современная кристаллография. Т. 4. Физические свойства кристаллов. М.: Наука, 1981. 496 с.

10. Деформирование кристаллов при действии сосредоточенной нагрузки / Под ред. С. Г. Симашко. Кишинев: Штиинца, 1978. 128 с.
11. Воробьев А. А. Центры окраски в щелочно-галогидных кристаллах. Томск: Изд-во ТГУ, 1968. 390 с.
12. Парфианович И. А., Пензина Э. Э. Электронные центры окраски в ионных кристаллах. Иркутск: Вост.-Сиб. кн.изд-во, 1977. 208 с.
13. Эланго М. А. Элементарные неупругие радиационные процессы. М.: Наука, 1988. 152 с.
14. Луцик Ч. Б., Луцик А. Ч. Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах. М.: Наука, 1989. 263 с.
15. Арефьев К. П., Воробьев С. А., Прокопьев Е. П. Позитроника в радиационном материаловедении ионных структур и полупроводников. М.: Энергоатомиздат, 1983. 88 с.
16. Биллер В. К., Яковлев Е. Ю. // Физика твердого тела. 1960. Т. 22. № 8. С. 2250—2252.
17. Биллер В. К., Иванкина М. С., Ульянов Е. Л. // Изв. вузов СССР. Физика, 1988. № 1. С. 125.
18. Alshits V. I., Indenbom V. L. Mechanism of dislocation drag. In. "Dislocations in Solids". V. 7. / Ed. F. Nabarro. Amsterdam: N.-Holl, 1986. P. 43—111.

# 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

## Введение

Основной примесью как в природных, так и в синтетических алмазах, является азот [1—3]. Доминирующей формой примесного азота в синтетических алмазах являются одиночные атомы замещения (С-дефект), в природных же алмазах азот чаще всего присутствует в агрегированной форме — в виде дефектов А, В1, В2, N3 и др.

Детальные исследования синтетических алмазов, полученных в различных ростовых системах показали, что, наряду с азотом, металлы, используемые при синтезе и росте алмаза в качестве растворителей-катализаторов, могут входить в решетку алмаза в виде атомарной примеси и образовывать различные оптически активные центры [4—6]. Так, по данным работы [5], оптические системы с БФЛ 658.5 (1.883) и 494 нм (2.51 эВ) обусловлены дефектом — Ni в позиции замещения.

Как известно, термобарическая обработка (Р,Т-обработка) синтетических алмазов при температурах 1600°C и выше приводит к превращению С-дефектов в А-дефекты [3, 7, 8]. В [9] установлено, что агрегация одиночных атомов азота сопровождается затуханием оптических систем 658.5 и 494 нм и появлением в спектрах обширной структуры линий поглощения (более 20 линий), связанных с образованием комплексных никель-азотных центров [9, 10].

С другой стороны, в работах [11—13] показано, что характерные для природных алмазов А-дефекты могут быть

получены в синтетических алмазах не только в результате постростовой Р,Т-обработки, но и непосредственно в процессе роста кристаллов. При этом, если используются никельсодержащие растворители-катализаторы, то одновременно с "ростовыми" А-центрами в спектрах поглощения наблюдается система линий, аналогичная возникающей при высокотемпературном отжиге [12].

Вопрос об эквивалентности центров, образованных в результате постростовой Р,Т-обработки и непосредственно в процессе роста имеет принципиальное значение, поскольку связан с механизмом их образования.

Наряду с трансформацией точечных дефектов при термобарической обработке несомненный интерес представляет и трансформация дефектов, разрешаемых методами рентгеновской топографии.

Установлено (см. ссылки приведенные в обзоре [14]), что наиболее распространенными дефектами в синтетических алмазах являются дислокации, дефекты упаковки, напряжения на границах секторов и зон роста, различного рода включения. Однако, насколько известно авторам, данные о влиянии отжига при высоких температурах и давлениях на структурное совершенство монокристаллов синтетического алмаза отсутствуют.

В настоящей работе представлены результаты исследования трансформации дефектов решетки в кристаллах синтетического алмаза при воздействии высоких температур и давлений.

### **Методика эксперимента**

Исследованные в работе кристаллы синтетического алмаза выращены методом температурного градиента на беспрессовом аппарате типа "разрезная сфера" [15]. В качестве растворителя-катализатора использовался сплав Ni-Fe. Рост проводился при температурах 1400—1700°C с массовыми скоростями 0.8—10 мг/ч при ориентировке затравочных кристаллов по плоскостям (111) и (100). Отжиг кристаллов проводился при температурах от 1700 до 2500°C и

стабилизирующем давлении 7.5—8 ГПа во временном интервале от 1 до 20 часов.

Спектры поглощения в диапазоне 300—900 нм измерялись при  $T = 80$  К с помощью спектрофотометра Shimadzu UV-3100. Измерения поглощения в примесной однофононной области алмаза ( $1400—800$  см<sup>-1</sup>) проводились на спектрофотометре Spexord M80.

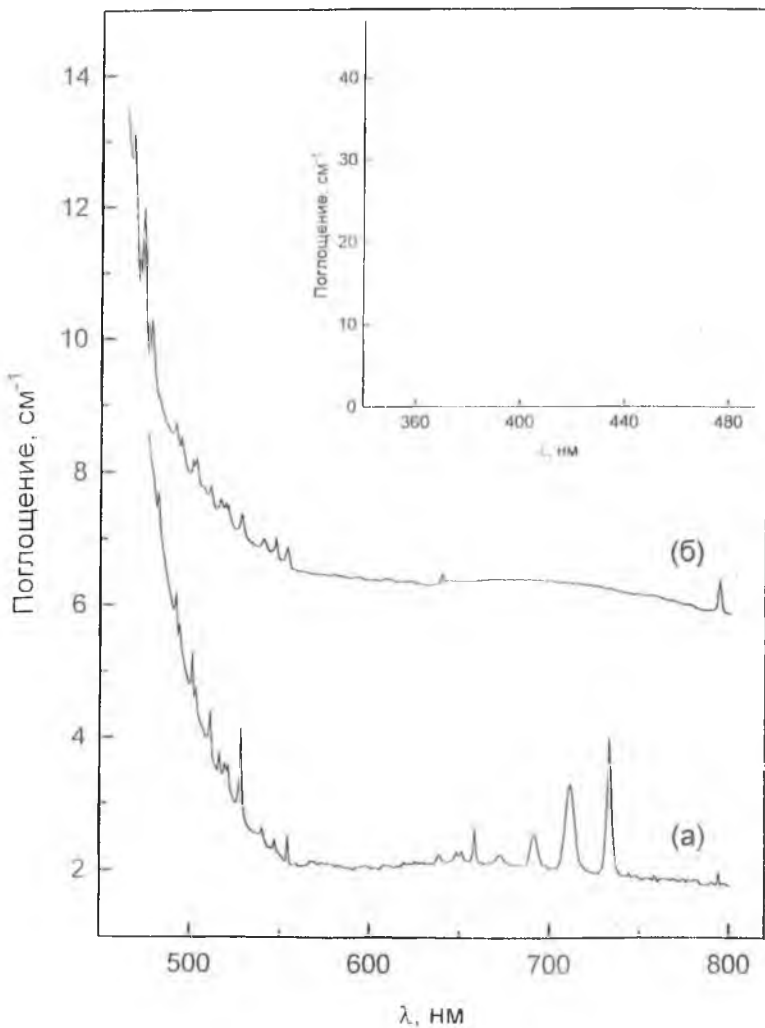
Для получения рентгеновских трансмиссионных топограмм использовались  $\text{MoK}_\alpha$ -излучение и рефлексы 111 и 220.

### Результаты и обсуждение

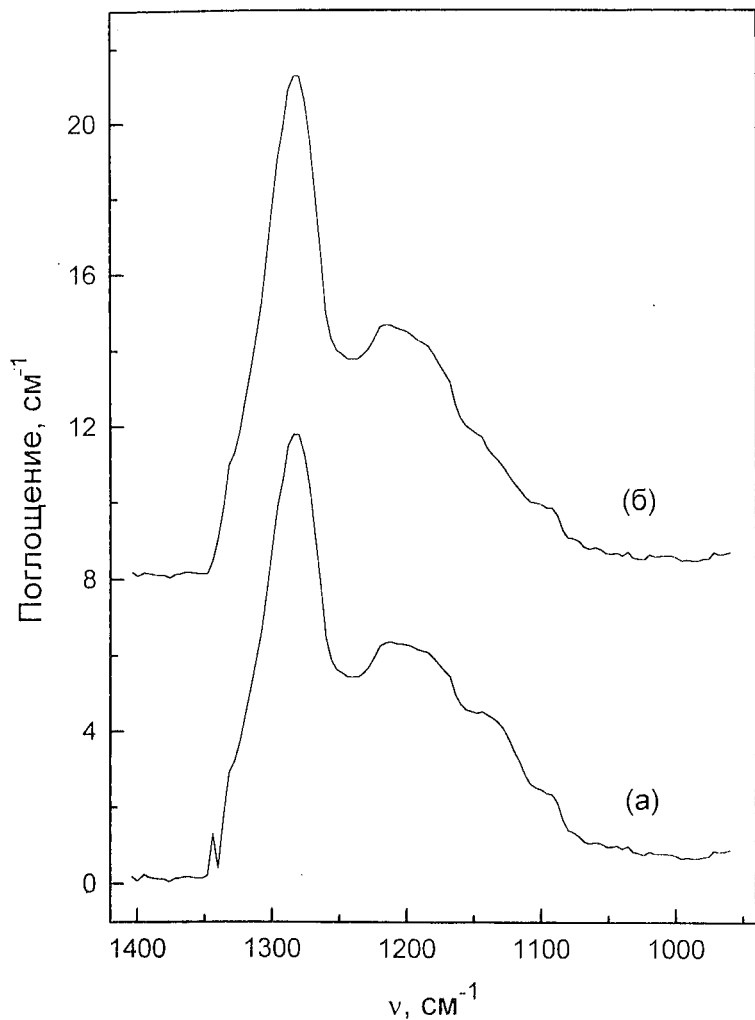
**Оптическая спектроскопия.** На рис. 1, а и 2, а представлены спектры поглощения в видимом и ИК-диапазонах кристалла, выращенного при  $T = 1500^\circ\text{C}$  со скоростью 0.8 мг/ч. Низкая скорость роста данного кристалла привела к тому, что, во-первых, доминирующей формой примесного азота являются дефекты А ( $N_A = 197$  ppm,  $N_C = 35$  ppm). Во-вторых, в спектре поглощения в видимом диапазоне присутствует ряд линий, ранее наблюдавшихся в кристаллах, прошедших высокотемпературную обработку [9, 10]. Причем одновременно обнаруживаются как линии, соответствующие довольно простым по структуре дефектам (системы 658.5 и 494 нм), так и линии, соответствующие более сложным образованиям (линия 546.6 нм авторами работы [10] связана с дефектами, включающими в себя никель, азот и вакансии).

Сопоставление полученных результатов с данными работы [9] показывает, что спектр поглощения исходного кристалла качественно совпадает со спектром кристалла, подвергнутого в [9] отжигу при  $T \sim 1600^\circ\text{C}$ .

На рис. 1, б и 2, б представлены спектры поглощения в видимом и ИК-диапазонах, полученные после отжига кристалла при  $T = 2100^\circ\text{C}$  в течение двух часов. Р,Т-обработка привела к полной агрегации дефектов С в А, что сопровождается просветлением образца в видимой и ближней УФ области спектра. На рис. 1, б видно, что в коротковолновой области поглощения образца присутствует широкая полоса



**Рис. 1.** Спектр поглощения кристалла синтетического алмаза. (а) — исходный кристалл, (б) — после отжига при  $T = 2100^\circ\text{C}$  в течение 2 часов. Спектр (б) смещен вверх по оси ординат на  $7 \text{ cm}^{-1}$ . На вставке показано продление спектра (б) в более коротковолновую область.



**Рис. 2.** Спектр ИК-поглощения кристалла синтетического алмаза, (а) Исходный кристалл, (б) после отжига при  $T=2100^{\circ}\text{C}$  в течение 2 часов. Спектр (б) смещен вверх по оси ординат на  $8\text{ см}^{-1}$ .

с максимумом около 430 нм и ряд бесфононных линий; 478.9, 473; 467.5; 366.7; 363.6 и 360.1 нм. Данные линии поглощения связаны с оптическими центрами S2 и S3 [3]. Зеленая люминесценция исходного кристалла, характерная для этих центров, указывает на то, что они могут образовываться непосредственно в процессе роста алмаза. После отжига, интенсивность зеленой люминесценции существенно возросла, что свидетельствует об увеличении концентрации центров S2 и S3 и/или уменьшении концентрации тушащих дефектов.

Из сравнения спектров, представленных на рис. 1, а и 1, б, видно, что после Р,Т-обработки система 658.5 нм (БФЛ 658.5 нм и фононные повторения на 650.5, 647.4, 637.2 нм) и система 732 нм (БФЛ 732.6 нм и линии фононных повторений на 710.6 и 690.5 нм) исчезли, остальные линии, обнаруженные в спектре исходного кристалла, лишь изменились по интенсивности. Особого внимания здесь заслуживает тот факт, что интенсивность поглощения системы 494 нм (2.51 эВ) в результате отжига не изменилась. Как известно, данная система является сопутствующей системе 658.5 нм (1.883 эВ) [5]. После отжига при  $T = 1600\text{—}1700^\circ\text{C}$  в спектрах поглощения эти системы отсутствуют [9]. Более того, величина поглощения именно системы 494 нм наилучшим образом коррелирует с величиной ЭПР-сигнала, приписываемого дефекту  $\text{Ni}^-$  в позиции замещения [5]. Обнаруженное в настоящей работе различное отжиговое поведение систем 658.5 нм и 494 нм указывает на то, что отнесение этих систем к одному оптическому центру [5] едва ли правомерно.

**Рентгеновская топография.** Методами рентгеновской топографии установлено, что при воздействии высоких температур и давлений реальная структура алмазов претерпевает существенные изменения. Наибольшие трансформации испытывают дефекты упаковки, часть из них полностью исчезает, часть изменяет конфигурацию с тенденцией к уменьшению своих размеров, часть остается без изменений. Изменяется конфигурация металлических включений, вокруг которых образуются облака петлеобразных дислока-

ций и микротрещин. На границах между различными секторами роста, главным образом  $\{111\}$  и  $\{100\}$ , образуются сетки дислокаций и полос скольжения.

Изменения в реальной структуре кристаллов, по-видимому, обусловлены снятием барьеров подвижности частичных дислокаций, связанных с дефектами упаковки на фоне усиления диффузионных процессов. Напряжения, существовавшие на границах между секторами роста, при воздействии высоких температур и давлений снимаются с образованием дислокаций. При этом двупреломление кристаллов, связанное с секториальной неоднородностью, значительно ослабевает или полностью исчезает.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 97-05-65195).

### Список литературы

1. Kaiser W., Bond W. L. // Phys. Rev. 1959. V. 115. P. 857.
2. Соболев Е. В. в кн.: Проблемы петрологии земной коры и верхней мантии. Новосибирск: Наука, 1978, С. 245.
3. Бокий Г. Б., Безруков Г. Н., Клюев Ю. А. и др. Природные и синтетические алмазы. М.: Наука, 1986, 221 с.
4. Collins A. D., Kanda H., Burns R. C. // Philos. Mag. B. 1990. V. 61. P. 797.
5. Clark D., Collins A. T., Woods G. S. in: The properties of natural and synthetic diamond. London: Academic Press, 1992. P. 35.
6. Lawson S. C., Kanda H., Kiflawi K. et al. // J. Appl. Phys. 1996. V. 79. P. 4348.
7. Chenko R. M., Tuft R. E., Strong H. M. // Nature. 1977. V. 270. P. 141.
8. Evans T. in: The properties of natural and synthetic diamond, London: Academic Press, 1992. P. 259.
9. Lawson S. C., Kanda H., J. Appl. Phys. 1993. V. 73. P. 3967.
10. Yelisseyev A. P., Nadolny V. A. // Diamond Relat. Mater. 1995. V. 4. P. 177.
11. Kanda H., Yamaoka S. // Diamond Relat. Mater. 1993. V. 2. P. 1420.
12. Алицыгин В. Д., Борздов Ю. М., Гусев В. А. и др. // Автометрия. 1995. V. 5. P. 10.
13. Пальянов Ю. Н., Хохряков А. Ф., Борздов Ю. М. и др. // Геология и геофизика. 1997. V. 38. P. 54.
14. Long A. R., Moore M., Walmsley J. C. in: The properties of natural and synthetic diamond. London: Academic Press, 1992. P. 215.
15. Пальянов Ю. Н., Малишовский И. Ю., Борздов Ю. М. и др. // ДАН СССР. 1990. М. Т. 315. С. 1221.

## СОДЕРЖАНИЕ

---

---

Особенности роста монокристаллов $\alpha$ - $\text{GeO}_2$ в рециркуляционных гидротермальных растворах. <i>Д. В. Балицкий, Д. Ю. Пуцаровский, В. С. Балицкий</i> .....	3
Особенности кристаллов берлинита, выращенных в сернокислых растворах. <i>В. И. Лютин, А. И. Мотчаный</i> .....	31
Аппаратура для выращивания кристаллов из высокотемпературных гидротермальных растворов. <i>Д. В. Переверзев, Л. М. Штеренлихт, В. И. Лютин</i> .....	34
Особенности роста цинкита на оборудовании из специальных сплавов. <i>Л. М. Штеренлихт, Д. В. Переверзев, В. И. Лютин, Е. В. Кортумова, М. С. Пыров</i> .....	46
Влияние условий образования на свойства синтетического гидроксилapatита. <i>Т. Н. Кожбахтеева, В. С. Коваленко, И. П. Хаджи, Г. Л. Ахметова, А. А. Марьин, Л. А. Шутова, Н. Н. Пестриков</i> .....	55
Кинетика образования ортогерманата висмута в гидротермальных условиях. <i>Е. М. Кожбахтеев, А. А. Марьин</i> .....	75
Выращивание монокристаллов лейкосапфира из расплава. <i>Л. И. Казакова, В. М. Дубовская, С. А. Смирнова</i> .....	80

Кристаллизация тугоплавких боратов: проблемы и возможности. <i>Н. И. Леонюк</i> .....	85
Раствор–расплавная кристаллизация, состав и форма кристаллов корунда. <i>Н. И. Леонюк, С. Н. Барило, Г. Л. Бычков, Л. А. Курневич, Ю. В. Климанова</i> .....	98
Получение и спектроскопические характеристики кристаллов (Ho, Y)Al <sub>3</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> . <i>Н. И. Леонюк, Е. В. Копорулина, Д. Хэнсон, К. Л. Брэй</i> .....	106
Выращивание монокристаллов со структурой оливина методом оптической зонной плавки. <i>Е. В. Жариков, К. А. Субботин, В. А. Смирнов, Г. М. Кузьмичева</i> .....	116
Выращивание методом Чохральского монокристаллов молибдата лития (Li <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> ), активированных ионами хрома. <i>Е. В. Жариков, А. В. Гайстер, Г. М. Кузьмичева, Ю. М. Папин</i> .....	131
Особенности выращивания кристаллов парателлурита автоматизированным методом Чохральского. <i>А. Е. Кох, О. Е. Ипатьева</i> .....	136
Получение и изучение би- и трикристаллов цинка. <i>В. Г. Сурсаева, С. Г. Протасова, С. Л. Круц</i> .....	143
Некоторые особенности спонтанной кристаллизации алмаза. <i>В. А. Муханов</i> .....	155
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> .....	164
Химические превращения при сверхвысоких газовых давлениях. <i>В. А. Муханов</i> .....	171
Возможности получения сверхтвердых материалов химическим путем. <i>В. А. Муханов</i> .....	188
Особенности состава и строения жадеитовых спеков. <i>В. А. Муханов, В. С. Коваленко, И. В. Коваленко</i> .....	190

- 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. Самойлович* ..... 198
- Зависимость скорости роста и растворения кристаллов от их размеров. *Н. К. Толочко, И. А. Ядройцев, В. А. Янусов, Н. В. Соболенко, С. Е. Мозжаров* ..... 208
- Область кристаллизации трибората лития в системе  $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{MoO}_3$ . *Н. А. Пыльнева, Ж. Г. Базарова, Н. Г. Кононова, А. М. Юркин, Б. Г. Базаров* ..... 221
- Тройные молибдаты калия, двух- и четырехвалентных элементов: синтез и структура кристаллов.  
*Б. Г. Базаров, Р. Ф. Клевцова, Ж. Г. Базарова, Л. А. Глинская, С. Т. Базарова, К. Н. Федоров* ..... 227
- Характер вынужденной и естественной конвекции и его влияние на распределение примеси в кристалле при росте методом ОТФ1а. *Н. Г. Бураго, В. Д. Голышев, М. А. Гоник, В. И. Полежаев, В. Б. Цветовский* ..... 239
- ВТСП-кристаллы  $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  ( $\text{Ln} = \text{Ho}, \text{Tm}$ ): условия выращивания, сравнительная морфология, физические свойства. *Л. П. Козеева, М. Ю. Каменева, Э. В. Сокол, А. Н. Лавров* ..... 252
- О возможностях получения кристаллов синтетического полупроводникового алмаза приборного качества.  
*В. А. Крячков, С. Е. Хряпиков* ..... 276
- Получение крупных кристаллов в процессе рекристаллизации в сплавах типа X30K15M3T. *В. С. Шубаков, Н. В. Менушенкова, Б. А. Самарин* ..... 284
- Silica transfer and  $\beta$ -quartz growth from supercritical aqueous fluids. *V. S. Balitsky, L. V. Balitskaya, T. M. Publukova, A. G. Kalinichev, E. A. Mar'ina, H. Iwasaki, F. Iwasaki* ..... 293
- Growth rates anisotropy evaluations by computer experiments on colored quartz crystals grown in various

growth conditions. <i>H. Iwasaki, F. Iwasaki, V. S. Balitsky, L. V. Balitskaya, I. B. Mahina</i> .....	303
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> .....	310
К вопросу о кинетике нормального роста кристаллов из расплавов. <i>М. А. Архипов, И. С. Желудев, А. И. Медовой</i> .....	320
Критерии поиска пьезоэлектрических материалов с низким внутренним трением и высокой стабильностью фазовой скорости акустических волн. <i>М. А. Архипов</i> .....	325
Численное моделирование электрофизических и теплофизических процессов в однодоменных сегнетоэлектриках при нестационарном теплообмене. <i>М. А. Архипов, Ю. В. Силявский</i> .....	328
Спектры комбинационного рассеяния света и угловая дисперсия частот фундаментальных оптических фононов в кристаллах ниобата лития стехиометрического и конгруэнтного составов. <i>Н. В. Сидоров, М. Н. Палатников, В. Т. Калинин</i> .....	333
О границах фазового пространства ионов при гармоническом потенциальном рельефе и их влияние на калорические свойства сегнетоэлектриков. <i>М. А. Архипов, А. И. Медовой</i> .....	344
Дефектная структура и особенности фазовой диаграммы ниобата лития. <i>М. Н. Палатников, Н. В. Сидоров, С. Ю. Стефанович, В. Т. Калинин</i> .....	349
Структурное упорядочение и комбинационное рассеяние света в сегнетоэлектрических кристаллах ниобат-танталатов щелочных металлов переменного хи-	

мического состава. <i>Н. В. Сидоров, М. Н. Палатников, В. Т. Калинин</i> .....	375
Химические связи, электрический ток и структура стекла $\text{SiO}_2$ в свете новой концепции физики. <i>К. П. Семенов</i> .....	412
Построение детерминированных некристаллических алмазоподобных структур в рамках обобщенной кристаллографии. <i>А. Л. Талис, М. И. Самойлович, М. И. Миронов</i> .....	430
Изучение реальной структуры различных модификаций нитрида бора. <i>В. А. Муханов, В. Г. Балакирев, В. Л. Соложенко</i> .....	446
Нестехиометрия дисульфидов РЗЭ — кристаллохимический и термодинамический аспекты. <i>Н. В. Подберезская, И. Г. Васильева, С. В. Борисов, С. А. Магарилл, Н. В. Первухина</i> .....	453
Фононные спектры ионных кристаллов при всестороннем сжатии. <i>В. Л. Ульянов, А. А. Гурченко, А. И. Медовой</i> .....	466
Дислокационное внутреннее трение в ионных монокристаллах при тепловом и радиационном воздействии. <i>А. А. Ботаки, В. Л. Ульянов</i> .....	480
О трансформации дефектно-примесной структуры монокристаллов синтетического алмаза в области высоких температур и давлений. <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> .....	500

---

**Труды III Международной конференции  
“Кристаллы: рост, свойства,  
реальная структура, применение”**

**Том 1**

*Редактор Ю. А. Белякова*

Оригинал-макет А. О. Семенкович

Сдано в набор 21.05.1997. Подписано в печать 11.07.1997.

Гарнитура журнальная. Тираж 200 экз.

ТОО “Александровская типография”,  
г. Александров Владимирской обл., Красный пер., 13.

