

# ТРУДЫ

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

ТОМ 2

**МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ РФ  
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК  
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК**

# **ТРУДЫ**

**III МЕЖДУНАРОДНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ**

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

**ТОМ 2**

**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,

*Е. В. Полянский*

Труды III Международной конференции "Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение". г. Александров, 20—24 октября 1997 г. Том 2. 565 с.

# УПРУГИЕ И АКУСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ ПРИ ВСЕСТОРОННЕМ СЖАТИИ

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

В классической (линейной) теории упругости деформации тела при воздействии на него внешних сил считаются малыми. Тогда упругие свойства анизотропного тела будут описываться законом

$$\sigma_{ik} = c_{iklm} \eta_{lm}, \quad (1)$$

выражающим линейную связь между компонентами тензоров напряжения  $\sigma_{ik}$  и деформации  $\eta_{lm}$  ( $i, k, l, m = 1, 2, 3$ ) и называемым обобщенным законом Гука. Коэффициенты пропорциональности  $c_{iklm}$  являются компонентами тензора четвертого ранга, называемого тензором модулей упругости (тензором коэффициентов упругости). Уравнения (1) можно обратить, выразив деформации как функции напряжений:

$$\eta_{ik} = s_{iklm} \sigma_{lm}, \quad (2)$$

где тензор четвертого ранга  $s_{iklm}$  называется тензором констант (коэффициентов) упругой податливости. В матричной форме записи уравнений (1) и (2) число независимых компонентов матриц  $(c_{\alpha\beta})$  и  $(s_{\alpha\beta})$  равно 21.

Для описания упругих свойств твердых тел часто используют такие упругие характеристики как модули Юнга  $E$  и сдвига  $G$ . Модуль Юнга  $E(\vec{n})$  в направлении  $\vec{n}$  (единичного вектора, направленного вдоль тела в виде тонкого стержня) может быть определен из соотношения  $E^{-1}(\vec{n}) = s_{iklm} n_i n_k n_l n_m$ . В частности, для кристалла кубической системы в кристаллографической системе координат (оси декартовых координат направлены вдоль трех осей симметрии четвертого порядка) можно получить:

$$E^{-1}(\vec{n}) = s_{11} - 2(s_{11} - s_{12} - \frac{1}{2}s_{44})F(\vec{n}), \quad (3)$$

где  $F(\vec{n}) = n_1^2 n_2^2 + n_1^2 n_3^2 + n_2^2 n_3^2$ . Для модуля сдвига  $G(\vec{n})$  кубического кристалла (модуль сдвига кристалла для кручения) аналогичные (3) соотношения имеют вид:

$$G^{-1}(\vec{n}) = s_{44} + 4(s_{11} - s_{12} - \frac{1}{2}s_{44})F(\vec{n}). \quad (4)$$

Коэффициент  $A = 2c_{44}/(c_{11} - c_{12}) = 2(s_{11} - s_{12})/s_{44}$  характеризует анизотропию кристалла и называется фактором упругой анизотропии.

Модули упругости твердых тел в большинстве случаев экспериментально определяются через скорости распространения упругих волн, для нахождения которых необходимо рассмотреть уравнение Кристоффеля

$$c_{ijkl}n_j n_k p_l = \rho v^2 p_i, \quad (5)$$

где  $p_i$  — компоненты вектора поляризации (единичного вектора, совпадающего по направлению с вектором колебательного смещения частиц волны),  $\vec{n}$  — единичный вектор волновой нормали. Для каждой кристаллографической системы скорости упругих волн могут быть определены из решения уравнений Кристоффеля при использовании конкретного вида матриц  $(c_{\alpha\beta})$ . В частности, для кристаллов кубической системы в кристаллографических направлениях  $[100]$ ,  $[110]$  и  $[111]$  распространяются чисто продольные (индекс  $l$ , вектор  $\vec{p}$  совпадает с  $\vec{n}$ ) и поперечные (индекс  $t$ ,  $\vec{p} \perp \vec{n}$ ) упругие волны, скорости которых равны:

$$\begin{aligned} [100]: v_l &= \left(\frac{c_{11}}{\rho}\right)^{\frac{1}{2}}, v_t = v_{t1} = \left(\frac{c_{44}}{\rho}\right)^{\frac{1}{2}}; \\ [110]: v_l &= \left(\frac{c_{11} + c_{12} + 2c_{44}}{2\rho}\right)^{\frac{1}{2}}, v_t = \left(\frac{c_{11} - c_{12}}{2\rho}\right)^{\frac{1}{2}}, v_{t1} = \left(\frac{c_{44}}{\rho}\right)^{\frac{1}{2}}; \\ [111]: v_l &= \left(\frac{c_{11} + 2c_{12} + 4c_{44}}{3\rho}\right)^{\frac{1}{2}}, v_t = v_{t1} = \left(\frac{c_{11} - c_{12} + c_{44}}{3\rho}\right)^{\frac{1}{2}}. \end{aligned} \quad (6)$$

Групповая (лучевая) скорость  $\vec{s}_j$ , характеризующая направление распространения энергии упругой волны, определяется уравнением вида

$$s_j = c_{ijkl} p_i p_j p_k / \rho v. \quad (7)$$

При этом  $\vec{s}_j \cdot \vec{n} = v$  и угол  $\Delta_0$  между направлениями групповой скорости и волновой нормали определяется соотношением  $\Delta_0 = \vec{s}_0 \cdot \vec{n}$ , где  $\vec{s}_0$  — единичный вектор в направлении групповой скорости. Таким образом, в произвольном направлении в кристалле имеет место отклонение потока энергии от волновой нормали. В определенных направлениях может наблюдаться совпадение фазовых и групповых скоростей и направлений потока энергии упругих волн с волновой нормалью. Например, в кубических кристаллах такими направлениями являются [100], [110] и [111] для продольных и [100], [110] для поперечных упругих волн.

При рассмотрении физических свойств кристалла необходимо перейти от рассмотрения кристалла в виде упругой сплошной среды к его реальной кристаллической структуре. В настоящее время имеется много моделей кристаллических решеток кристаллов [1—5]. Всю совокупность этих моделей в зависимости от учета в них тех или иных дипольных моментов можно разделить на три группы: 1) модели жестких ионов (учитываются только дипольные моменты смещения ионов, возникающие при недеформируемом их движении), 2) модели точечно-поляризуемых ионов (учитываются дипольные моменты смещения и электронные дипольные моменты, возникающие вследствие электронной поляризации ионов) и 3) модели деформируемых ионов (учитываются первые два типа дипольных моментов и деформационные дипольные моменты, связанные с деформацией электронных оболочек ионов). В настоящей работе использовалась модель решетки с деформируемыми (поляризуемыми) ионами.

При всестороннем сжатии, не меняющем симметрию решетки, можно выбрать в качестве параметра сжатия  $x = V/V_0$  — отношение объемов элементарной ячейки кристал-

ла при давлениях всестороннего сжатия  $p \neq 0$  и атмосферном давлении  $p_0$ . Тогда модули упругости  $c_{ik}(x)$  кристаллов с решеткой типа NaCl, находящихся при всестороннем сжатии, в модели поляризуемых ионов могут быть найдены из следующих соотношений:

$$\begin{aligned} c_{11} &= \frac{e^2}{a^4} \left( \frac{G}{2} + 2H - 1.27796 \right); \\ c_{12} &= \frac{e^2}{a^4} (H + 0.05653); \\ c_{44} &= \frac{e^2}{a^4} (0.63904 - H). \end{aligned} \quad (8)$$

Здесь безразмерные параметры  $G$  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:

*экспоненциальная аппроксимация:*

$$\begin{aligned} G &= G_0 \frac{\gamma x^{1/3} - 2}{\gamma - 2} x^{2/3} \exp[\gamma(1 - x^{1/3})]; \\ H &= H_0 x^{2/3} \exp[\gamma(1 - x^{1/3})]; \end{aligned} \quad (9)$$

*степенная аппроксимация:*

$$G = G_0/x^{(n-1)/3}; \quad H = H_0/x^{(n-1)/3},$$

где параметры  $G_0$  и  $H_0$  при  $x = 1$  ( $p = p_0$ ) определены в [1], а показатели степени убывания короткодействующих сил  $\gamma$  и  $n$  связаны соотношением  $\gamma = n + 1 = 2 + G_0/2H_0$  и  $a = a_0 x^{1/3}$  — постоянная решетки нагруженного кристалла.

### **Упругие характеристики анизотропных ионных кристаллов при всестороннем сжатии**

Нами были проведены экспериментальные исследования изменений модулей упругости  $c_{ik}$  монокристаллов галогенидов натрия и калия при гидростатическом сжатии с помощью импульсного эхо-метода. Результаты измерений  $c_{ik}(p)$  исследованных кристаллов при  $T = 298$  К приведены в таблице. Значения  $c_{ik}$  при  $p = p_0$  согласуются в пределах экспе-

Таблица

Экспериментальные (верхняя строка) и теоретические (нижняя строка) значения модулей упругости  $c_{ik}$  (в  $10^{10}$  Па) монокристаллов галогенидов натрия и калия при  $T = 298$  К

p, МПа	$c_{11}$	$c_{12}$	$c_{44}$	$c_{11}$	$c_{12}$	$c_{44}$	$c_{11}$	$c_{12}$	$c_{44}$
	NaCl			NaBr			NaI		
p <sub>0</sub>	4.802	1.300	1.280	4.010	1.070	0.990	3.252	0.954	0.783
	5.225	1.278	1.278	4.358	1.015	1.015	3.335	0.735	0.735
20	4.823	1.304	1.281	4.033	1.073	0.991	3.280	0.959	0.783
	5.248	1.281	1.277	4.380	1.018	1.014	3.358	0.739	0.735
40	4.847	1.308	1.282	4.056	1.077	0.992	3.308	0.964	0.782
	5.268	1.284	1.276	4.402	1.021	1.013	3.381	0.742	0.734
60	4.870	1.312	1.282	4.079	1.080	0.993	3.336	0.969	0.782
	5.289	1.287	1.275	4.423	1.025	1.013	3.403	0.745	0.733
80	4.893	1.317	1.283	4.102	1.083	0.993	3.364	0.973	0.781
	5.311	1.291	1.275	4.445	1.028	1.012	3.426	0.748	0.732
100	4.917	1.321	1.284	4.125	1.087	0.994	3.391	0.978	0.780
	5.332	1.294	1.274	4.467	1.031	1.011	3.448	0.751	0.731
	KCl			KBr			KI		
p <sub>0</sub>	4.025	0.740	0.630	3.453	0.520	0.507	2.760	0.398	0.371
	4.547	0.825	0.825	3.853	0.681	0.681	3.135	0.518	0.518
20	4.051	0.743	0.629	3.479	0.523	0.506	2.787	0.402	0.371
	4.572	0.828	0.824	3.879	0.685	0.680	3.161	0.521	0.517
40	4.075	0.746	0.628	3.505	0.526	0.506	2.815	0.406	0.370
	4.598	0.832	0.823	3.905	0.688	0.680	3.188	0.524	0.516
60	4.102	0.750	0.627	3.531	0.530	0.505	2.842	0.411	0.370
	4.623	0.835	0.823	3.930	0.691	0.679	3.215	0.527	0.515
80	4.128	0.753	0.627	3.557	0.533	0.504	2.870	0.415	0.369
	4.648	0.837	0.822	3.956	0.694	0.678	3.242	0.530	0.514
100	4.153	0.756	0.626	3.583	0.536	0.503	2.897	0.419	0.368
	4.674	0.841	0.821	3.981	0.700	0.677	3.268	0.533	0.513

риментальных погрешностей с литературными данными [6, 7] и данными работ, посвященных исследованию упругих свойств монокристаллов NaCl и KCl в области давлений до 1 ГПа [8] и до 9 ГПа [9]. Из таблицы видно, что с увеличением давления модули упругости  $c_{12}$  и  $c_{11}$  монотонно воз-

растают, тогда как  $c_{44}$  для монокристаллов NaCl и NaBr возрастают, а для NaI, KCl, KBr и KI убывают. Причем скорость изменения с давлением у  $c_{11}$  и  $c_{12}$  больше, чем у  $c_{44}$ . Зависимости модулей упругости от давления близки к линейным. Оценка величин модулей Юнга и сдвига в кристаллографических направлениях [100], [110] и [111] по данным  $c_{ik}(p)$  для исследованных монокристаллов приводит к соотношениям  $E_{100} > E_{110} > E_{111}$  и  $G_{100} < G_{110} < G_{111}$  при любом давлении до 0.1 ГПа. Коэффициенты  $\Delta_c = c_{44} - c_{12}$ , характеризующие отклонение от соотношения Коши, для исследованных монокристаллов возрастают (по абсолютной величине) с ростом давления. Следовательно, при всестороннем сжатии возрастает роль нецентральных взаимодействий ионов в решетке типа NaCl. Фактор упругой анизотропии  $A$  для монокристаллов галогенидов натрия и калия монотонно убывает с ростом давления, оставаясь меньше 1; с ростом давления анизотропия упругих свойств исследованных кристаллов возрастает. Оценка  $A$  из данных работ [8, 9] также указывает на  $A < 1$ .

Для теоретического описания экспериментальных результатов  $c_{ik}(p)$  применялись модель поляризуемых ионов и экспоненциальная аппроксимация короткодействующих сил отталкивания (формулы (8) и (9)). Результаты расчета  $c_{ik}(p)$  для исследованных монокристаллов приведены в таблице. Видно, что с ростом давления теоретические значения модулей упругости  $c_{11}$  и  $c_{12}$  монотонно увеличиваются, а  $c_{44}$  уменьшаются в соответствии с экспериментальными данными. Характер изменения фактора упругой анизотропии  $A$  с давлением соответствует экспериментальным данным.

Нами были выполнены расчеты модулей упругости деформируемых всесторонним сжатием 16 монокристаллов галогенидов щелочных металлов по модели решетки с деформируемыми ионами (формулы (8)), используя экспоненциальную и степенную аппроксимации  $f(r)$ ,  $w(r)$ .

На основании анализа данных вычислений  $c_{ik}(x)$  были сделаны следующие выводы:

1. Модули упругости  $c_{11}$  и  $c_{12}$  при сжатии возрастают, тогда как  $c_{44}$  уменьшаются. Уменьшение  $c_{44}$  при сжатии говорит о том, что у кристаллов уменьшается сопротивление по отношению к деформации сдвига. Решетка теряет устойчивость вследствие потери сопротивления сдвиговым деформациям.

2. В области малых деформаций всестороннего сжатия использование экспоненциальной и степенной аппроксимаций короткодействующих сил приводит к практически совпадающим результатам расчета  $c_{ik}(x)$ . В области больших деформаций сжатия расхождение между вычисленными в разных аппроксимациях короткодействующих сил значениями модулей упругости может достигать 15—20 %. Следовательно, при использовании различных моделей решетки для описания упругих свойств нагруженных кристаллов необходимо обращать внимание на выбор потенциала короткодействующих сил.

3. Фактор упругой анизотропии  $A$  с увеличением деформации сжатия для всех монокристаллов галогенидов щелочных металлов уменьшается и, следовательно, эти соединения становятся более анизотропными. Однако для галогенидов лития увеличение деформации всестороннего сжатия приводит к тому, что фактор упругой анизотропии  $A$  становится меньше единицы: при всестороннем сжатии эти анизотропные соединения можно перевести в состояние упругой изотропии с  $A = 1$ . Для галогенидов натрия, калия и рубидия (при  $T \leq 300$  К) всегда  $A < 1$ .

На рис. 1, а проведено сравнение вычисленных и экспериментальных значений  $c_{ik}(x)$  для монокристаллов галогенидов натрия в области давлений до 3 ГПа. Здесь же приводятся экспериментальные значения модулей упругости монокристаллов NaCl, подвергнутых сжатию до 9 ГПа, и экстраполированные к 10 ГПа значения  $c_{ik}(x)$  для других кристаллов. Из рис. 1, а видно, что наилучшее согласие с экспериментом наблюдается для модулей упругости  $c_{11}$  и  $c_{12}$ , вычисленных в экспоненциальной аппроксимации короткодействующих сил, тогда как степенная аппроксимация

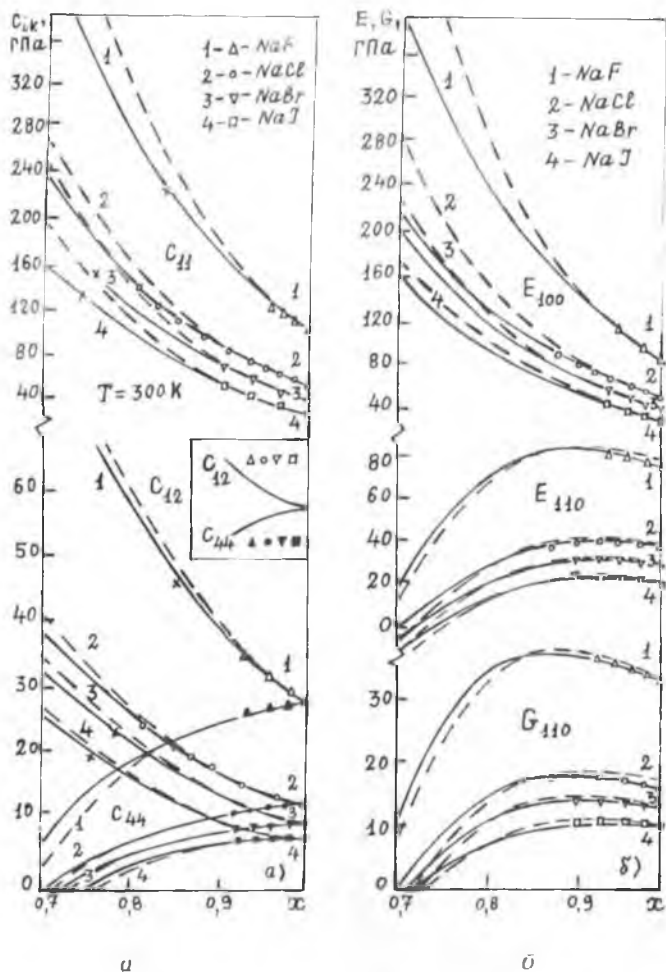


Рис. 1. Изменения модулей упругости  $c_{ik}$  (а) и модулей Юнга  $E_{100}$ ,  $E_{110}$  и сдвига  $G_{110}$  (б) при всестороннем сжатии монокристаллов галогенидов натрия.

Сплошная кривая — экспоненциальная, штриховая — степенная аппроксимации короткодействующих сил; геометрическими символами обозначены экспериментальные данные [6—8],  $x$  — экстраполированные к 10 ГПа значения  $c_{ik}$ .

приводит к завышенным значениям  $c_{ik}(x)$ . Особенно существен выбор аппроксимаций короткодействующих сил в области больших деформаций всестороннего сжатия.

С использованием приведенных выше данных для  $c_{ik}(x)$  были найдены зависимости модулей Юнга  $E_{100}(x)$ ,  $E_{110}(x)$  и сдвига  $G_{110}(x)$  в кристаллографических направлениях [100] и [110] в двух аппроксимациях короткодействующих сил для 16 монокристаллов галогенидов щелочных металлов при  $T = 300$  К и 4.2 К. На рис. 1, б представлены  $E(x)$  и  $G(x)$  для галогенидов натрия (аналогичные зависимости имеют место для большинства других исследованных монокристаллов). Видно, что  $E_{100}$  при сжатии монотонно возрастает, а  $E_{110}$  и  $G_{110}$  в области малых деформаций возрастают, но по мере увеличения сжатия начинают убывать. Модуль сдвига  $G_{100} = c_{44}$  монотонно убывает при сжатии.

Для галогенидов лития, у которых в определенной области давлений фактор упругой анизотропии  $A > 1$ , соотношения между модулями Юнга и сдвига в указанных направлениях следующие:  $E_{100} < E_{110} < E_{111}$  и  $G_{100} > G_{110} > G_{111}$ . В случае  $A < 1$ :  $E_{100} > E_{110} > E_{111}$  и  $G_{100} < G_{110} < G_{111}$ . Таким образом, с увеличением давления у галогенидов лития возможен переход в состояние упругой изотропии при некотором давлении  $p_i$ , когда  $A = 1$  и  $E_{100} = E_{110} = E_{111}$  и  $G_{100} = G_{110} = G_{111}$ . Установлено, что для LiF  $p_i = 12.69$  ГПа, LiCl — 3.92 ГПа и LiBr — 4.46 ГПа. Для галогенидов натрия, калия и рубидия, у которых  $A < 1$  в фазе B1 (со структурой решетки типа NaCl), имеет место соотношение для модулей Юнга вида  $E_{100} > E_{110} > E_{111}$  и соотношение для модулей сдвига  $G_{100} < G_{110} < G_{111}$ . Однако скорости изменения этих модулей упругости с давлением в различных направлениях разные. В частности, модули Юнга  $E_{100}$  монотонно возрастают с давлением, модули Юнга  $E_{111}$  и сдвига  $G_{100}$  убывают при сжатии, а модули Юнга  $E_{110}$  и сдвига  $G_{110}$ ,  $G_{111}$  возрастают при сжатии в области малых давлений и убывают в области давлений близких к давлению полиморфного перехода  $p_n$  из фазы B1 (со структурой типа NaCl) в фазу B2 (со структурой типа CsCl). Влияние всестороннего сжатия на

модули Юнга сильнее, чем на модули сдвига для всех исследованных кристаллов галогенидов щелочных металлов.

Были построены указательные поверхности модулей Юнга и сдвига. Показано, что возрастание  $E$  и  $G$  с давлением для галогенидов лития во всех направлениях (но с различной скоростью) приводит к тому, что при  $p > p_i$  изменяются направления максимального и минимального значений модулей Юнга и сдвига. Для галогенидов натрия, калия и рубидия бóльшим значениям модулей Юнга и сдвига соответствуют и бóльшие значения их производных по давлению. Если для галогенидов лития и натрия в плоскостях (001) и (011) модули  $E$  и  $G$  возрастают во всех направлениях, то для галогенидов калия и рубидия в этих плоскостях имеются направления, в которых модули Юнга и сдвига как возрастают, так и убывают при сжатии. Это приводит к тому, что в некоторых кристаллографических направлениях наблюдается пересечение указательных поверхностей модулей Юнга или сдвига.

Проведенные нами исследования по влиянию всестороннего сжатия на модули упругости позволили предложить классификацию кристаллов галогенидов щелочных металлов, за основу которой принимались барические зависимости модулей упругости. Все монокристаллы галогенидов щелочных металлов с решеткой типа NaCl можно в зависимости от характера изменения модулей упругости при всестороннем сжатии разбить на четыре группы.

**1. Галогениды лития.** Для этих соединений  $E_{100} < E_{110} < E_{111}$  и  $G_{100} > G_{110} > G_{111}$  при  $p = p_0$ . С ростом давления величины модулей Юнга и сдвига монотонно возрастают во всех кристаллографических направлениях, но с различной скоростью, а именно, бóльшим значениям модулей Юнга и сдвига соответствуют меньшие значения их производных по давлению. Это приводит к тому, что при некотором давлении  $p_i$   $E_{100} = E_{110} = E_{111}$  и  $G_{100} = G_{110} = G_{111}$  и при  $p > p_i$  изменяются направления максимального и минимального модулей Юнга и сдвига:  $E_{100} > E_{110} > E_{111}$  и  $G_{100} < G_{110} < G_{111}$ . Фактор упругой анизотропии  $A$  для этих соединений меня-

ется от  $A > 1$  при  $p = p_0$  до  $A < 1$  при  $p > p_i$ , а при  $p = p_i$  имеет место состояние упругой изотропии  $A = 1$ . Таким образом, при сжатии монокристаллы галогенидов лития можно перевести в состояние упругой изотропии, тогда как при нагревании всегда  $A > 1$ .

**2. Галогениды натрия.** Для монокристаллов галогенидов натрия наблюдается монотонное возрастание модулей Юнга и сдвига во всех направлениях:  $E_{100} > E_{110} > E_{111}$  и  $G_{100} < G_{110} < G_{111}$ , при любом давлении ( $p \geq p_0$ ). При этом бóльшим значениям модулей Юнга и сдвига соответствуют и бóльшие значения их производных по давлению. Для любого давления всегда  $A < 1$  и убывает с ростом давления всестороннего сжатия.

**3. Галогениды калия.** Для этих соединений бóльшим значениям модулей Юнга и сдвига ( $E_{100} > E_{110} > E_{111}$  и  $G_{100} < G_{110} < G_{111}$ ) соответствуют и бóльшие значения их производных по давлению. В плоскостях (001) и (011) имеются направления, в которых наблюдается немонотонное изменение модулей Юнга и сдвига с давлением, и направления, в которых эти модули упругости не изменяются при всестороннем сжатии.

**4. Галогениды рубидия.** Для монокристаллов галогенидов рубидия при  $p = p_0$   $E_{100} > E_{110} > E_{111}$  и  $G_{100} < G_{110} < G_{111}$ . При сжатии модули Юнга  $E_{100}$  монотонно возрастают, а  $E_{110}$  и  $E_{111}$  убывают, тогда как модули сдвига  $G_{100}$  и  $G_{110}$  при сжатии убывают, а  $G_{111}$  возрастают. Для галогенидов рубидия, как и для галогенидов натрия и калия, бóльшим значениям модулей Юнга и сдвига соответствуют бóльшие значения их производных по давлению. В плоскости (011) имеются направления, в которых модуль сдвига практически не изменяется при сжатии в достаточно широком интервале давлений. Для галогенидов калия и рубидия фактор упругой анизотропии  $A < 1$  и уменьшается при сжатии, но растет с увеличением температуры, оставаясь меньше единицы вплоть до температуры плавления.

## Акустические характеристики анизотропных ионных кристаллов при всестороннем сжатии

Нами были проведены экспериментальные исследования (импульсным эхо-методом) скоростей распространения упругих волн в монокристаллах NaCl, NaBr, NaI, KCl, KBr и KI в кристаллографических направлениях [100], [110] в области давлений до  $10^8$  Па при комнатной температуре. Для исследованных кристаллов скорости продольных упругих волн в [100] и [110] возрастают с давлением и имеют место соотношения:  $v_{\parallel 100} > v_{\parallel 110} > v_{\perp 110} > v_{\perp 100}$ .

Были проведены вычисления скоростей распространения упругих волн в [100], [110], [111] монокристаллов галогенидов щелочных металлов, подвергнутых всестороннему сжатию, по модели решетки с поляризуемыми ионами в приближении экспоненциальной и степенной аппроксимаций короткодействующих сил. На рис. 2 (для галогенидов натрия) приведены зависимости скоростей упругих волн  $v_l$  и  $v_t$  от параметра всестороннего сжатия  $x = v/v_0$  для направлений [100], [110] и [111]. Видно, что скорости  $v_l$  во всех направлениях монотонно возрастают при сжатии, тогда как скорости поперечных волн  $v_t$  в направлениях [110] и [111] возрастают, а  $v_{t1} = (c_{44}/\rho)^{1/2}$  в [100] и [110] уменьшаются при сжатии. Сравнение вычисленных скоростей продольных и поперечных упругих волн в [100] и [110] с известными экспериментальными данными [6, 7] (рис. 2) позволяет говорить о лучшем согласии с экспериментом значений  $v_l$  и  $v_t$ , найденных при использовании экспоненциальной аппроксимации короткодействующих сил.

Для неограниченного кристалла в зависимости от фактора упругой анизотропии  $A$  возможны следующие соотношения между скоростями продольных и поперечных упругих волн в направлениях [100], [110] и [111]: при  $A > 1$  (например, для галогенидов лития в области давлений всестороннего сжатия  $0 \leq p < p_i$  — давления, соответствующего  $A = 1$ )  $v_{\parallel 100} < v_{\parallel 110} < v_{\parallel 111}$ ,  $v_{\perp 100} > v_{\perp 111} > v_{\perp 110}$  и при  $A < 1$  (например, для галогенидов лития в области  $p > p_i$  и галогенидов натрия, калия и рубидия в области  $0 \leq p < p_{II}$  — давле-

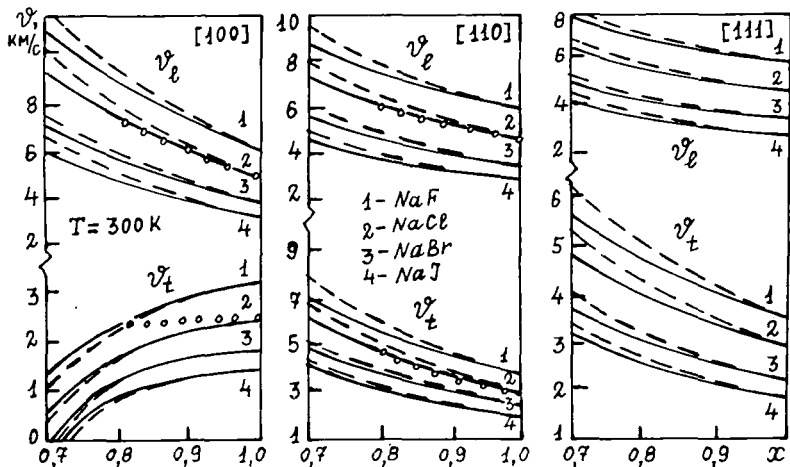


Рис. 2. Изменения скоростей распространения продольных  $v_l$  и поперечных  $v_t$  упругих волн при всестороннем сжатии монокристаллов галогенидов натрия.

Сплошные кривые — расчет по модели решетки с поляризуемыми ионами в экспоненциальной аппроксимации и штриховые — в степенной аппроксимации короткодействующих сил; экспериментальные данные обозначены символами  $\circ$ ,  $\bullet$ ,  $\times$  [6—10].

ния перехода из фазы В1 в фазу В2)  $v_{[100]} > v_{[110]} > v_{[111]}$ ,  $v_{[100]} < v_{[111]} < v_{[110]}$ .

Таким образом, можно сказать, что модель решетки с поляризуемыми ионами при соответствующем выборе потенциала короткодействующих сил качественно (а во многих случаях и количественно) правильно описывает изменения акустических характеристик ионных кристаллов с решеткой типа NaCl при всестороннем сжатии.

В произвольном кристаллографическом направлении кристалла распространяются квазипродольные и квазипоперечные упругие волны и имеет место отклонение потока энергии упругой волны от волновой нормали. Показано, что характер изменения теоретических и экспериментальных фазовых скоростей в плоскости (001) одинаковый, но для

большинства кристаллов расчетные значения скоростей упругих волн в степенной аппроксимации короткодействующих сил превышают экспериментальные по всем кристаллографическим направлениям. Наилучшее согласие с экспериментом наблюдается для фазовых скоростей нагруженных кристаллов, вычисленных в экспоненциальной аппроксимации короткодействующих сил. С ростом деформации всестороннего сжатия величина скорости квазипродольной волны возрастает во всех направлениях и увеличивается отклонение вектора поляризации этой волны от волновой нормали. Для галогенидов лития наблюдается изменение знака этого отклонения  $\delta_l$ : при некоторой деформации всестороннего сжатия  $x = x_i$  (соответствующего  $p_i$ ) квазипродольная волна становится чисто продольной. С ростом радиуса аниона величина  $v_l$  уменьшается, а  $\delta_l$  возрастает.

Для квазипоперечной волны наблюдается увеличение скорости в одних направлениях и уменьшение в других. Это приводит к тому, что в некоторых точках наблюдается пересечение кривых  $v_t(x)$ , полученных при разных значениях параметра всестороннего сжатия. Поэтому должны существовать такие направления  $\varphi_t$  в кристалле, в которых фазовая скорость квазипоперечной упругой волны не меняется в определенной области деформации всестороннего сжатия. При решении нелинейного уравнения

$$\rho v_t^2(\varphi, x = 1) - x \rho v_t^2(\varphi, x = 0.95) = 0$$

по методу касательных Ньютона, были найдены значения углов  $\varphi_t$ , определяющих такие направления. В частности, для галогенидов калия были получены следующие значения углов  $\varphi_t$ :  $15^\circ 53'$ (KF);  $15^\circ 30'$ (KCl);  $15^\circ 35'$ (KBr);  $15^\circ 24'$ (KI). Используя полученные значения углов, было установлено, что в этой области деформаций изменения фазовой скорости квазипоперечной волны в исследованных соединениях не превышают  $\pm 0.2\%$ .

Используя полученные данные по  $c_{ik}$ , фазовым скоростям упругих волн и направлениям векторов их поляриза-

ции, были определены изменения групповых скоростей упругих волн при деформации всестороннего сжатия для 16 монокристаллов галогенидов щелочных металлов. Показано, что с увеличением деформации всестороннего сжатия наблюдается монотонное возрастание групповых скоростей продольных упругих волн  $s_l$ . Наилучшее согласие с экспериментом имеет место при использовании экспоненциальной аппроксимации короткодействующих сил. Имеет место также увеличение угла отклонения луча от волновой нормали с ростом деформации сжатия. При всестороннем сжатии для галогенидов лития наблюдается изменение знаков углов  $\Delta_l$ ,  $\Delta_t$  (углов отклонения групповых скоростей квазипродольной и квазипоперечной упругих волн от волновой нормали) и при некотором давлении  $p_t$  наблюдается совпадение фазовых и групповых скоростей и направлений потока энергии упругих волн с волновой нормалью (при  $p = p_t$ ,  $\Delta_l = 0$  и  $\Delta_t = 0$ ).

В цилиндрических стержнях (пространственно ограниченных средах) на низких частотах ( $\omega d/v_t \ll 1$ , где  $d$  — диаметр стержня;  $d \leq 0.3\lambda$ ;  $\lambda$  — длина волны) распространяются упругие волны, называемые нормальными. Скорости распространения нормальных волн продольного и крутильного типов могут быть найдены из решения уравнения Кристоффеля. В частности, для кристаллов кубической сингонии можно получить  $v_l = (E/\rho)^{1/2}$  и  $v_t = (G/\rho)^{1/2}$ . При этом фазовые и групповые скорости этих волн равны. Нормальные волны всех типов широко используются в физике и технике, в системах обработки электрических сигналов (акустоэлектронике), в ультразвуковых линиях задержки. Монокристаллы с решеткой типа NaCl как раз используются как звукопроводы в ультразвуковых линиях задержки. В работе получены зависимости скоростей нормальных упругих волн продольного и крутильного типов от давления в соответствующих кристаллографических направлениях (ось цилиндрического стержня-образца, вырезанного из монокристалла, ориентирована в этом направлении) для моно-

кристаллов галогенидов щелочных металлов. Для галогенидов лития имеют место соотношения типа:  $v_{\zeta 100} < v_{\zeta 110} < v_{\zeta 111}$ ,  $v_{\eta 100} > v_{\eta 110} > v_{\eta 111}$  при  $0 \leq p < p_i$  и  $v_{\zeta 100} > v_{\zeta 110} > v_{\zeta 111}$ ,  $v_{\eta 100} < v_{\eta 110} < v_{\eta 111}$  при  $p > p_i$  (давление  $p_i$  соответствует  $A = 1$ ). Для галогенидов натрия, калия и рубидия при любом давлении наблюдается:  $v_{\zeta 100} > v_{\zeta 110} > v_{\zeta 111}$ ,  $v_{\eta 100} < v_{\eta 110} < v_{\eta 111}$ . Модель решетки с поляризуемыми ионами правильно описывает изменения скоростей нормальных волн обоих типов при всестороннем сжатии.

Скорости нормальных волн продольного и крутильного типов в произвольном направлении можно найти из соотношений вида:

$$v_l = \frac{v_{\zeta 100}}{(1 + aF(n_i))^{1/2}}; \quad v_t = \frac{v_{\eta 100}}{(1 + bF(n_i))^{1/2}}. \quad (10)$$

Показано, что для монокристаллов галогенидов натрия, калия и рубидия  $a > 0$  и максимальное значение скорости нормальной продольной волны наблюдается для направления  $[100]$ , а минимальное — для  $[110]$  в плоскости  $(001)$ , тогда как для галогенидов лития  $a < 0$  и направление максимальной скорости нормальной волны продольного типа —  $[110]$ , а минимальное —  $[100]$ . Для галогенидов лития меньшим значениям скоростей  $v_l$  и  $v_t$  соответствуют большие значения их производных по давлению (в области  $p < p_i$ ), а для галогенидов натрия, калия и рубидия большим значениям  $v_l$  и  $v_t$  соответствуют большие значения их производных по давлению. Для галогенидов калия и рубидия могут существовать такие направления, в которых скорости нормальных волн продольного и крутильного типов практически не изменяются при сжатии в достаточно широком интервале давлений.

Проведенные исследования по влиянию давления на акустические характеристики монокристаллов галогенидов щелочных металлов позволили дополнить предложенную выше (в первом разделе) классификацию кристаллов с решеткой типа NaCl. Для галогенидов лития в случае распространения упругих волн в неограниченном анизотропном

кристалле соотношения между продольными и поперечными упругими волнами в направлениях [100], [110] и [111] имеют вид:  $v_{q[100]} < v_{q[110]} < v_{q[111]}$ ,  $v_{q[100]} > v_{q[110]} > v_{q[111]}$  при  $0 \leq p < p_i$  и  $v_{q[100]} > v_{q[110]} > v_{q[111]}$ ,  $v_{q[100]} < v_{q[110]} < v_{q[111]}$  при  $p > p_i$ . Для галогенидов натрия, калия и рубидия в области  $0 \leq p < p_i$  имеют место соотношения:  $v_{q[100]} > v_{q[110]} > v_{q[111]}$ ,  $v_{q[100]} < v_{q[110]} < v_{q[111]}$ . Для скоростей нормальных волн продольного и крутильного типов возможны следующие соотношения:  $v_{q[100]}^n < v_{q[110]}^n < v_{q[111]}^n$ ,  $v_{q[100]}^n > v_{q[110]}^n > v_{q[111]}^n$  (для галогенидов лития при  $p < p_i$ ) и  $v_{q[100]}^n > v_{q[110]}^n > v_{q[111]}^n$ ,  $v_{q[100]}^n < v_{q[110]}^n < v_{q[111]}^n$  (для галогенидов лития при  $p > p_i$  и галогенидов натрия, калия и рубидия при  $p < p_n$ ).

### Основные выводы

1. Модель решетки типа NaCl с поляризуемыми ионами качественно правильно описывает зависимости упругих и акустических характеристик кристаллов от давления всестороннего сжатия.

2. Для неограниченного подвергнутого всестороннему сжатию кристалла с решеткой типа NaCl в зависимости от фактора упругой анизотропии  $A$  имеют место следующие соотношения между модулями Юнга  $E$  и сдвига  $G$  в разных кристаллографических направлениях: при  $A > 1$   $E_{100} < E_{110} < E_{111}$  и  $G_{100} > G_{110} > G_{111}$ ; при  $A < 1$   $E_{100} > E_{110} > E_{111}$  и  $G_{100} < G_{110} < G_{111}$ ; и соотношения между скоростями продольных и поперечных упругих волн: при  $A > 1$   $v_{q[100]} (v_{q[110]}) < v_{q[110]} (v_{q[111]}) < v_{q[111]} (v_{q[100]})$ ; при  $A < 1$   $v_{q[100]} (v_{q[110]}) > v_{q[110]} (v_{q[111]}) > v_{q[111]} (v_{q[100]})$ .

3. На основании вычислений фазовых и групповых скоростей упругих волн в произвольном кристаллографическом направлении нагруженных кристаллов с решеткой типа NaCl было установлено:

а) наилучшее согласие с экспериментом наблюдается для фазовых и групповых скоростей упругих волн, вычисленных в экспоненциальной аппроксимации короткодействующих сил;

б) с ростом деформации всестороннего сжатия величины фазовых и групповых скоростей квазипродольной волны возрастают во всех направлениях;

в) для квазипоперечной волны наблюдается увеличение фазовой скорости в одних направлениях и уменьшение в других;

г) для галогенидов калия были установлены (теоретически и экспериментально) направления, в которых фазовая скорость квазипоперечной волны не меняется при всестороннем сжатии.

4. В пространственно ограниченных анизотропных кристаллических средах (стержнях) установлены следующие соотношения для скоростей нормальных волн продольного и крутильного типов:  $v_{\parallel 100}^n (v_{\parallel 111}^n) < v_{\parallel 110}^n (v_{\parallel 110}^n) < v_{\parallel 111}^n (v_{\parallel 100}^n)$  для галогенидов лития в области давлений  $0 \leq p < p_i$  и  $v_{\parallel 100}^n (v_{\parallel 111}^n) > v_{\parallel 110}^n (v_{\parallel 110}^n) > v_{\parallel 111}^n (v_{\parallel 100}^n)$  для галогенидов лития при  $p > p_i$  и галогенидов натрия, калия и рубидия в области давлений  $0 \leq p < p_n$ ; для галогенидов калия и рубидия могут существовать такие направления, в которых скорости нормальных волн практически не изменяются при сжатии в достаточно широком интервале давлений.

### Список литературы

1. Кучин В. А., Ульянов В. Л. Упругие и неупругие свойства кристаллов. М.: Энергоатомиздат, 1966. 136 с.
2. Борн М., Хуан Кунь. Динамическая теория кристаллических решеток. М.: Изд-во иностранной литературы, 1958. 488 с.
3. Лейбфрид Г., Людвиг В. Теория ангармонических эффектов в кристаллах. М.: Изд-во иностранной литературы, 1963. 280 с.
4. Химическая связь в кристаллах и их физические свойства. В 2-х т.т. / Под ред. Сироты Н. Н., Толпыго К. Б. Минск: Наука и техника, 1976. Т. 1. 272 с. Т. 2. 280 с.
5. Базаров И. П., Геворкян Э. В., Котенок В. В. Статистическая теория полиморфных превращений. М.: Изд-во МГУ, 1978. 118 с.
6. Блистанов А. А., Бондаренко В. С., Чкалова В. В. и др. Акустические кристаллы: Справочник. М.: Наука, 1982. 632 с.
7. Францевич И. Н., Воронов Ф. Ф., Бакута С. А. Упругие постоянные и модули упругости металлов и неметаллов: Справочник. Киев: Наукова думка, 1982. 286 с.
8. Воронов Ф. Ф., Чернышева Е. В., Гончарова Е. А. Упругие свойства монокристаллов NaCl при давлениях до 9 ГПа и температуре 283 К // Физика твердого тела. 1979. Т. 21. № 1. С. 100—105.

9. *Morris C. E., Jamilson J. C., Yarger F. L.* Ultrasonic measurements of elevated pressure 9 GPa to determine Passon's ratio and other elastic moduli of NaCl and NaF // *J. Appl. Phys.* 1976. V. 47. № 9. P. 3979—3986.
10. *Тонков Е. Ю.* Фазовые диаграммы соединений при высоком давлении: Справочник. В 2-х т.т. М.: Металлургия, 1988. Т. 1. 464 с. Т. 2. 357 с.

# АКУСТИЧЕСКИЕ И УПРУГИЕ СВОЙСТВА АЗОТ- И КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ДИЭЛЕКТРИКОВ С КОМПЛЕКСНЫМИ ИОНАМИ

В. Л. Ульянов, В. Н. Беломестных

В сфере науки большое внимание уделяется развитию исследований по физике кристаллических диэлектриков. Конструкционные диэлектрические материалы в технологических процессах и в условиях эксплуатации подвергаются механическим нагрузкам. Это обстоятельство и определяет актуальность исследований физических, в том числе акустических и упругих, свойств многокомпонентных диэлектриков при различных внешних воздействиях. Данные по упругим и акустическим характеристикам служат для прогнозирования деформационного поведения диэлектриков в процессе их эксплуатации в реальных изделиях в полях механических напряжений различной интенсивности.

В настоящее время наиболее исследованными являются упругие свойства таких ионных кристаллов с решетками типа NaCl и CsCl, как галогениды щелочных металлов (или щелочно-галогидные кристаллы — ЩГК) в области температур от 4.2 К до температуры их плавления  $T_{пл}$  [1—3]. Вместе с тем практически неизвестными (за исключением отдельных соединений) оставались акустические и упругие свойства большой группы твердых ионных кристаллических диэлектриков, имеющих более сложный состав и строение кристаллической решетки по сравнению с ЩГК. В эту группу диэлектриков входят азот- и кислородсодержащие соединения щелочных (Li, Na; K, Rb, Cs), щелочно-земельных (Ca, Sr, Ba), тяжелых (Ag, Cu, Ti, Pb) металлов: азиды (анион  $N_3^-$ ), нитриты ( $NO_2^-$ ), нитраты ( $NO_3^-$ ), галогенаты (хлораты  $ClO_3^-$ , броматы  $BrO_3^-$ , йодаты  $IO_3^-$ ) и пергалогенаты (перхлораты  $ClO_4^-$ , периодаты  $IO_4^-$ ). Эти соединения облада-

ют повышенной чувствительностью к теплу, радиационному воздействию и проявляют такие свойства, как пьезоэлектрические (например, кристаллы  $\text{LiIO}_3$ ,  $\text{KBrO}_3$ ,  $\text{NaClO}_3$ ), сегнетоэлектрические ( $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ). От соответствующих галогенидов щелочных, щелочно-земельных металлов их отличает наличие комплексных ионов, низкие температуры плавления, существование структурных фазовых переходов.

Цель работы состояла в экспериментальном исследовании акустических и упругих характеристик перечисленных выше азот- и кислородсодержащих неорганических диэлектриков с помощью методов физической акустики (импульсного эхо-метода и резонансного метода составного вибратора [1—4]).

### **Методика измерения скоростей упругих волн и модулей упругости. Характеристика кристаллов**

Теоретические основы резонансного метода составного вибратора разработаны В. А. Соловьевым и И. Г. Михайловым [3, 4]. Механические колебания в вибраторе, состоящем из двух элементов (пьезокварцевого преобразователя и образца), возбуждаются путем подавания на расположенные на боковых гранях преобразователя электроды переменного электрического напряжения от задающего генератора. При этом собственная частота образца  $f_0$  находится из соотношения:  $f_0 = f_B + m_1/m_0(f_B - f_{KB})$ , где  $f_B$  и  $f_{KB}$  — соответственно собственные частоты колебаний двухсоставного вибратора в целом и кварцевого преобразователя;  $m_1$  и  $m_0$  — массы преобразователя и образца. Скорости распространения ультразвуковых упругих волн (продольных  $v_l$  и крутильных  $v_t$ ) в образце в виде стержня из данного кристалла находятся из  $v_l = 2l_0(f_0)_l/n$ ,  $v_t = 2l_0(f_0)_t/n$ , а модули Юнга  $E$  и сдвига  $G$  — из  $E = \rho \cdot v_l^2$ ,  $G = \rho \cdot v_t^2$ , где  $\rho$  — плотность кристалла,  $l_0$  — длина образца;  $n$  — номер гармоники; индекс "l" указывает на использование преобразователей для возбуждения продольных колебаний (с собственными частотами 100—114 кГц), а индекс "t" — преобразователей для

возбуждения крутильных колебаний (с собственными частотами 70—75 кГц). Относительные погрешности измерений скоростей упругих волн не превышают 0.1 %, а модулей упругости — 0.5 %. Импульсный эхо-метод основан на измерении (в области 2—5 МГц) времени прохождения импульса в образце длиной  $l_0$ . По времени и длине образца определяется скорость прохождения упругой волны в образце и вычисляются его упругие характеристики. Подробно экспериментальные установки, конструкции измерительных ячеек и методики (последовательность) измерений акустических и упругих характеристик кристаллов описаны в [3, 5].

Структура большинства неорганических азидов, нитритов, нитратов, хлоратов, броматов, йодатов, перхлоратов и периодатов при комнатной температуре ( $T = 295$  К) изучена сравнительно подробно [6—7]. Основным отличительным структурным признаком азидов является построение их анионной подрешетки из линейных (или почти линейных по форме групп  $N_3$  со средним расстоянием между соседними атомами азота  $\sim 0.117$  нм. Исследованные нами азиды в структурном плане могут быть поделены на два типа в зависимости от валентности катионов или в зависимости от молекулярной упаковки. Азиды одновалентных металлов состоят из сферических катионов и центрально-симметричных линейных анионов и характеризуются в основном ионной связью, за исключением  $AgN_3$ ,  $TlN_3$ ,  $CuN_3$ , химические связи в которых частично ковалентны. В соединениях двухвалентных металлов азидные ионы либо незначительно нелинейны (отклонение от линейности  $\sim 3^\circ$ ), либо несимметричны (короткие и длинные связи по расстояниям металл-азот или азот-азот могут отличаться на  $1/3$ ), либо и то, и другое вместе. Азиды легких металлов Li и Na имеют искаженный тип структуры NaCl, азиды K, Rb, Cs, Tl — искаженный тип структуры  $CaCl_2$ . Катионы и анионы в азиде образуют слоистую структуру, при этом азидные группы упакованы так, что их оси либо перпендикулярны ( $NaN_3-I$ ) или почти перпендикулярны (отклонение  $\sim 7^\circ$  —

для  $\text{LiN}_3$ ,  $\text{NaN}_3$ -II), либо параллельны слоям ( $\text{KN}_3$ ,  $\text{RbN}_3$ -II,  $\text{CsN}_3$ -II,  $\text{TlN}_3$ -II). Кристаллическая структура других неорганических азидов является промежуточной между типами структур  $\text{NaN}_3$  и  $\text{KN}_3$ .

Анионная подрешетка других соединений с трехатомными ионами — нитратов, образована нелинейными V-образными группами  $\text{NO}_2$ . Межатомное расстояние N-O весьма мало (0.1236 нм), валентный угол  $\sim 115^\circ$ , форма тупоугольная [6]. Ромбическая решетка  $\text{NaNO}_2$  полярна, моноклинная решетка  $\text{KNO}_2$  допускает шесть ориентаций  $\text{NO}_2^-$  и может быть получена в результате деформации решетки нитрита натрия. Форма четырехатомного иона нитрата  $\text{NO}_3^-$  точно известна: небольшой атом азота располагается в центре образованного атомами кислорода треугольника, в одной с ними плоскости. Расстояние N-O в нитрате натрия составляет 0.1218 нм. Ромбоэдрический нитрат лития изоморфен с  $\text{NaNO}_3$ . Нитрат натрия имеет ромбоэдрическую решетку структурного типа кальцита  $\text{CaCO}_3$ , ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{NO}_3^-$  совместно можно рассматривать как решетку типа каменной соли, в которой ион натрия окружен шестью ближайшими соседними ионами  $\text{O}^{2-}$ . Решетка нитрата калия  $\text{KNO}_3$  псевдогексагональная, ромбическая типа арагонита. В ней ион  $\text{K}^+$  окружен девятью соседними  $\text{O}^{2-}$ . Аналогичные решетки имеют нитраты рубидия, цезия и таллия. Нитраты Ca, Sr и Ba изоструктурны с решеткой типа  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ . Их кубические решетки относятся к структурному типу, подобному типу флюорита ( $\text{CaF}_2$ ).

В галогенатах (хлоратах, броматах, йодатах) центральный атом галогена выступает из плоскости кислородных ионов, и анионы имеют форму плоского зонтика или уплощенной тригональной пирамиды. Расстояние галоген-кислород сравнительно мало, что указывает на ковалентный характер связи. В хлорат-ионе расстояние Cl-O составляет 0.148 нм, расстояние O-O равно 0.239 нм. В кубическом хлорате натрия ион  $\text{Na}^+$  имеет шесть соседних  $\text{O}^{2-}$ , в моно-

клинном же  $\text{KClO}_3$  больший по размеру ион  $\text{K}^+$  окружен девятью соседними ионами  $\text{O}^{2-}$ . Кристалл  $\text{NaBrO}_3$  изоморфен с  $\text{NaClO}_3$ , а  $\text{LiBrO}_3$  изоморфен с  $\text{NaIO}_3$ . Броматы крупных щелочных металлов и одновалентного  $\text{Tl}^+$  имеют ромбоэдрическую ячейку, размеры которой весьма близки к размерам некоторых соединений типа перовскита, например,  $\text{BaTiO}_3$ . Однако имеется принципиальная разница между этими соединениями и истинными соединениями типа перовскита, так как ионы  $\text{BrO}^-$  в броматах не связаны друг с другом. Решетка же типа перовскита основана на непрерывном бесконечном каркасе из октаэдров. В центре элементарной ячейки решетки  $\text{KBrO}_3$  можно различить ион  $\text{BrO}_3^-$ . Расстояние  $\text{Br}-\text{O}$  равно 0.168 нм, расстояние  $\text{O}-\text{O}$  составляет 0.273 нм. Расстояние  $\text{Br}$  в  $\text{KBrO}_3$  от кислорода других ионов  $\text{BrO}_3^-$  немного больше (0.322 и 0.327 нм). Ион  $\text{K}^+$  имеет девять соседних ионов  $\text{O}^{2-}$ , но расстояние трех из них от иона  $\text{K}^+$  значительно больше других расстояний. Кристаллы  $\text{TlBrO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{BrO}_3$ ,  $\text{RbClO}_3$ ,  $\text{TlIO}_3$  изоморфны с  $\text{KBrO}_3$ , а  $\text{AgBrO}_3$  имеет одинаковую с  $\text{AgClO}_3$  структуру. Точно также тригональный зонтичный ион характерен и для йодатов с четко разрешенной структурой. Кристалл  $\text{LiIO}_3$  имеет гексагональную решетку. В ромбической решетке йодата натрия найдены ясно выраженные зонтичные ионы  $\text{IO}_3^-$ , в которых расстояние  $\text{I}-\text{O}$  равно 0.182 нм. Хотя элементарная ячейка этого йодата геометрически подобна ячейке членов семейства перовскита, в ней несомненно присутствуют дискретные ионы  $\text{IO}_3^-$ , а непрерывной бесконечной пространственной сетки-каркаса из октаэдров в ней нет. Йодаты больших по размеру ионов щелочных металлов и аммония ( $\text{KIO}_3$ ,  $\text{RbIO}_3$ ,  $\text{CsIO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{IO}_3$ ) включены в семейство перовскита. Их псевдокубическая ячейка в действительности является моноклинной. Все они пьезоэлектрики и обладают сильным двупреломлением.

Весьма интересна структура перхлоратов. Перхлораты щелочных металлов, а также аммония, серебра и таллия

образуют модификации двух видов симметрии: при обычной температуре они имеют ромбическую симметрию, а при более высокой температуре становятся кубическими. Ион  $\text{ClO}_4^-$  при комнатной температуре имеет тетраэдрическую форму, но с повышением температуры он начинает вращаться, и в результате этого симметрия изменяется. Кристалл  $\text{NaClO}_4$  имеет структурный тип ангидрита ( $\text{CaSO}_4$ ), а кристаллы  $\text{KClO}_4$ ,  $\text{RbClO}_4$ ,  $\text{CsClO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ ,  $\text{TlClO}_4$  — бариита ( $\text{BaSO}_4$ ). В кубической модификации катионы и вращающиеся  $\text{ClO}_4^-$ -ионы чередуются в решетке типа каменной соли. Ион  $\text{IO}_4^-$  в перйодатах имеет уже форму не правильного тетраэдра, а бисфероида. Для перйодатов щелочных металлов и серебра характерны тетрагональные решетки.

Из неорганических азидов промышленностью выпускается только технический азид натрия. Этот дважды перекристаллизованный препарат был использован для синтеза всех других азидов, в том числе и  $\text{KN}_3$ , в лабораторных условиях из карбонатов, гидроксидов или нитратов соответствующих металлов. Оптически прозрачные, хорошо ограненные монокристаллы  $\text{KN}_3$  выращивали медленным охлаждением водного раствора этой соли от температуры 318 К. Азид калия имеет тетрагональную решетку и его упругоанізотропные свойства описываются шестью независимыми компонентами тензора модулей упругости. Для определения всех модулей упругости  $c_{ik}$  измерены скорости распространения ультразвуковых волн  $v_l$  и  $v_t$  в направлениях  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$ ,  $\langle 001 \rangle$ ,  $\langle 101 \rangle$  монокристаллов азида калия импульсным методом.

Монокристаллы хлората и бромата натрия выращивали из водных растворов этих химически чистых солей при комнатной температуре. Изоморфные кубические монокристаллы  $\text{NaClO}_3$  и  $\text{NaBrO}_3$  имеют структуру, представляющую собой искаженный тип  $\text{NaCl}$ , где позиции галоидного иона занимают полиатомные группы  $\text{ClO}_3^-$  и  $\text{BrO}_3^-$ . Образцы, ориентированные в направлениях  $\langle 100 \rangle$  и  $\langle 110 \rangle$ , выреза-

лись из выращенных монокристаллов и имели вид прямоугольных параллелепипедов квадратного сечения размером  $\sim 3 \times 3$  мм. Три независимые константы упругости  $c_{11}$ ,  $c_{12}$  и  $c_{44}$  определялись с помощью резонансного метода составного вибратора. Значения плотностей образцов  $\rho$  при комнатной температуре измерялись гидростатическим взвешиванием. Общее количество примесей кальция, магния, алюминия, железа, меди, которое контролировалось по методу полуколичественного спектрального анализа, в выращенных кристаллах было менее  $10^{-2}$  мол. %.

### **Экспериментальные результаты и их обсуждение**

В связи с трудностями выращивания качественных монокристаллов большинства многокомпонентных диэлектриков из соответствующих растворов, а также невозможностью получения как моно-, так и поликристаллов из расплавов этих солей, возникла проблема выбора наиболее приемлемого способа подготовки образцов для акустических исследований. В результате анализа возможных способов мы остановились на керамической технологии производства поликристаллов диэлектриков — прессовании образцов из порошкообразных препаратов в вакууме с подогревом. Систематических исследований акустических и упругих свойств подобным образом изготовленных поликристаллов ионных диэлектриков ранее не проводилось. Поэтому необходимо было отработать методику измерения, оценить и проверить известные взаимосвязи на модельных материалах. В качестве таковых мы выбрали галогениды щелочных металлов, их твердые растворы и механические смеси на их основе.

На основании акустических экспериментов с монокристаллами галогенидов щелочных металлов и их твердых растворов, с одной стороны, поликристаллов этих же соединений, их твердых растворов и механических смесей, изготовленных по керамической технологии, с другой стороны, доказана возможность получения объективных численных значений акустических и упругих свойств диэлектриков в

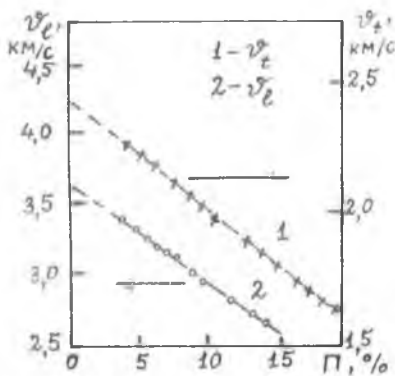


Рис. Зависимость скоростей распространения продольных  $v_l$  и крутильных  $v_t$  ультразвуковых упругих волн от пористости  $\Pi$  образцов из азида калия  $\text{KN}_3$ .

(плотность  $\rho = 2060 \text{ кг/м}^3$ ), хлората  $\text{NaClO}_3$  ( $\rho = 2490 \text{ кг/м}^3$ ) и бромата  $\text{NaBrO}_3$  ( $\rho = 3340 \text{ кг/м}^3$ ) натрия. Полученные результаты показывают, что для данных кристаллов не выполняется соотношение Коши ( $c_{12} = c_{44}$  или  $c_{12} = c_{66}$ ) и, следовательно, силы взаимодействия ионов в них нецентральные. Для хлората и бромата натрия  $c_{44} < c_{12}$  — сопротивление сдвигу меньше, чем сопротивление изменению объема, а в азиде калия — наоборот.

виде прессованных из порошкообразных препаратов образцов. При этом скорости продольных  $v_l$  и крутильных (или сдвиговых)  $v_t$  упругих волн изменяются с пористостью образцов ( $\Pi \leq 20\%$ ) линейно. В качестве примера на рисунке приведены типичные изменения  $v_l$  и  $v_t$  в образцах  $\text{KN}_3$  различной пористости. Аналогичные зависимости наблюдались для всех исследованных кристаллических диэлектриков.

В табл. 1 приведены экспериментальные значения модулей упругости  $c_{ik}$  монокристаллов азида калия  $\text{KN}_3$

Таблица 1

Экспериментальные значения модулей упругости  $c_{ik}$  (в ГПа) монокристаллов азида калия, хлората и бромата натрия при  $T = 298 \text{ К}$

Кристалл	$c_{11}$	$c_{33}$	$c_{44}$	$c_{66}$	$c_{12}$	$c_{13}$
$\text{KN}_3$	50	33	25	13	6	22
$\text{NaClO}_3$	48.5	—	11.7	—	13.8	—
$\text{NaBrO}_3$	52.8	—	15.0	—	16.9	—

В табл. 2 приведены экспериментальные значения скоростей  $v_l$ ,  $v_t$  упругих волн, модулей Юнга  $E$ , сдвига  $G$  и вычисленных по ним модулей всестороннего сжатия  $K$  и коэффициентов Пуассона  $\nu$ . Из данных этой таблицы следует, что наличие в диэлектрике комплексных ионов ( $N_3$ ,  $NO_2$ ,  $NO_3$ ,  $ClO_3$ ,  $BrO_3$ ,  $IO_3$ ,  $ClO_4$ ,  $IO_4$ ) не изменяет общей закономерности изменения скорости упругих волн в зависимости от химического состава диэлектрика, установленной ранее для модельных (галогенидов щелочных металлов) [1—3] диэлектриков: скорости упругих волн уменьшаются в изотипных рядах соединений по мере увеличения размеров ионов. Например, в рядах  $LiN_3$ — $CsN_3$ ;  $LiNO_2$ — $CsNO_2$ ,  $LiNO_3$ — $CsNO_3$ ;  $LiClO_3$ — $CsClO_3$ ;  $LiBrO_3$ — $CsBrO_3$ ,  $LiIO_3$ — $CsIO_3$ ;  $LiClO_4$ — $CsClO_4$ ,  $LiIO_4$ — $CsIO_4$ ;  $MeXO_3$  ( $X = N, Cl, Br, I, Me = Li, Na, K, Rb, Cs, Ag, Tl$ ). В кислородсодержащих солях, как правило, присоединение атома кислорода (пары  $NO_2$ — $NO_3$ ,  $ClO_3$ — $ClO_4$ ,  $IO_3$ — $IO_4$ ) увеличивает скорость звука. В соединениях двухвалентных щелочно-земельных металлов ( $Ca, Sr, Ba$ ) указанные закономерности справедливы только для первых двух металлов: при переходе к соединениям бария скорости звука возрастают.

Таблица 2

Экспериментальные значения плотности кристалла  $\rho$  (в  $10^3$  кг/м<sup>3</sup>), скоростей продольных  $v_l$  и крутильных  $v_t$  (в км/с) упругих волн, модулей Юнга  $E$ , сдвига  $G$ , всестороннего сжатия  $K$  (в ГПа), коэффициента Пуассона  $\nu$  и вычисленные значения температуры Дебая  $\Theta_D$  (в К), параметра Грюнайзена  $\gamma$  и энергии решетки  $U_p$  (в кДж/моль) неорганических кристаллических диэлектриков для  $T = 295$  К

Кристалл	$\rho$	$v_l$	$v_t$	$K$	$E$	$G$	$\nu$	$\Theta_D$	$\gamma$	$U_p$
$LiN_3$	1.75	4.83	3.00	33	39	15	0.300	541	2.29	773
$NaN_3$	1.82	2.08	1.35	18	28	3	0.410	182	4.42	706
$KN_3$	2.06	3.66	2.43	26	32	12	0.294	317	2.23	641
$RbN_3$	2.84	2.99	1.89	24	28	11	0.311	237	2.40	615
$CsN_3$	3.20	2.40	1.65	18	23	9	0.328	193	2.16	591

Таблица 2 (продолжение)

Кристалл	$\rho$	$m$	$\nu_1$	K	E	G	$\nu$	$\Theta_D$	$\gamma$	$U_p$
TIN <sub>3</sub>	5.74	2.29	1.42	24	30	12	0.296	181	2.59	636
AgN <sub>3</sub>	5.03	2.18	1.36	34	25	9	0.381	196	2.37	677
CuN <sub>3</sub>	3.35	2.74	1.69	23	25	10	0.371	241	2.50	706
NH <sub>4</sub> N <sub>3</sub>	1.36	4.70	2.93	23	30	12	0.245	463	2.12	625
CaN <sub>6</sub>	2.30	3.93	2.43	31	36	14	0.310	346	2.39	2082
SrN <sub>6</sub>	2.74	3.34	1.97	26	32	11	0.315	254	2.29	1991
BaN <sub>6</sub>	3.12	4.07	2.52	42	49	19	0.305	328	2.34	1898
CdN <sub>6</sub>	5.15	2.27	1.25	29	27	8	0.374	200	2.92	2111
PbN <sub>6</sub>	4.91	2.13	1.29	27	21	8	0.366	177	3.26	1959
LiNO <sub>2</sub>	1.62	4.63	2.98	20	35	14	0.210	410	1.71	921
NaNO <sub>2</sub>	2.17	3.70	2.40	16	30	13	0.190	333	1.25	841
KNO <sub>2</sub>	1.92	3.23	2.04	17	20	8	0.298	257	1.76	757
RbNO <sub>2</sub>	3.44	2.67	1.69	16	25	10	0.251	231	1.47	723
CaNO <sub>2</sub>	3.80	2.29	1.45	15	20	8	0.274	230	1.62	692
TiNO <sub>2</sub>	5.45	1.90	1.16	22	20	7	0.349	145	2.15	710
AgNO <sub>2</sub>	4.60	2.09	1.25	30	20	7	0.388	174	2.52	774
NH <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>	1.69	4.80	3.05	25	39	16	0.239	505	1.46	729
LiNO <sub>3</sub>	2.39	4.93	3.09	46	58	23	0.289	482	1.69	834
NaNO <sub>3</sub>	2.26	4.10	2.58	26	38	15	0.257	368	1.54	747
KNO <sub>3</sub>	2.11	3.12	1.92	20	21	8	0.331	254	1.94	666
RbNO <sub>3</sub>	3.11	3.10	1.90	28	30	11	0.321	253	1.94	634
CsNO <sub>3</sub>	3.63	2.65	1.63	19	25	10	0.307	208	1.58	606
TiNO <sub>3</sub>	5.73	2.21	1.32	94	28	10	0.361	173	6.41	660
AgNO <sub>3</sub>	4.35	2.21	1.29	118	21	7	0.394	180	9.50	710
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	1.73	3.77	2.35	19	25	10	0.278	381	1.70	646
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2.76	3.85	2.41	34	41	16	0.296	360	1.75	1098
Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2.99	3.15	1.96	24	30	12	0.294	260	1.73	1041
Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3.24	3.47	2.16	33	39	15	0.298	289	1.79	984
Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4.53	2.53	1.53	37	29	11	0.369	215	2.30	1021
LiClO <sub>3</sub>	2.58	4.18	2.61	33	45	18	0.276	382	1.61	800
NaClO <sub>3</sub>	2.49	3.80	2.38	26	36	14	0.270	325	1.60	720
KClO <sub>3</sub>	2.32	3.28	2.05	19	25	10	0.284	262	1.65	644
RbClO <sub>3</sub>	3.19	2.81	1.74	20	25	10	0.292	222	1.72	614
CsClO <sub>3</sub>	3.58	2.43	1.51	17	21	8	0.293	184	1.73	588
AgClO <sub>3</sub>	4.43	1.99	1.18	35	18	6	0.418	165	2.82	685
LiBrO <sub>3</sub>	3.35	3.68	2.32	32	45	18	0.259	323	1.57	737

Таблица 2 (продолжение)

Кристалл	$\rho$	$v_l$	$v_t$	K	E	G	$\nu$	$\Theta_D$	$\gamma$	$U_p$
NaBrO <sub>3</sub>	3.34	3.49	2.19	29	41	16	0.266	294	1.58	668
KBrO <sub>3</sub>	3.27	2.86	1.78	21	27	10	0.291	230	1.69	602
RbBrO <sub>3</sub>	3.68	2.38	1.46	20	21	8	0.330	175	1.92	576
CsBrO <sub>3</sub>	4.65	2.07	1.27	18	20	8	0.320	159	1.87	553
LiIO <sub>3</sub>	4.50	3.09	1.94	26	43	17	0.278	269	1.42	672
NaIO <sub>3</sub>	4.40	2.94	1.85	28	38	15	0.271	249	1.62	614
KIO <sub>3</sub>	3.89	2.83	1.76	26	31	12	0.299	221	1.77	558
RbIO <sub>3</sub>	4.33	2.25	1.32	26	22	8	0.360	162	2.55	536
CsIO <sub>3</sub>	4.91	1.95	1.21	15	19	7	0.289	146	1.75	515
LiClO <sub>4</sub>	2.43	3.83	2.39	26	35	14	0.270	344	1.63	705
NaClO <sub>4</sub>	2.54	3.52	2.20	24	31	12	0.278	307	1.67	642
KClO <sub>4</sub>	2.52	3.25	2.02	22	27	10	0.296	270	1.77	581
RbClO <sub>4</sub>	3.04	2.71	1.71	20	22	9	0.312	222	1.79	557
CaClO <sub>4</sub>	3.32	2.42	1.50	16	20	8	0.301	186	1.75	535
TlClO <sub>4</sub>	4.89	2.21	1.34	23	24	9	0.330	170	2.44	576
AgClO <sub>4</sub>	4.12	1.88	1.12	24	15	5	0.401	158	2.61	614
LiIO <sub>4</sub>	3.40	3.47	2.17	31	41	16	0.280	284	1.66	606
NaIO <sub>4</sub>	3.87	3.08	1.90	31	37	14	0.307	241	1.79	558
KIO <sub>4</sub>	3.70	2.95	1.84	26	32	13	0.295	228	1.71	512
RbIO <sub>4</sub>	3.92	2.56	1.58	23	26	10	0.312	196	1.87	493
CsIO <sub>4</sub>	4.26	2.28	1.41	19	23	9	0.300	169	1.83	475
NH <sub>4</sub> IO <sub>4</sub>	3.05	3.46	2.16	27	37	14	0.275	319	1.63	500

Модули упругости исследованной группы веществ в целом подчиняются тем же закономерностям, что и скорости звука. Дополнительно можно отметить следующее. В подавляющем большинстве многокомпонентных диэлектриков модуль Юнга  $E$  больше модуля объемной упругости  $K$  ( $E > K$ ) и, следовательно, в них сопротивление продольной деформации превышает сопротивление всестороннему сжатию-растяжению. Лишь в 11 из 65 исследованных веществ, представляющих соли серебра и тяжелых металлов (Tl, Pb, Cd), ситуация выглядит наоборот. Именно для таких соединений наблюдаются повышенные значения коэффициента Пуассона ( $\nu \geq 0.35$ ).

## Оценка некоторых физико-химических характеристик многокомпонентных диэлектриков

Данные по модулям упругости исследованных соединений позволяют оценить их другие физико-химические характеристики (в частности, средний размер области отталкивания между ионами  $\bar{r}$ , температуру Дебая  $\Theta_D$ , параметр Грюнайзена, энергию решетки  $U_p$ ). Как показывают расчеты, в многокомпонентных диэлектриках в большинстве случаев значения  $\bar{r}$  составляют  $\sim 10\%$  от межионных расстояний, что типично для ионных кристаллов (для галогенидов щелочных металлов — типичных ионных диэлектриков —  $\bar{r} \sim 0.0345$  нм). По группам многокомпонентных диэлектриков значения  $\bar{r}$  оказались равными: 0.038 нм (азиды); 0.0512 нм (нитриты); 0.0303 нм (нитраты); 0.0356 нм (хлораты); 0.0312 нм (броматы); 0.0232 нм (йодаты); 0.0308 нм (перхлораты); 0.0191 нм (перйодаты). Следовательно, азиды и хлораты по размеру области отталкивания между ионами наиболее близки к значению этого параметра для ШГК.

Температура Дебая  $\Theta_D$  является важным параметром твердого тела. С использованием формулы для вычисления  $\Theta_D$  поликристаллов по данным их акустических и упругих характеристик, приведенной в [1], были найдены значения  $\Theta_D$  исследованных диэлектриков (табл. 2). Приведенные данные показывают, что  $\Theta_D$  закономерно уменьшается в ряду изотипных соединений, уменьшаясь в изоанионных кристаллах при возрастании отношения масс катиона и аниона  $M/m$  и увеличиваясь при этом для соединений с постоянным катионом (изокатионные ряды) и переменным анионом. Можно эти зависимости описать в виде интерполяционных соотношений  $\Theta_D = f(M/m)$ . В частности, для азидов щелочных металлов (при постоянном анионе  $N_3^-$ )  $\Theta_D = 480 - 244(M/m) + 82(M/m)^2 - 10(M/m)^3$  (в К).

Параметр Грюнайзена  $\gamma$  характеризует ангармонические свойства кристаллов. Оценка  $\gamma$  по акустическим данным (табл. 2) позволяет предсказать, что степень ангармонизма

колебаний ионов в решетках азидов, нитритов, хлоратов, броматов, йодатов, перхлоратов и периодатов одновалентных металлов существенно не отличается от таковой в решетках галогенидов щелочных металлов. Повышение ангармонизма в случае солей серебра и таллия является характерным признаком для этих соединений

Данные по энергии решетки  $U_p$ , приведенные в табл. 2, получены по уравнению Капустинского [8].

Полученные в работе экспериментальные данные по акустическим и упругим характеристикам многокомпонентных азот- и кислородсодержащих диэлектриков формируют современные представления о закономерностях влияния структуры диэлектриков на их упругие и акустические свойства.

### *Список литературы*

1. Ботаки А. А., Воробьев А. А., Ульянов В. Л. Радиационная физика ионных кристаллов. М.: Атомиздат, 1980. 208 с.
2. Блистанов А. А., Бондаренко В. С., Чкалова В. В. и др. Акустические кристаллы: Справочник. М.: Наука, 1982. 632 с.
3. Кучин В. А., Ульянов В. Л. Упругие и неупругие свойства кристаллов. М.: Энергоатомиздат, 1986. 136 с.
4. Никаноров С. П., Кардашев Б. К. Упругость и дислокационная неупругость кристаллов. М.: Наука, 1985. 250 с.
5. Ботаки А. А., Ульянов В. Л., Шарко А. В. Ультразвуковой контроль прочностных свойств конструкционных материалов. М.: Машиностроение, 1983. 80 с.
6. Бокий Г. Б. Кристаллохимия. М.: Наука, 1971. 400 с.
7. Energetic materials. Physics and chemistry of the inorganic azides. N.Y.—London: Plenum. Press, 1977. 503 p.
8. Воробьев А. А. Механические и тепловые свойства щелочно-галогидных монокристаллов. М.: Высшая школа, 1968. 270 с.

# РАЗМЫТИЕ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ СМЕШАННОГО ТИПА РАСПАДОМ МОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛЯ

А. А. Мокеев, Ан. А. Мокеев

Размытие сегнетоэлектрического фазового перехода — сглаживание пиков зависимостей диэлектрической восприимчивости, теплоемкости и скорости звука от температуры — вызывается не только случайными сдвигами параметров кристаллической решетки в поликристаллических зернах керамик, но и процессами распада молекулярного электрического поля Лоренца-Вейсса в монокристаллах, которые возникают при нагревании сегнетофазы еще до скачка поляризации при температуре фазового перехода. Восприимчивость и теплоемкость начинают уменьшаться, а скорость звука увеличиваться раньше, чем происходит фазовый переход. При высоком разрешении по температуре это явление наблюдается в дигидрофосфате калия и в триглицинсульфате [1] и в молибдате гадолиния [2].

## Введение

Сегнетоэлектрики смешанного типа, подобные  $\text{Cs}(\text{D}_2)_x(\text{H}_2)_{1-x}\text{PO}_4$ , при температуре, меньшей температуры фазового перехода  $T_t$ , имеют свойства типа смещения, а при большей температуре — свойства типа порядок-беспорядок [3]. Температурная зависимость их диэлектрической восприимчивости и теплоемкости, свойственная сегнетоэлектрикам первого типа, сменяется зависимостью, свойственной сегнетоэлектрикам второго типа, в которой обратная постоянная Кюри-Вейсса имеет большее значение в парафазе. Спонтанная поляризация сегнетоэлектрика вблизи температуры фазового перехода возникает в результате необратимо больших смещений ионов мягкой подрешетки — мягких ионов  $r_n = hs_n + x_n$  от нейтральных центров элементарных ячеек, имеющих векторы решетки  $n$ , или сдвигов  $x_n$  от положений равновесия  $hs_n$  в центрах гауссовских

потенциальных ям с координатами  $h$  глубиной  $U_0$ , являющихся полюсами псевдоспинов  $S_n = 1$ .

Возвращающие силы, действующие на эти ионы, обращаются в нуль, потенциальная энергия мягких ионов  $U_n(x_n)$  достигает пороговой постоянной  $U_0(r)$ , которая определяется средним расстоянием между атомами, когда температура  $T$  достигает температуры потери устойчивости  $T_0 = U_0/k_B$ , и средняя тепловая энергия ионов  $\bar{\epsilon} = k_B T_0 = U_0$  достигает того же порога, движение мягких ионов становится почти инфинитным в положениях почти безразличного равновесия с почти непрерывным спектром энергии. Здесь  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $d_n = e r_n$  — дипольный момент элементарной ячейки кристалла,  $q$  — заряд мягкого иона. Движение мягких ионов через потенциальные барьеры между потенциальными ямами локальной мягкой моды усредняет их энергию до  $\langle U_n \rangle = U_c = k_B T_c < U_0$  при температуре Кюри  $T_c < T_t < T_0$  и мягкие ионы оказываются в безразличном равновесии. Энергия мягкой подрешетки согласно теореме вириала в большей степени становится потенциальной, то есть скрытой, возникают дополнительные степени свободы, теплоемкость возрастает, пока энергия не превысит порог устойчивости. После этого мягкий ион движется в прямоугольной потенциальной яме усредненного стабилизирующего взаимодействия, в которой с ростом энергии спектральная плотность стационарных состояний уменьшается, так что теплоемкость тоже уменьшается с ростом температуры.

Случайное торможение мягких ионов в таком положении в одной из потенциальных ям — полюсов псевдоспина — создает местную поляризацию. Положительная обратная связь между поляризацией и молекулярным полем Лоренца-Вейсса с напряженностью  $E_\lambda = P/\gamma\epsilon_0$ , ( $\epsilon_0$  — диэлектрическая проницаемость вакуума,  $\gamma$  — фактор Лоренца), питаемая перегревом мягкой подрешетки, вызывает их лавинообразное нарастание (распад), пока взаимодействие с упругими подрешетками не стабилизирует поляризацию.

Возникшее поле Лоренца-Вейсса с напряженностью  $E_L$  деформирует потенциальные ямы локальной мягкой моды так, что сегнетоэлектрик типа порядок-беспорядок может превратиться в сегнетоэлектрик типа смещения после перехода в сегнетофазу

Если минимум энергии мягкого иона в поле Лоренца-Вейсса достигается не в изолированной точке, а в некоторой области, то восприимчивость полярной фазы вблизи перехода очень велика и временные флуктуации поляризации заторможены дефектами строения кристалла и превращаются в пространственные. Тогда лавинообразный распад поляризации и скачок восприимчивости тоже заторможены и сменяются постепенной парализацией сегнетофазы. Фазовый переход размывается. Количественно это выражается сдвигом температуры потери устойчивости при большой разности  $T_0 - T_c$  и медленным уменьшением эффективной жесткости мягкой подрешетки. При этом размывается и зависимость теплоемкости от температуры при фазовом переходе.

Становится очевидной неприменимость квазилинейных приближений к расчетам свойств сегнетоэлектрических фазовых переходов и необходимость разработки существенно нелинейных методов расчета их свойств.

### Локальная мягкая мода

Поляризация мягкой подрешетки возникает в результате коллективного косвенного взаимодействия числа  $g$  ионов, концентрация которых равна  $N$ , в каждом объеме корреляции  $V_c$ , радиус которого совпадает с радиусом экранирования  $D$ .

Эти  $g > 1$  взаимодействующих когерентно частиц образуют  $g(g-1) = g^2$  пар, так что энергия, приходящаяся на одну частицу с зарядом  $q$ , равна  $U_0$  при коэффициенте экранирования  $\sigma$ , диэлектрической проницаемости вакуума  $\epsilon_0$ , среднем расстоянии между заряженными частицами, включая электроны,  $r$ , их концентрации  $N$  и постоянной Больцмана  $k_B$ . В международной системе единиц

$$\sigma_e = 10^{-2}, q = 1.6 \cdot 10^{-19}, r = 5 \cdot 10^{-11}, N_e = 10^{30}, \\ \epsilon_0 = 10^{-11}, k_B = 1.4 \cdot 10^{-23}.$$

При температуре  $T = 300$  К радиус экранирования (корреляции движений) вблизи фазового перехода

$$D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \cdot k_B \cdot T}{\sigma_e^2 \cdot q^2 \cdot N_e}}, D = 1.281 \cdot 10^{-10}, g = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot D^3 \cdot N_e, g = 8.802$$

гораздо больше расстояния между частицами (включая электроны). Энергия коллективного взаимодействия этих  $g$  коррелированных ионов

$$U_c = q^2 \frac{g \cdot \sigma_e}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot r}, U_c \cdot 10^{19} = 3.586; \xi = k_B \cdot T, \xi \cdot 10^{19} = 0.042 \text{ эВ},$$

$$T_p = \frac{U_c}{k_B}, T_p = 2.562 \cdot 10^4, \sigma = 0.77 \cdot 10^{-2}$$

соответствует температуре плавления твердых тел.

Внутри кристалла силы взаимодействия уравниваются и создают только всестороннее сжатие, так что ионы мягкой подрешетки движутся в макроскопической потенциальной яме кристалла в первом приближении свободно. Их эффективная потенциальная энергия вблизи фазового перехода гораздо меньше энергии связи  $U_c$  кристалла

$$U_0 = \sigma^2 \cdot q^2 \cdot \frac{g}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot r}, U_0 \cdot 10^{19} = 0.021$$

меньше тепловой вблизи температуры потери устойчивости

$$T_0 = \frac{U_0}{k_B}, T_0 = 151.885.$$

Длина волны электрического поля, создаваемого зарядами мягких ионов массы  $m = 10^{-27}$ , пропорциональная скорости света  $c = 3 \cdot 10^8$ ,

$$\lambda = \sqrt{\frac{m \cdot c^2}{k_B \cdot T}} \cdot D, \lambda = 1.875 \cdot 10^{-5},$$

гораздо больше радиуса экранирования, который имеет порядок постоянной решетки  $d$ , так что молекулярное поле

квазистатично и определяется теоремой Гаусса и условием Лоренца [4], равнозначным уравнению непрерывности, и скоростью установления поляризации, пропорциональной плазменной частоте  $\omega_p$

$$\omega_p = \sqrt{\frac{q^2 \cdot N_e}{\epsilon_0 \cdot m}}, \quad \omega_p = 1.6 \cdot 10^{15}.$$

В этом уравнении плотность электрического тока  $j$  определяется удалениями  $x'$  и запаздываниями  $t'$ ,  $\xi = x - x'$ ,  $\tau = t - t'$  всех ионов и напряженностью молекулярного электрического поля  $E(\xi, \tau)$ , созданной в запаздывающие моменты времени  $t'$ , зарядами, располагавшимися в удаленных точках  $x'$ . Это поле не разрушает систему и, следовательно, слабо в сравнении с силами, удерживающими строение системы.

$$j(x, t) = \int_{-\infty}^t \int \int f(\xi, \tau, E(\xi, \tau)) dS dx' dt' \quad (1)$$

Здесь функция причинности  $f$  представляется первыми слагаемыми разложения в ряд по малым отношениям пространственного удаления  $\xi$  к длине волны молекулярного поля  $\lambda$  и времени запаздывания  $\tau$  к скорости релаксации, происходящей с плазменной частотой  $\omega_p$

$$\frac{\xi}{\lambda} \ll 1, \quad \frac{\tau}{\omega_p^{-1}} \ll 1, \quad \frac{E}{U_0/r} \ll 1.$$

Взаимодействия с более удаленными элементами системы, сильнее запаздывающие, оказывают более слабое влияние на ток в точке наблюдения.

$$f(\xi, \tau, E) = f(0) + \left( \frac{df}{d\xi} \cdot \frac{d\xi}{dE} + \frac{df}{d\tau} \cdot \frac{d\tau}{dE} \right) \cdot E + \dots, \quad f(0) = 0.$$

Поэтому плотность тока приближенно равна сумме плотности тока поляризации

$$j_p = \iiint_{-\infty}^t \varepsilon_0 \cdot \chi_p \cdot E dx' dS dt' = \frac{dP}{dt} \quad (2)$$

с локально равновесной плотностью заряда  $\rho_0$ , связанной с напряженностью через восприимчивость  $\chi_p$ , и тока проводимости

$$j_c = \iiint_{-\infty}^t \varepsilon_0 \cdot \chi_\tau \cdot E dt' dS dx', \quad (3)$$

определяемого обобщенной восприимчивостью

$$\chi_\tau = \left( \frac{df}{d\tau} \cdot \frac{d\tau}{dE} \cdot \frac{1}{\varepsilon_0} \right)_{E=0} = \frac{d}{d\tau} \cdot \left( f \cdot \frac{d\tau}{dE} \right)_{E=0}$$

Один и тот же заряд  $dq = x P_c dV$  создает поляризацию  $P_c$  относительно координат  $x$  и поляризацию  $P'_c$  относительно  $x'$

$$P_c = \frac{dq}{dV} \cdot x = \frac{P'_c \cdot dV}{x'} \cdot \frac{x}{dV} = \frac{x}{x'} \cdot P'_c, \quad P'_c = P_c \cdot \frac{x'}{x},$$

так что

$$\frac{d}{d\tau} \cdot \left( f \cdot \frac{d\tau}{dE} \right)_{E=0} = \frac{\varepsilon_0 \cdot \chi}{x} \cdot \frac{dx'}{d\tau}$$

плотность тока проводимости

$$j_c = \iiint_{-\infty}^t P_c \cdot \frac{x'}{x} dt' dS dx' = - \frac{\varepsilon_0}{x} \cdot \iiint_{-\infty}^t \chi \cdot \frac{dx'}{d\tau} \cdot \left( \frac{\phi(x-x')}{dx} \right) dt' dS dx'$$

$$j_c = \frac{\varepsilon_0}{x} \cdot \frac{d}{dx} \cdot (v \cdot \phi) = - \frac{\varepsilon_0}{x} \cdot v \cdot \frac{d\phi}{dx} = \rho_e \cdot v \quad (4)$$

Плотность тока проводимости экранирующих зарядов

$$\rho_e = - \frac{\varepsilon_0}{x} \cdot \frac{d\phi}{dx} \quad (5)$$

выражается через средний потенциал коллективного экранированного самосогласованного поля  $\phi$ .

Плотность локально равновесного распределения связанных поляризационных зарядов  $\rho_0$ , определяющих ток поляризации, задается плотностью вероятности  $W(x)$  их положений с локальным нормировочным коэффициентом  $N_0(x)$ .

$$\rho_0 = q \cdot N_0(x) \cdot W(x) \quad (6)$$

При энергиях, меньших порога потери устойчивости средняя потенциальная энергия меньше средней кинетической, пока не превзойден порог устойчивости  $U_0$ , локально равновесное распределение плотности вероятности положений мягких ионов вблизи фазового перехода, когда их средняя потенциальная энергия почти равна нулю (точнее — постоянной), мягкая подрешетка подвижна почти как холодная плазма, является решением стационарного бесстолкновительного кинетического уравнения [4], которое в квазистатическом состоянии удовлетворяется любой функцией координат, в том числе проинтегрированным по импульсам распределением Максвелла

$$W(x) = \int p \cdot C(x) \cdot \exp\left(-\frac{p^2}{2 \cdot m \cdot k_B \cdot T} - \frac{q \cdot \phi}{k_B \cdot T}\right) dV_p = N_0(x) \cdot \exp\left(-\frac{q \cdot \phi}{k_B \cdot T}\right).$$

Вблизи фазового перехода это распределение представляется первым слагаемым его разложения в степенной ряд. Подстановка этого представления в стационарное кинетическое уравнение показывает, что оно само также является решением. Поэтому

$$\rho(x) = \frac{q \cdot N_0(x) \cdot q \cdot \phi(x)}{k_B T}, \quad \phi(x) = \frac{U_0}{q}. \quad (7)$$

Симметрия объема корреляции  $V_c$  приводит к зависимости локального нормировочного коэффициента от квадрата смещения от положения равновесия

$$N_0(x) = N_0(z), \quad z = \frac{x^2}{D^2}.$$

Если  $z = 0$ , то  $N_0(0) = 0$ ;

если  $0 < z < 1$ , то  $N_0(z) = N_0(0) + \left(\frac{d}{dz} N_0\right) \cdot z + \dots = N \cdot z$ ;

если  $z > 1$ , то объем  $V_c$  нейтрализуется экранирующим током,  $N_0 = 0$ . В промежуточных электризованных состояниях  $x = 0, 10^{-11} \dots 3 \cdot D$ , в нулевом приближении метода последовательных приближений плотность заряда в объеме корреляции  $V_c$  равна

$$\rho(x) = \frac{-4 \cdot \varepsilon_0 \cdot x^2}{D^4} \cdot \phi(x). \quad (8)$$

Теорема Гаусса при этой плотности заряда  $\rho = \rho_0 + \rho_e$  приводится к виду уравнения Пуассона с экранирующим квазистатическим зарядом

$$\frac{d^2}{dx^2} \phi(x) - \frac{1}{x} \cdot \left(\frac{d}{dx} \phi(x)\right) = \frac{4 \cdot x^4}{D^4} \cdot \phi(x). \quad (9)$$

Его решение подстановкой  $z = x^2/D^2$  дает потенциальную энергию локальной моды колебаний мягкой подрешетки

$$\frac{d^2}{dz^2} \phi(z) - \phi(z) = 0. \quad (10)$$

Свойства симметрии кристаллов типа перовскитов, выраженные в виде граничных условий, приводят к выражению для потенциальной энергии мягкой подрешетки в виде наложения пар потенциальных ям, сдвинутых от нейтральных центров элементарных ячеек на  $h$  к полюсам псевдоспинов  $s_n$  (рис. 1)

$$h = 3 \cdot D, \quad x = 0, 10^{-11} \dots 25 \cdot D, \quad D_1 = \sqrt{2} \cdot D.$$

$$U_1(x) = \frac{U_0}{2} \cdot \left[ 1 - \exp\left(-\frac{(x-h)^2}{D^2}\right) \right],$$

$$U_2(x) = \frac{U_0}{2} \cdot \left[ 1 - \exp\left(-\frac{(x-4 \cdot h)^2}{D^2}\right) \right],$$

$$U(x) = U_1(x) + U_2(x),$$

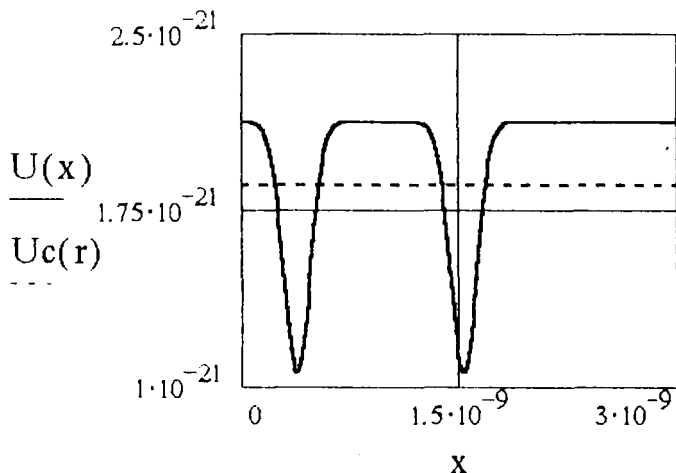


Рис. 1. Потенциальная энергия мягкого иона.

$$U_c = \frac{1}{2 \cdot D_1} \int_0^{2 \cdot D_1} U(x) dx,$$

$$U_c \cdot 10^{19} = 0.019,$$

$$U_{01} = \frac{U_0}{2},$$

$$U_c(r) = U_c.$$

При энергиях, близких пороговой,  $\epsilon = k_B T$ , устойчивость мягкой подрешетки обеспечивается взаимодействием с другими — упругими — подрешетками, энергия которого равна

$$D_2 = 8 \cdot 10^{-11}, \quad h = 3 \cdot D, \quad D_1 = D,$$

$$r = 0, 10^{-11} \dots 25 \cdot D, \quad N_n = 25,$$

$$U_h(x) = \sum_{n=1}^{N_n} U_{01} \left[ - \exp \left( - \frac{(x - 1.2 \cdot h - n \cdot D_2)^2}{D_1^2} \right) \right],$$

где  $D_1$  приближенно равна постоянной решетки  $d$ . Энергия мягкой подрешетки (рис. 2) в стабилизирующем поле взаимодействия с жесткими

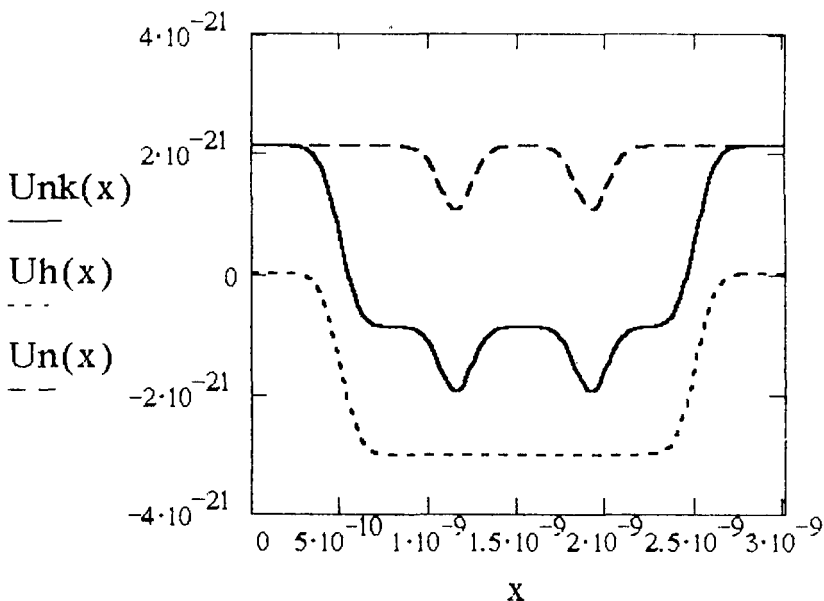


Рис. 2. Потенциальная энергия мягкого иона в поле стабилизирующих взаимодействий.

$$U_{n1}(x) = \frac{U_0}{2} \left[ 1 - \exp \left\{ - \frac{(x - 3 \cdot h)^2}{D^2} \right\} \right],$$

$$U_{n2}(x) = \frac{U_0}{2} \left[ 1 - \exp \left\{ - \frac{(x - 5 \cdot h)^2}{D^2} \right\} \right],$$

$$U_n(x) = U_{n1}(x) + U_{n2}(x),$$

$$U_{nk}(x) = U_n(x) + U_h(x).$$

представляет собой последовательность почти прямоугольных потенциальных ям элементарных ячеек, модулированных парами потенциальных ям локальных мод, сдвинутых симметрично на  $h$  от центров ячеек.

Поляризация сегнетоэлектрика  $P = \sum d_n$  создает молекулярное поле Лоренца-Вейсса с напряженностью  $E_\lambda = P / \gamma \epsilon_0$ , включаемое функцией Хевисайда  $\Phi(P)$ , в котором мягкая подрешетка приобретает энергию

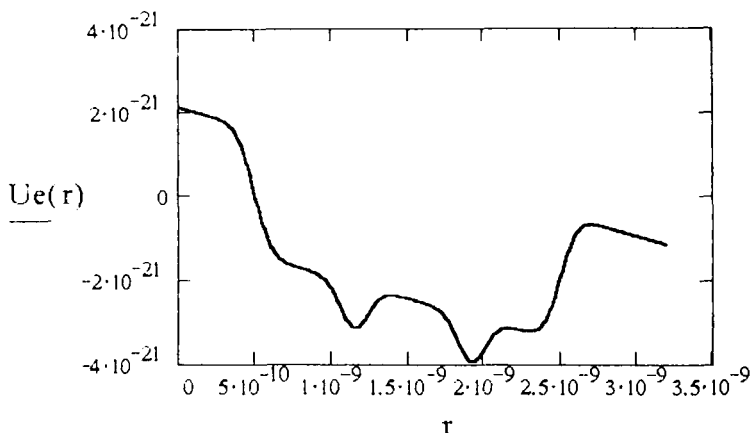


Рис. 3. Потенциальная энергия мягкого иона в поле Лоренца.

$$U_{\lambda} = -P \cdot E_{\lambda} = - \sum_{n=1}^N f \cdot X_n \cdot X_n' \quad (12)$$

В нем энергия отдельного мягкого иона оценивается, если выбраны параметр поля Лоренца  $f$  и амплитуда смещения мягкого иона  $r_0$ . Энергия мягкого иона в сегнетофазе есть сумма энергий стабилизированной мягкой локальной моды и энергии в поле Лоренца и представляет собой почти прямоугольную потенциальную яму с модулированным дном, углубленную полем Лоренца на одном краю, рис. 3.

$$f = 0.001, \quad r_0 = 8 \cdot D, \quad r = 0, 10^{-11} \dots 25 \cdot D.$$

$$U_{\lambda 1}(r) = -f \cdot r_0 \cdot r, \quad U_e(r) = U_{\lambda 1}(r) + U_{nk}(r)$$

Внешнее электрическое поле напряженности  $E$  сообщает мягкой подрешетке энергию, равную сумме энергии упорядочения псевдоспинов (жестких частей ячеечных диполей) и энергии упругой деформации в этом поле.

$$U_E = U_E^s + U_E^{\delta}, \quad (13)$$

$$U_E^s = -q \cdot h \cdot \left( \sum_{n=1}^N E \cdot d_n \right), \quad U_E^\delta = -q \cdot E \cdot \left( \sum_{n=1}^N s_n \cdot x_n \right).$$

Упругое взаимодействие между мягкими ионами с парными жесткостями  $C_{nn'}$  дает вклад в энергию мягкой подрешетки

$$U_{nn'} = \frac{1}{2} \sum_{n=1}^N \sum_{n'=1}^N C_{nn'} \cdot (X_n - X_{n'})^2 = U_{nn'}^s + U_{nn'}^\delta + U_{nn'}^{s\delta}. \quad (14)$$

Случайное нарушение симметрии распределения мягких ионов по полюсам псевдоспинов перемещением в одну из пары потенциальных ям локальной мягкой моды создает в элементарной ячейке дипольный момент  $d_n = q r_n = q(hs_n + x_n)$ , колеблющийся около положения равновесия в центре ямы, сдвинутого на  $h$  от нейтрального центра элементарной ячейки, так что эта энергия складывается из энергии взаимодействия псевдоспинов

$$U_{nn'}^s = \frac{1}{2} \sum_{n=1}^N \sum_{n'=1}^N C_{nn'} \cdot (s_n - s_{n'})^2 \cdot q^2 \cdot h^2, \quad (15)$$

$$U_{nn'}^\delta = q^2 \cdot h^2 \cdot s^2 \cdot N \cdot E_0 - 2 \cdot q^2 \cdot h^2 \cdot s \cdot E_0 \cdot \sum_{n=1}^N s_n, \quad (16)$$

энергии колебаний мягкой подрешетки [5]

$$U_{nn'}^\delta = \frac{1}{2} \sum_{n=1}^N \sum_{n'=1}^N C_{nn'} \cdot (X_n - X_{n'})^2 \cdot q^2 \cdot h^2, \quad (17)$$

в приближении взаимодействия только ближайших соседей равная

$$\Delta X = (X(n+d) - X(n))^2 + (X(n-d) - X(n))^2, \\ U_{nn'}^\delta = \frac{1}{4} \sum_{n=1}^N C_{nn'} \cdot q^2 \cdot h^2 \cdot \Delta X \quad (18)$$

энергии взаимодействия между спин-системой и колебательной системой

$$U_{nn'}^s = 2 \cdot \sum_{n=1}^N \sum_{n'=1}^N C_{nn'} \cdot (s_n - s_{n'}) \cdot q^2 \cdot h^2 (X_n - X_{n'})^2,$$

которая в приближении среднего поля обращается в нуль [8].

Гамильтониан мягкой подрешетки есть сумма всех этих энергий и кинетической энергии мягких ионов

$$H_k(p_n) = \sum_{n=1}^N \frac{(p_n)^2}{2 \cdot m}, \quad (19)$$

$$H = H_k + H_e + H_s. \quad (20)$$

В нем выделяется главная часть — энергия системы эффективных осцилляторов мягкой подрешетки в поле Лоренца-Вейсса и внешнем электрическом поле.

$$U_e(r) = U_n(r) + U_{nc}(r) + U_\lambda + U_{nn'} + U_E.$$

### Мягкая подрешетка

Сильно экранированное молекулярное электрическое поле создает узкие потенциальные ямы локальной моды мягких ионов и широкую яму стабилизирующего взаимодействия,  $D < D_1$ . Если смещение  $x_n$  мягких ионов от полюсов псевдоспинов — положений равновесия — сравнивается с шириной потенциальной ямы стабилизации  $D_1$ , их средняя потенциальная энергия становится почти постоянной до края ямы стабилизации — скрытой, поскольку не дает вклада в энергию тепловых столкновений. Стабилизирующее взаимодействие включается функцией релаксации  $\Phi(r - D_1)$

$$D = 10^{-10}, \quad m = 10^{-27}, \quad h = 3 \cdot D,$$

$$U_0 = 0.021 \cdot 10^{-19}, \quad D_1 = \sqrt{2} \cdot D,$$

$$r = 0, 10^{-11} \dots 30 \cdot D, \quad x = 0..30 \cdot D,$$

$$U_{01} = 2 \cdot U_0, \quad U_{01} \cdot 10^{19} = 0.042, \quad k_B = 1.4 \cdot 10^{-23},$$

$$T_0 = \frac{U_0}{k_B}, T_0 = 150, T = 0.1 T_0, q = 1.6 \cdot 10^{-19},$$

$$s = 1, N = 10^{26}, \epsilon_0 = 10^{-11}, \gamma = 3, X_0 = h + D,$$

тепловая энергия  $\xi = k_B T$  становится больше усредненной по ширине  $D_1$  ямы стабилизации энергии локальной мягкой моды

$$U_1(r) = U_0 \left[ 1 - \exp\left(-\frac{(r-h)^2}{D^2}\right) \right], \quad (21)$$

$$U_c = \frac{1}{2h} \int_0^{2h} U_1(r) dr, \quad U_c \cdot 10^{19} = 0.015.$$

Движение мягких ионов в яме стабилизации со средними кинетической энергией  $\xi = \xi - U_c = mv^2/2$ , отсчитанной от их средней потенциальной энергии  $U_c$ , соответствующей температуре Кюри  $T_c = U_c/k_B$ , и скоростью  $v^2 = 2(\xi - U_c)/m$  между столкновениями со стенками ямы стабилизации шириной  $D_1$  является свободными колебаниями с собственной частотой эффективного линейного осциллятора  $\nu_c = \omega_c/2\pi$ , упругостью  $b$

$$\nu_c = \frac{v}{4 \cdot D_1}, \quad \omega_c^2 = 4 \cdot \pi^2 \cdot \nu_c^2 = \frac{4 \cdot \pi^2 \cdot 2 \cdot (\xi - U_0)}{16 \cdot m \cdot D_1^2} = \frac{b}{m},$$

$$\beta = \frac{\pi^2 \cdot k_B}{2 \cdot D_1^2}, \quad \beta = 0.003, \quad \xi(T) = k_B \cdot T,$$

$$b(T) = \frac{\beta}{k_B} \cdot (\xi(T) - U_c) \cdot \Phi(\xi(T) - U_c). \quad (22)$$

Упругость стабилизирующего взаимодействия определяется амплитудой сдвига, то есть энергией  $\xi(T)$  мягкого иона в потенциальной яме стабилизации

$$T_c = \frac{U_c}{k_B}, \quad T_c = 105.69, \quad T_0 = \frac{U_0}{k_B}, \quad T_0 = 150.$$

Если энергия  $\xi < U_c$ , движение мягких ионов есть колебания в потенциальной яме, например, соответствующей

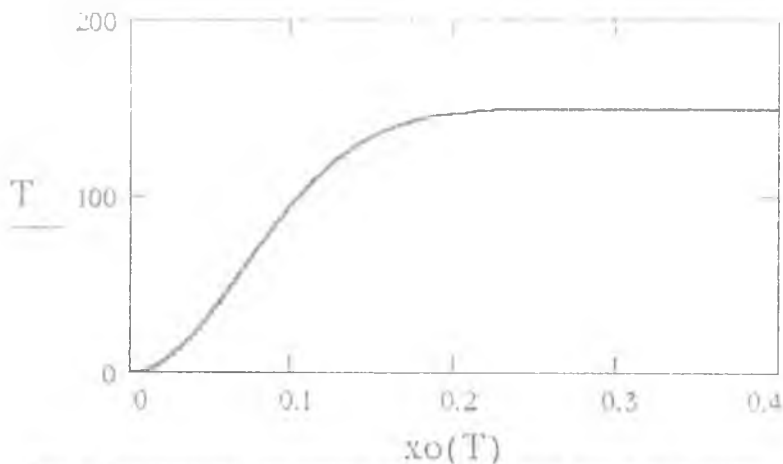


Рис. 4. Зависимость амплитуды смещений мягких ионов от энергии.

полюсу псевдоспина  $s_n = +1$ , с амплитудой  $x_{0n}$ , определяемой уравнением точек поворота

$$\xi - U(x) = 0, \quad x_{0n}(T) = D \cdot \sqrt{\ln \left( \frac{U_0}{U_0 - \xi(T)} \right)}, \quad (23)$$

$$x_{0k}(T) = D^2 \ln \frac{T_0}{T_0 - T} \cdot 10^{18}, \quad x_0(T) = \sqrt{x_{0k}(T)}.$$

Мягкий ион подобен эффективному линейному осциллятору с упругостью, уменьшающейся с ростом смещения

$$a(x) = \frac{2 \cdot U_0}{D^2} \cdot \exp \left( -\frac{x^2}{D^2} \right) \quad (24)$$

Ее зависимость от смещений  $x_n$  от центра потенциальной ямы приближенно заменяется зависимостью от среднего или связанного с ним амплитудного смещения за период колебаний.

$$T = 0, 1 \dots T_0 - 1,$$

$$\xi(T_1) = k_B \cdot T,$$

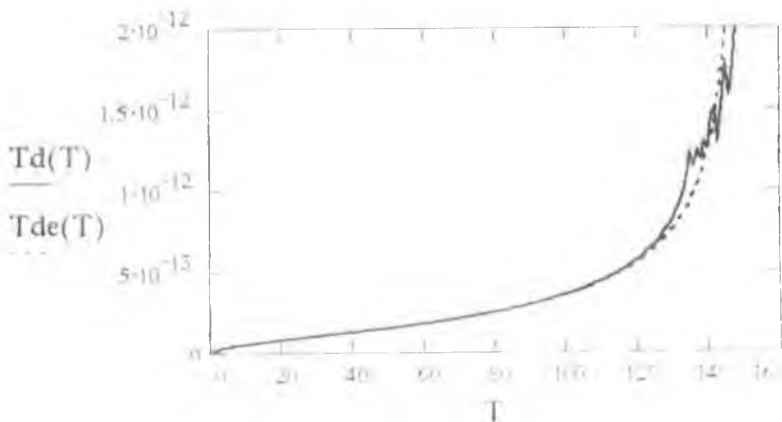


Рис. 5. Зависимость периода колебаний мягкой моды от энергии.

$$T_d(T) = 4 \int_0^{x_{0n}(T)} \frac{1}{\sqrt{\frac{2}{m} (U_1(r) - \epsilon(T))}} dr. \quad (25)$$

При энергиях, близких к порогу устойчивости  $\epsilon - U_0 < 0$  в упорядоченной фазе вблизи фазового перехода разложение подинтегрального выражения в степенной ряд, почленное его интегрирование и последующее суммирование

$$\begin{aligned} T_{de} &= 4 \sqrt{\frac{m}{2 \cdot U_0}} \int_0^{x_{0n}} \left( 1 + \frac{x^2}{2 \cdot D^2} + \frac{1}{2} \frac{x^4}{4 D^2} + \dots \right) dx = \\ &= 4 \sqrt{\frac{m}{2 \cdot U_0}} \cdot x_{0n} \left( 1 + \frac{x_{0n}^2}{2 D^2} + \dots \right), \quad D_e = D \cdot \sqrt{2} \end{aligned}$$

дает для периода колебаний приближенное выражение, которое мало отличается от действительного во всем диапазоне смещений, а не только при малых, что подтверждается хорошим совпадением результатов численных расчетов по приближенной формуле  $T_{de}(T)$  и точной интегральной  $T_d(T)$ , приведенных на рис. 5.

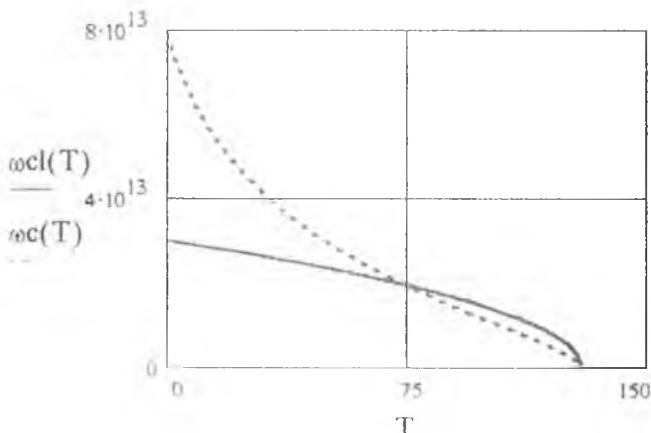


Рис. 6. Зависимость частоты мягкой моды от температуры.

Собственная частота локальной моды мягкой подрешетки в упорядоченной фазе равна

$$T = 0..T_0 - 1, \quad \xi(T) = k_B(T + 10), \quad \alpha_1 = \frac{\pi^2 \cdot k_B}{2 \cdot D^2},$$

$$\alpha(T) = \frac{\alpha_1}{\ln\left(\frac{U_0}{U_0 - \xi(T + 10)}\right)},$$

$$\omega_{cl}(T) = \sqrt{\frac{\alpha_1}{k_B m} (U_0 - \xi(T + 10)) \cdot \Phi(U_0 - \xi(T + 10))},$$

$$\omega_c(T) = \sqrt{\frac{\alpha_1}{k_B m} \frac{(U_0 - \xi(T + 10)) \cdot \Phi(U_0 - \xi(T + 10))}{\ln\left(\frac{U_0}{U_0 - \xi(T + 10)}\right)}}. \quad (27)$$

Сравнение результатов численного моделирования по точной формуле, учитывающей логарифмическую поправку к упругости мягкой подрешетки,  $\omega_l(T)$ , и не учитывающей ее  $\omega_c(T)$  указывает на правомерность применения последней, начиная с температур, значительно меньших температуры Кюри.

При энергиях, близких к порогу устойчивости  $U_0$ ,  $\delta - U_0 \sim 0$ , и в области применимости сделанного приближения вблизи энергии потери устойчивости это логарифмическое выражение почти постоянно по сравнению с  $U_0 - \delta$ , так что приближенно жесткость эффективного осциллятора определяется линейным по энергии выражением

$$\begin{aligned} T &= 0, 1 \dots T_0 - 1, \quad m = 10^{-27}, \\ a(T) &= \omega_c(T)^2 \cdot \Phi(U_0 - \delta(T)) \cdot m, \\ a_1(T) &= \omega_{c1}(T)^2 \Phi(U_0 - \delta(T)) m, \\ a_{c1}(T) &= \frac{\alpha_1}{k_B} \cdot (U_0 - \delta(T)) \Phi(U_0 - \delta(T)) m, \end{aligned} \quad (28)$$

которое совпадает с выражением градиента от потенциальной энергии

$$a_k(T) = \frac{\alpha_1}{k_B} \frac{(U_0 - \delta(T)) \Phi(U_0 - \delta(T))}{\ln\left(\frac{U_0}{U_0 - \delta(T)}\right)}$$

и почти линейно уменьшается при приближении энергии к порогу устойчивости.

Однако энергия мягкого иона отличается от энергии эффективного линейного осциллятора на величину скрытой энергии  $W_n$

$$W_n = \delta - \frac{1}{2} \cdot a(x_{0n}) \cdot x_{0n}^2 = \frac{p_{0n}^2}{2m}, \quad (29)$$

которая в среднем согласно теореме вириала за период колебаний представляет собой потенциальную энергию и не дает вклада в энергию теплового движения мягких ионов. Скрытая энергия определяется амплитудой импульса мягкого иона  $p_{0n}$ .

Энергия изолированной мягкой подрешетки равна

$$H = H_{nk} + H_e + W + H_{nn} + H_s + H_\lambda + H_E \quad (30)$$

сумме кинетических энергий мягких ионов, энергии системы эффективных осцилляторов, их скрытой энергии, энергии колебаний мягкой подрешетки, энергии системы псев-

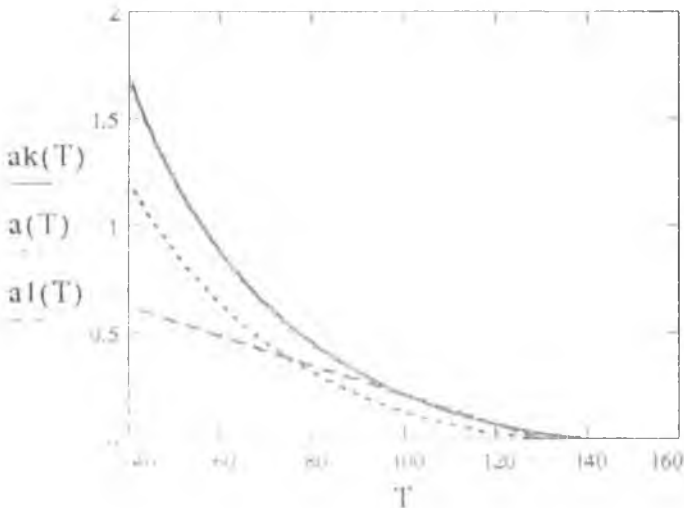


Рис. 7. Зависимость упругости мягкой моды от энергии.

доспинов, энергии мягкой подрешетки в поле Лоренца-Вейсса и во внешнем электрическом поле.

### Поляризация и теплоемкость смешанных сегнетоэлектриков

Электрические и термодинамические свойства сегнетоэлектриков определяются статистической суммой  $Z$  его мягкой подрешетки [7], вычисляемой в фазовом пространстве, в котором координатами являются смещения мягких ионов  $g$ , их импульсы  $p_n$ , и компоненты псевдоспинов  $s_n$ .

$$Z = \sum_{s_n=-1}^1 \int \prod_n \int \prod_n \exp\left(-\frac{H}{k_B \cdot T}\right) dV_n dp_n. \quad (31)$$

Переход в нем к интегрированию по энергии  $\mathcal{E}_n$  приводит к выделению произведения числа микросостояний с энер-

гией  $\Omega(\xi_n) = \exp(N\xi_n k/k_B T)$  и множителя, содержащего кинетическую и скрытую энергии, зависящие от амплитуды импульсов мягких ионов.

$$\Omega(\xi_n) \exp\left(-\frac{H_k + W}{k_B \cdot T}\right) = C \delta(\epsilon - \epsilon(X_0)),$$

имеющее свойства  $\delta$ -функции Дирака относительно средней энергии мягкого иона, соответствующей средней амплитуде его колебаний  $X_0 \langle \xi(\langle x_{on} \rangle) \rangle$ , выражается через температуру потери устойчивости  $T_0 = U_0/k_B$  и среднюю тепловую энергию  $\langle \xi \rangle = k_B T$ . Поэтому

$$Z = \sum_{s_n=-1}^1 \int \left[ C \delta(\epsilon - \epsilon(X_0)) \int \prod_n \exp\left(-\frac{H_c}{k_B \cdot T}\right) \right] dV_n$$

$$Z = \sum_{s_n=-1}^1 Z_e(s_n, x_0) \exp\left(-\frac{H_s(s_n)}{k_B T}\right), \quad (32)$$

$$\langle Z_e(s_n) \rangle = Z_e Z_s$$

статистическая сумма есть среднее от статистической суммы системы эффективных осцилляторов  $Z_e(s_n)$  по псевдоспиновой переменной  $s_n$ . В силу теоремы о близости канонического распределения к микроканоническому [6] она распадается на произведение статистической суммы псевдоспиновой системы и статистической суммы системы эффективных осцилляторов со средним псевдоспином  $s$ .

$$Z_s = \sum_{n=1}^N \exp\left(\frac{H_s(s_n)}{k_B \cdot T}\right) Z_e = \int \prod_n \exp\left(-\frac{H_e(r, s)}{k_B \cdot T}\right) dV_n,$$

в которой псевдоспин заменен его средним значением  $s$  и амплитуда — средней амплитудой  $X_0$ . Тогда в гамильтониане упругость локальной мягкой моды заменяется на среднюю упругость, соответствующую средней амплитуде.

Эта замена приводит к зависимости жесткости и собственной частоты колебаний мягкой подрешетки от температуры в сегнето- и парафазах.

Упругость стабилизирующей системы аналогично определяется температурой Кюри  $T_c = U_c/k_B$ , соответствующей средней потенциальной энергии, усредненной по ширине потенциальной ямы стабилизирующего взаимодействия  $2h$ .

Взаимодействие ионов мягкой подрешетки превращает ее в пространственную решетку, в которой смещение ионов от равновесия является суперпозицией плоских волн [6].

$$\begin{aligned} X_k(t) &= X(k) \cdot \exp(i \omega_k \cdot t), \\ X_n &= \sum_n X_k(t) \exp(-i \cdot k \cdot n), \end{aligned} \quad (33)$$

с волновыми векторами  $k$ , частотами  $\omega_k$ , которые при  $k = 0$  являются когерентными смещениями всех ионов подрешетки. Энергия этого взаимодействия

$$U_{nn'} = 2 N C \cdot \sum_k X(k) \cdot X(-k) \cdot \sin^2\left(\frac{k \cdot d}{2}\right) \quad (34)$$

в длинноволновом приближении  $kd \ll 1$ , где  $d$  — постоянная решетки,  $C$  — упругость связи ближайших ионов, равна

$$U_{nn'} = \frac{N \cdot C}{2} \cdot \left( \sum_k k^2 \cdot d^2 X(k) \cdot X(-k) \right) \quad (35)$$

Энергия стабилизации мягкой подрешетки разлагается по плоским волнам и складывается с таким же представлением энергии системы осцилляторов

$$U_e = \sum_k \left[ \left( \frac{N}{2} \cdot (a + b) \cdot X(k) \cdot X(-k) - 2 \cdot a \cdot h \cdot x_0 \cdot s \right) + h^2 \cdot a^2 \cdot s^2 \right] \quad (36)$$

и ее энергия в поле Лоренца-Вейсса с напряженностью  $E_\lambda$

$$E = 10^4, \quad c = 10^5, \quad d = 10^{-10}, \quad X(k) = 10^{-10},$$

$$E_\lambda = q \cdot s \cdot N \frac{X_0}{\gamma \cdot \epsilon_0}, \quad E_\lambda = 2.133 \cdot 10^8,$$

$$T_1 = T_0 + \frac{T_0 - T_c}{20}$$

$$U_c = -f' s^2 x_0'' - s^2 f' \sum_k X(k) X(-k), \quad (37)$$

$$\Gamma(T) = s^{2q} \frac{N \cdot \Phi(T - T_1)}{\gamma \varepsilon_0},$$

$$T_{x0}(E) = T_0 + \frac{q^2 E}{2 \cdot \alpha_1 \cdot h}$$

В гамильтониане системы осцилляторов выделяется гамильтониан упорядочения

$$H_0 = \frac{N}{2} ((a + b - f) x_0'' - 2q h \cdot s \cdot x_0 - 2 \cdot a \cdot q \cdot s \cdot x_0 \cdot E) + h^2 a^2 s) \quad (39)$$

и флуктуационный гамильтониан

$$H_f = \sum_k (a + b - f + c d^2 k^2) \cdot X(k) \cdot X(-k) \quad (40)$$

В статистической сумме  $Z = Z_0 Z_f Z_s$  выделяется сумма упорядочения смещений мягких ионов  $Z_0$ , флуктуационная сумма  $Z_f$ , псевдоспиновая сумма  $Z_s$ . В свободной энергии  $\Psi$  выделяется энергия упорядочения смещений  $\Psi_0$ , энергия флуктуаций  $\Psi_f$  и энергия псевдоспиновой системы  $\Psi_s$ .

$$\begin{aligned} \Psi_e(T) &= ((a(T) + b(T) - f(T)) X_0'' - 2 h s \cdot a(T) - 2 q s X_0 E, \\ \Psi_0 &= N ((Y_e(T)) + a s^2 h^2). \end{aligned} \quad (41)$$

Флуктуационная свободная энергия содержит слагаемое, пропорциональное квадрату когерентного смещения  $X_0$  с коэффициентом  $\varphi$

$$a_x(T, E) = \alpha(T) (T_{x0}(E) - T \cdot \Phi(T_1 - T)),$$

$$U_k(k) = (a_x(T, E) + c \cdot d^2 k^2) X(k) \cdot X(-k),$$

$$\varphi = \frac{1}{2} b' \cdot \int_0^{D_1} \prod_k X(k) X(-k) \exp\left(-\frac{N}{2 \cdot k_B \cdot T} \sum_k U_k(k)\right) dV_k,$$

$$\Psi_{f0} = \varphi \cdot X_0'', \Psi_f = \Psi_{f0} + \Psi_{ff}, \varphi(T) = 0.01$$

слагаемое  $\Psi_{f0}$ , выражающее влияние флуктуаций поляризации на упорядочение смещений ионов мягкой подрешетки, которое переносится в свободную энергию этого упорядочения

$$\begin{aligned}\Psi_{0e}(T) &= (a(T) + b(T) + \varphi(T) - f(T)) \cdot X_0^2 + a(T) \cdot s^2 \cdot h^2, \\ \Psi_0(T) &= N \cdot (\Psi_{0e}(T) - (2 \cdot h \cdot s \cdot a(T) \cdot X_0 - 2 \cdot q \cdot s \cdot X_0 \cdot E))\end{aligned}$$

При  $a = a + b + \varphi - f < 0$ , то есть в сегнетофазе в сильном поле Лоренца-Вейсса флуктуационный интеграл становится большим, но не бесконечным.

### Диэлектрическая восприимчивость сегнетоэлектрика

Поляризация сегнетоэлектрика  $P = \sum d_n$ , равная сумме дипольных моментов элементарных ячеек его мягкой подрешетки, возникает под действием эффективного молекулярного поля, являющегося наложением внешнего поля и поля Лоренца-Вейсса

$$P = \frac{1}{Z} \cdot \sum_{s_n} \int \prod_n d_n \cdot \exp\left(-\frac{H}{k_B \cdot T}\right) d(X_n)^3 \cdot d(P_n)^3, \quad (42)$$

$$P = q \cdot s \cdot N \cdot X_0, \quad X_0(T) = h + D$$

определяется средним смещением мягких ионов

$$X_0 = \frac{1}{Z_0} \cdot \int \left[ \prod_n \frac{d_n}{q} \cdot \exp\left(-\frac{H_e(s, X_0)}{k_B \cdot T}\right) \right] dX_n^3 \quad (43)$$

и средним псевдоспином

$$s = \frac{1}{Z_s} \cdot \sum_n s_n \cdot \exp\left(-\frac{H_s(s_n, X_0)}{k_B \cdot T}\right), \quad (44)$$

которые с другой стороны являются решениями системы уравнений равновесия

$$\frac{d\Psi}{dX_0} = 0, \quad \frac{d\Psi}{ds} = 0, \quad (45)$$

$$X_0(E, T) = \frac{a(T) \operatorname{ss}(E) h + q \operatorname{ss}(E) E}{a(T) + b(T) + \varphi(T) - f(T) \operatorname{ss}(E)},$$

$$\operatorname{ss}(E, T) = \operatorname{tg} h \left[ \frac{N}{k_B T} (q \cdot h \cdot \operatorname{ss}(E) E + q \operatorname{ss}(E) X_0 \cdot E_z) \right],$$

$$E_z(E, T) = E + f \operatorname{ss}(E, T)^2$$

Если  $qshEz \ll k_B T$  и  $E \ll E_\lambda$ , то  $\operatorname{ss}(E, T) = 1$ ,  $\beta = 0.003$ , то уравнения этой системы оказываются независимыми и средний псевдоспин определяется выражением [5]

$$T_k(T) = \frac{q \cdot h \cdot E_\lambda}{k_B}, \quad s(T) = \left[ 3 \left( \frac{T_k(T) - T_0(T)}{T_k} \right) \right]^{1/2} \quad (46)$$

и при заданных выше условиях мало отличается от единицы. Здесь  $T_k$  — есть температура упорядочения псевдоспинов.

$$T = 0, 1.. 200, \quad \xi(T) = k_B T, \quad T_0 = \frac{U_0}{k_B}, \quad T_0 = 150,$$

$$\operatorname{ss}(T, E) = 1, \quad T_c = \frac{U_c}{k_B}, \quad T_c = 105.69,$$

$$x_{0n}(T) = D \cdot \sqrt{\ln \left( \frac{U_0}{U_0 - \xi(T)} \right)},$$

$$X_0(T) = x_{0n}(T), \quad \alpha_1 = \pi^2 \cdot \frac{k_B}{2 D^2} \cdot 5, \quad \alpha_1 = 0.035,$$

$$E = 10^4, \quad \alpha(T) = \frac{\alpha_1}{\ln \left( \frac{T_0}{T_0 - T - 0.1} \right)},$$

$$\beta = \frac{\pi^2 \cdot k_B}{2 D_1^2} \cdot 5, \quad \beta = 0.017,$$

$$E_\lambda(T) = q \operatorname{ss}(E, T) N \frac{X_0(T)}{\gamma \cdot \epsilon_0} \quad (47)$$

Температура упорядочения псевдоспинов [2] в сегнетоэлектриках смешанного типа, таких как молибдат гадолиния, меньше температуры потери устойчивости смещений  $T_0$ ,

$$T_k = T_0 - \frac{T_0 - T_c}{1.2}, \quad T_{c1} = T_c + \frac{T_1 - T_c}{2}. \quad (48)$$

так что температура фазового перехода

$$T_1 = T_0 - \frac{T_0 - T_c}{5}$$

оказывается между температурой потери устойчивости и температурой упорядочения псевдоспинов, а поле Лоренца столь сильное

$$\phi\phi = 0.8, \quad \phi = 1,$$

$$f(T, E) = ss(T, E)^2 \frac{q^2 \cdot N \cdot \Phi(T_1 - T)}{\gamma \cdot \epsilon_0} \phi, \quad (49)$$

что вместе со стабилизирующим взаимодействием создает новую потенциальную яму, смещенную более чем на  $h$  к краю ямы стабилизации.

Флуктуации поляризации вблизи фазового перехода становятся макроскопически велики и замораживаются, тем самым превращаются в пространственные неоднородности поляризации и затормаживают фазовый переход, что количественно выражается увеличением эффективной температуры потери устойчивости

$$\varphi(T) = f(T, E) \phi\phi, \quad \alpha_1 = 0.035, \\ \beta = 0.017, \quad \beta_s = 2 \cdot \beta.$$

Внешнее электрическое поле напряженности  $E$  складывается с полем Лоренца  $E_\lambda$ , тоже задерживает переход, увеличивая температуру потери устойчивости до  $T_{x0}$ .

$$f_x(T, E) = f(T, E) + \frac{q \cdot E}{2 \cdot h},$$

$$T_{x0}(E) = T_0 + \frac{q^2 \cdot E}{2 \cdot \alpha_1 \cdot h}.$$

При фазовом переходе энергия мягких ионов оказывается меньшей, чем средняя по яме стабилизации энергия локальной мягкой моды  $U_c$ , и ее упругость выключается процессом релаксации (функцией Хевисайда  $\Phi(T_1 - T)$ ) вместе с

полем Лоренца-Вейсса и флуктуациями поляризации при температуре фазового перехода  $T_t$ .

$$a_1 = \alpha_1 \cdot (T_0 - T) \Phi(T_t - T),$$

$$a(T) = \alpha(T) (T_0 - T) \cdot \Phi(T_t - T).$$

Внешнее электрическое поле напряженности  $E$  увеличивает эффективную температуру потери устойчивости, а с ней и жесткость мягкой подрешетки

$$a_x(T, E) = \alpha(T) \cdot (T_{x0}(T) - T) \Phi(T_t - T).$$

Однако сегнетофаза начинает приобретать свойства парафазы (парализуется) при нагревании до температур, больших температуры Кюри  $T_c < T_0$ ,  $T_t$  но меньших температур перехода и потери устойчивости, так что рост термических коэффициентов смещений мягких ионов

$$b(T) = \beta \cdot (T - T_c) \Phi(T - T_c),$$

$$b_1(T) = \beta \cdot (T - T_c) \Phi(T - T_c),$$

$$b_2(T) = 1 \cdot \beta \cdot (T - T_{c1}) \cdot \Phi(T - T_{c1}) \Phi(T_t - T).$$

приводит к увеличению температуры потери устойчивости или уменьшению постоянной Кюри-Вейсса  $S_{kw}$ , то есть к замедлению спада упругости  $urg(T)$  мягкой подрешетки по мере нагревания.

При температуре фазового перехода поле Лоренца и спонтанная поляризация лавинообразно распадаются, упругость мягкой подрешетки выключается функцией релаксации  $\Phi(T_t - T)$ , а термический коэффициент разупорядочения псевдоспинов

$$b_s(T) = \beta_s \cdot (T - T_k) \cdot \Phi(T - T_t)$$

включается. Самопроизвольная поляризация

$$P(T, E) = \frac{q^2 a_x(T, E) \cdot h N}{a_x(T, E) + b(T) + \varphi(T) - f(T, E) ss(E, T)^2}, \quad (50)$$

$$P(T, E) = q ss(T, E) \cdot N \cdot X_{0n}(E, T)$$

пропорциональная когерентным смещениям мягких ионов,

$$X_{01}(E, T) = \frac{a_1(T) ss(E, T) \cdot h + q ss(E, T) E}{a_1(T) + b_1(T) + b_s(T) + \varphi(T) - f(T, E) ss(E, T)}, \quad (51)$$

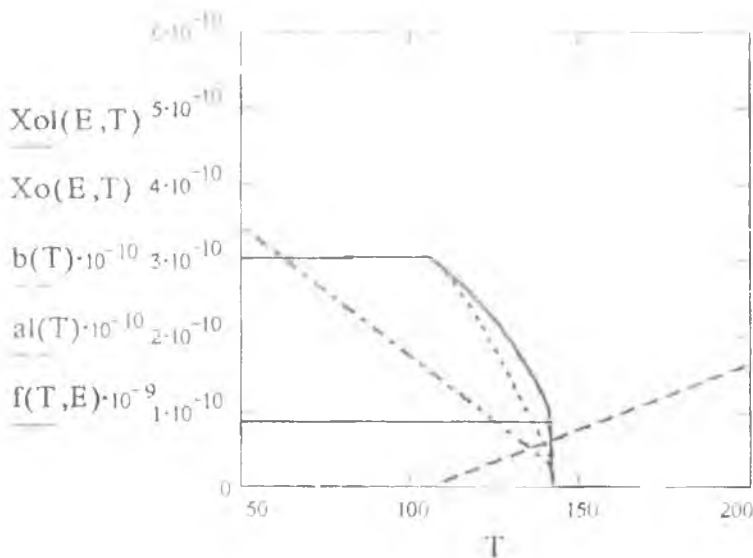


Рис. 8. Зависимость когерентного смещения мягких ионов от энергии.

$$X_{0l}(E, T) = \frac{a_1(T) \cdot ss(E, T) h + q \cdot ss(E, T) E}{a_1(T) + b_1(T) + b_s(T) + \varphi(T) - f(T, E) \cdot ss(E, T)} \quad (51)$$

$$X_0(E, T) = \frac{a(T) \cdot ss(E, T) h + q \cdot ss(E, T) E}{a(T) + b(T) + b_s(T) + \varphi(T) - f(T, E) \cdot ss(E, T)}$$

благодаря образованию дополнительной потенциальной ямы у края потенциальной ямы стабилизации в направлении поля Лоренца может увеличиваться, прежде начала распада.

Если  $q s h E_z \ll k_B T$  и  $E \ll E_\lambda$ , то  $ss(E, T) = 1$ ,  $\beta = 0.017$ .

$$f(T) = ss(T, E) \frac{2q N \Phi(T_k - T)}{\gamma \cdot \epsilon_0} \phi \quad \varphi(T) = f(T) \phi \phi \quad (52)$$

где  $T_k$  — есть температура упорядочения псевдоспинов

$$s(T) = \left[ 3 \left( \frac{T_k - T}{T_k} \right) \right]^{1/2} \quad (53)$$

Рост термических коэффициентов смещения (поляризации) по мере нагревания превращает уменьшение модуля поляризационной упругости (обратной диэлектрической восприимчивости сегнетофазы), его убывание сменяется возрастанием до фазового перехода, что может быть выражено изменением "постоянной" Кюри-Вейсса

$$C_{kw}^{-1} = C(T, E) = \frac{\epsilon_0}{q^2 \cdot ss(T, E) \cdot N}$$

скачок модуля упругости и обратной восприимчивости сглаживается и при некоторых параметрах взаимодействий ионов (через электронную систему) — в несобственных сегнетоэлектриках — может исчезнуть, фазовый переход размывается

$$\begin{aligned} \chi x^{-1} &= \text{upr1}(T), \\ \text{up}(T) &= a(T) + b(T) + b_s(T), \\ \text{up1}(T) &= a_1(T) + b(T) + b_s(T), \\ \text{up2}(T) &= a_1(T) + b_1(T) + b_2(T) + b_s(T), \\ \text{upr}(T, E) &= (\text{up}(T) + (\varphi(T) - f(T) \cdot ss(T, E)^2)) C(T, E), \\ \text{upr}_1(T, E) &= (\text{up}_1(T) + (\varphi(T) - f(T) \cdot ss(T, E)^2)) \cdot C(T, E), \\ \text{upr}_2(T, E) &= (\text{up}_2(T) + (\varphi(T) - f(T) \cdot ss(T, E)^2)) C(T, E), \\ C_{kw}(E, T) &= \frac{q^2 \cdot ss(E, T)^2 \cdot N}{\epsilon_0} \end{aligned} \quad (54)$$

Модуль обобщенной поляризационной упругости

$$\chi = \epsilon_0 \cdot \frac{dE}{dP} = \epsilon_0 \cdot \left( \frac{dE}{dX_0} \frac{dX_0}{dP} + \frac{dE}{ds} \frac{ds}{dP} \right) = \chi x^{-1} + \chi s^{-1} = \chi x^{-1} \quad (55)$$

равен сумме сдвигового  $\chi x^{-1}$  и псевдоспинового  $\chi s^{-1}$  модулей и в сегнетофазе когда температура упорядочения псевдоспинов больше температуры Кюри, приблизительно совпадает с модулем смещения.

$$\begin{aligned} \chi x^{-1} &= p_{0d}(T, E), \\ p_{0d}(T, E) &= \frac{1}{\text{upr}(T, E)}, \\ p_{0d1}(T) &= \frac{1}{\text{upr}_1(T)}, \quad p_{0d2}(T) = \frac{1}{\text{upr}_2(T)} \end{aligned} \quad (56)$$

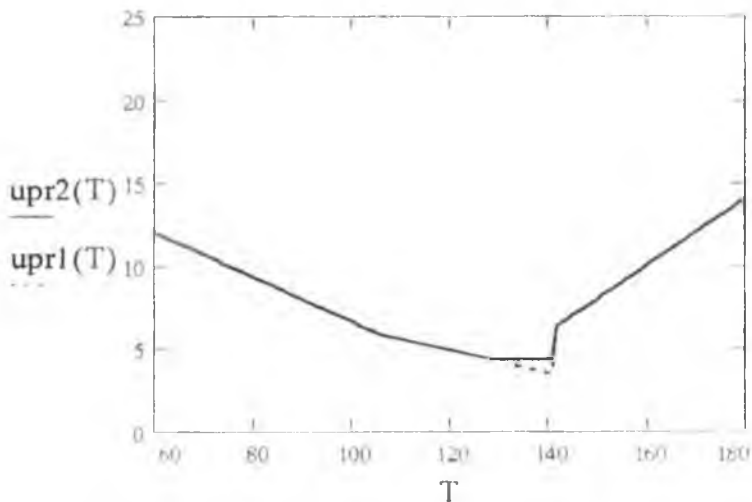


Рис. 9. Зависимость обратной восприимчивости сегнетоэлектрика смешанного типа от температуры.

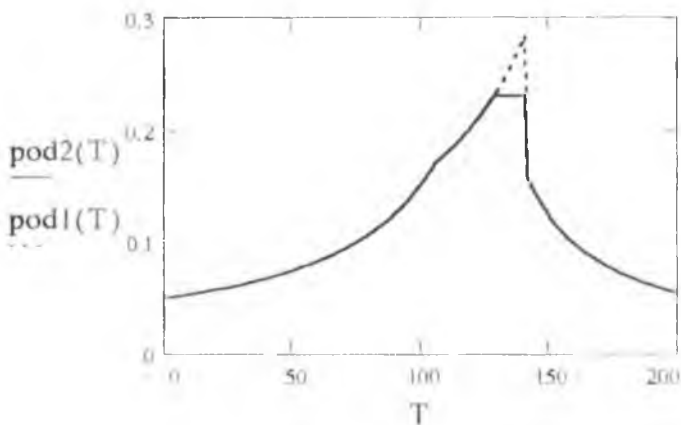


Рис. 10. Зависимость диэлектрической восприимчивости сегнетоэлектрика смешанного типа от температуры.

Сегнетоэлектрики с большими дипольными моментами элементарной ячейки и сильным полем Лоренца-Вейсса и широкими барьерами между потенциальными ямами локальной мягкой моды  $h = D_1$  имеют температуру упорядочения псевдоспинов

Средняя жесткость мягкой подрешетки  $\text{upr}_1(T)$ ,  $\text{upr}_2(T)$  убывает при отклонении температуры  $T$  от температуры Кюри  $T_c$  и температуры потери устойчивости  $T_0$ , а вместе с ней убывает и скорость распространения упругой волны  $v$ . При распространении звука вдоль оси высокой симметрии, когда мягкая мода с собственной частотой  $\omega_c$  связана с одной акустической модой, имеющей невозмущенную частоту  $\omega_a$ , частота связанной акустической моды равна [7].

$$\omega = \omega_a (1 - F \cdot c^{-p}) + 1 \cdot \left( \frac{\eta}{2} + k^2 \cdot F \tau \right), \quad (57)$$

где  $c$  — скорость невозмущенной акустической моды,  $k$  — ее волновое число,  $\eta$  — ее декремент затухания,  $\tau$  — время затухания мягкой моды. Если взаимодействие мягкой и акустической мод пьезоэлектрическое (в собственных сегнетоэлектриках), то согласно [7] при постоянной связи мягкой и акустической мод

$$G = 10^5, \quad \omega_a = 2 \cdot \pi \cdot 10^6 \tau = 10^{-9}, \quad c = 10^5,$$

$$\omega_{c1}(T_1) = \sqrt{\frac{\text{upr}_1(T)}{m}},$$

$$\omega_{c2}(T_1) = \sqrt{\frac{\text{upr}_2(T)}{m}}$$

$$F(T) = \frac{2}{m} \cdot \frac{1}{\omega_{c1}(T)^2} \cdot \frac{G^2}{1 + \omega_a^2 \tau^2},$$

$$F_2(T) = \frac{2}{m} \cdot \frac{1}{\omega_{c2}(T)^2} \cdot \frac{G^2}{1 + \omega_a^2 \tau^2},$$

$$\omega(T) = \omega_a (1 - F(T)c^{-2}),$$

$$\omega_2(T) = \omega_a (1 - F_2(T)c^{-2}),$$

$$v(T) = \omega(T) d,$$

$$v_2(T) = \omega_2(T) \cdot d$$

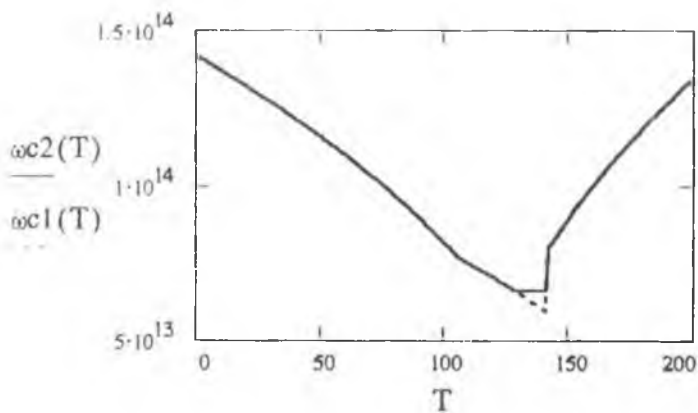


Рис. 11. Зависимость собственной частоты мягкой моды от температуры.

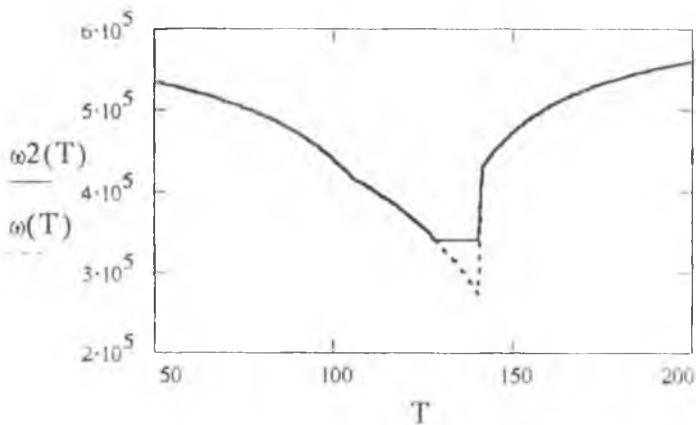


Рис. 12. Зависимость скорости звука от температуры.

### Аномалия теплоемкости

Тепловые свойства кристалла вблизи сегнетоэлектрического фазового перехода  $T-T_1$  определяются свойствами свободной энергии его мягкой подрешетки  $\Psi(\eta)$ , являющейся функцией нового по отношению к парафазе внутреннего параметра — параметра порядка. В собственных сегнетоэлектриках этим параметром является поляризация  $P$  или однозначно с ней связанное когерентное смещение  $X_0$  ионов мягкой подрешетки от нейтральных центров ячеек, складывающееся из среднего смещения в результате упорядочения псевдоспинов и смещения относительно полюсов псевдоспинов

$$\Psi = k_B \cdot T \cdot \ln(Z) = \Psi_0 + \Psi_f + \Psi_s.$$

Теплоемкость сегнетоэлектрика при постоянных давлении  $p$  и напряженности электрического поля  $E$  выражается через свободную энергию

$$C_{pE} = -T \cdot \frac{d\Psi}{dT} = C_y + C_f + C_s$$

и складывается из теплоемкости упорядочения смещений мягких ионов,  $C_y$ , теплоемкости псевдоспиновой системы  $C_s$ , и флуктуационной теплоемкости  $C_f$ . Последняя определяется флуктуационной свободной энергией, в которой из энергии колебаний мягкой подрешетки выделена часть, зависящая от когерентного смещения  $X_0$ .

$$H_{k2} = \left[ \sum_k (a_x(T) + c \cdot d^2 \cdot k^2) \cdot X(k) \cdot X(-k) \right],$$

$$H_{k4} = \frac{b'}{4} \cdot \left( \sum_k X(k1) \cdot X(k2) \cdot X(k3) \cdot X(k4) \right),$$

$$H_{k20} = \frac{3}{2} \cdot b' \cdot X_0^2 \cdot \sum_k X(k) \cdot X(-k),$$

$$\Psi_f = -k_B \cdot T \cdot \ln \left\{ \int_0^{D_1} \prod_k \exp \left[ - \left( \frac{N \cdot (H_{k2} + H_{k4} + H_{k20})}{2 \cdot k_B \cdot T} \right) \right] \right\}$$

Дифференцирование интеграла с постоянными пределами дает

$$F(k) = X(k) X(-k) \cdot \exp\left(-\frac{N \cdot (H_{k20}(k) + H_{k2}(k) + H_{k4}(k))}{2 \cdot k_B \cdot T}\right),$$

$$\Psi_f = \frac{1}{2} \cdot X_0^2 \frac{b'}{Z} \left[ \sum_{k=0}^{D_1} \int F(k) \cdot \prod_k dX^3(k) \right] + \dots$$

Постоянная часть  $\Psi_f(0)$  принята за начало отсчета энергии

$$\Psi_f = \Psi_{f0} + \Psi_{ff}$$

Здесь слагаемое, пропорциональное когерентному смещению  $X_0$

$$\Psi_{f0} = \frac{1}{2} \varphi \cdot X_0^2, \quad s = 1, \quad \alpha_1 = 0.0035, \quad \beta = \alpha_1$$

с коэффициентом

$$\varphi = \frac{N \cdot b'}{4 \cdot Z} \left[ \sum_{k=0}^{D_1} \int X(k) \cdot X(-k) \cdot \exp\left(-\frac{N \cdot H_{k2}}{2 \cdot k_B \cdot T} \cdot \prod_k dV_k\right) \right]$$

определяет влияние флуктуаций поляризации на когерентное смещение.

При  $a^x + b - f$  и при малых волновых векторах  $k$  показатель экспоненты в этом интеграле положителен и интеграл принимает большое, но не бесконечное значение в силу конечности верхнего предела, так что трудности с его расходимостью [5] не возникают. Свободная энергия  $\Psi_{f0}$  определяет влияние флуктуаций поляризации на упорядоченное смещение мягких ионов и включается в энергию этого упорядочения

$$\Psi_{0e}(T) = (a(T) + b(T) + \varphi(T) - f(t)) X_0(T, E)^2 + a(T) \cdot s^2 \cdot h^2,$$

$$\Psi_0(T) = N \cdot ((\Psi_{0e}(T) - 2 \cdot h \cdot s \cdot a(T)) - 2 \cdot q \cdot s \cdot X_0(T, E) E).$$

Чисто флуктуационная энергия сегнетоэлектрика

$$\Psi_{ff} = -k_B T \ln \left[ \int \Omega(X(k)) \cdot \exp \left( -\frac{N}{2 k_B T} H_{k2} \right) \cdot \left[ \int_k dV_k \right] \right]$$

определяет чисто флуктуационную составляющую теплоемкости, которая временно оставляется без внимания. Удельная теплоемкость упорядочения смещений мягких ионов при постоянных объеме и напряженности электрического поля при объеме образца  $V = 1 \text{ м}^3$ , определяется производной по температуре от свободной энергии упорядочения  $\Psi_0(T)$ , а полная теплоемкость — от суммы энергии упорядочения и псевдоспиновой свободной энергии. В первую включается и энергия взаимодействия флуктуаций поляризации с упорядоченным смещением мягких ионов.

$$\Psi = \Psi_0 + \Psi_{0f} + \Psi_s,$$

$$\Psi_{x0} = N(a(T) + b(T) b_s(T) + \varphi(T) - f) X_0^2,$$

$$\Psi = \Psi_{x0} + N \cdot ((-2 h \cdot s \cdot a(T) - 2 \cdot q \cdot s \cdot X_0 \cdot E) + a(T) s^2 \cdot h^2) + \Psi_s,$$

$$V = 1,$$

$$C_y = -T \cdot \frac{d^2 \Psi_0}{dT^2}. \quad ss(E, T) = 1, \quad A = 2 h^2 N V,$$

$$C_{y1}(T) = A \cdot \frac{\alpha_1^2 (b(T) + \varphi(T) - f(T))^2 + \beta \beta - \beta^2 \cdot a_1(T)^2}{a_1(T) + b_1(T) + b_s(T) + \varphi(T) - f(T)} \cdot T,$$

$$C_y(T) = A \cdot \frac{\alpha_1^2 (b(T) + \varphi(T) - f(T))^2 + \alpha_1 \cdot \beta - \beta^2 \cdot a(T)^2}{a_1(T) + b_1(T) + b_2(T) + b_s(T) + \varphi(T) - f(T)} \cdot T.$$

В сегнетоэлектриках типа смещения  $b_s(T) = 0$  и зависимость теплоемкости от температуры имеет известный вид [7], показанный на рис. 13. В сегнетоэлектриках смешанного типа в свободной энергии появляется псевдоспиновое слабое  $\Psi_s$ , поскольку температура упорядочения псевдоспинов  $T_k < T_0$  меньше температуры потери устойчивости смещений. Уменьшение упругости мягкой подрешетки при нагревании до температуры потери устойчивости компенсируется ростом упругости стабилизирующей подрешетки, так что увеличение плотности числа состояний с данной энергией (степеней свободы) мягкой локальной моды колеба-

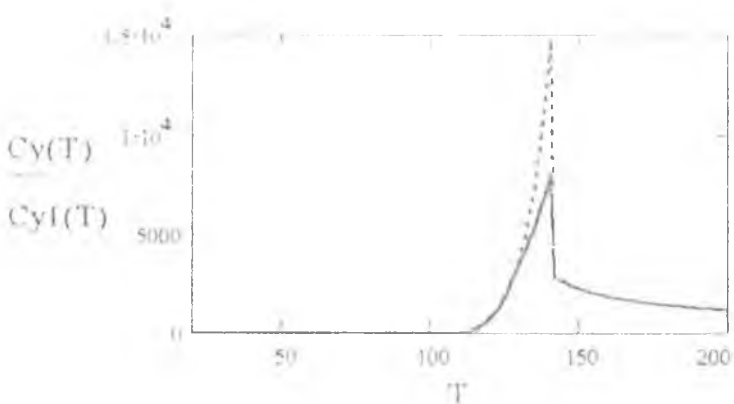


Рис. 13. Зависимость теплоемкости от температуры.

ний при превышении энергии Кюри  $U_c$  сменяется ее уменьшением, поскольку мягкий ион начинает двигаться в почти прямоугольной потенциальной яме сил стабилизации (для линейного осциллятора эта плотность постоянна). Рост теплоемкости сменяется ее убыванием еще в сегнетофазе. Лишь после того, как сильные флуктуации поляризации и молекулярного поля достигают величины самой поляризации, они вынуждают лавинообразный распад поляризации. Свойства таких сегнетоэлектриков становятся похожими на свойства несобственных сегнетоэлектриков, в которых сегнетофаза отчасти приобретает парафазы еще до скачка теплоемкости, фазовый переход сглаживается — размывается (сплошная кривая на рис. 13) Подобное явление наблюдается даже в типичном сегнетоэлектрике типа порядок-беспорядок — триглицинсульфате при достаточно высоком разрешении по температуре [1].

При температурах, близких к температуре Кюри  $T_c$ , поляризация почти отсутствует,  $b = 0$ , флуктуации малы, разность  $(T_0 - T)$  еще велика, логарифм в знаменателе мало отличается от постоянной, хотя сохраняется применимость выбранного приближения.

$$C_V(T) = \left| 2 \cdot h^2 \cdot N \cdot V \frac{(u_1 \beta \cdot \beta^{-1}) a(T)^{-1}}{(a(T) \cdot f(T))^2} \cdot T \right| = \left| 2 \cdot h^2 \cdot N \cdot V \frac{(\alpha_1 \cdot \beta \cdot \beta^{-1}) \cdot \alpha_1}{(a(T) - f(T))^3} \cdot T \right|$$

растет с увеличением температуры как  $(T_0 - T)$ . При температурах, близких к температуре фазового перехода  $T_1$ , величина  $a = 0$ ,  $f = 0$ .

$$C_V(T) = -2 \cdot h^2 \cdot N \cdot V \cdot \frac{\alpha(T)}{b(T) + \varphi(T) - f(T)} \cdot T$$

парализация поляризации — рост разности  $T - T_c$  в знаменателе последнего выражения — начинается задолго до достижения температуры фазового перехода  $T_1$ . К этому добавляется рост флуктуаций, выражаемый функцией  $\varphi$ , и логарифмическая температурная зависимость коэффициента  $\alpha(T)$ . Рост теплоемкости за счет увеличения плотности стационарных состояний при приближении к  $T_1$  сменяется ее разрежением в почти прямоугольной потенциальной яме стабилизирующего взаимодействия и убыванием теплоемкости раньше, чем происходит ее скачок. Фазовый переход размывается. На опыте это явление наблюдается даже в таком типичном сегнетоэлектрике типа порядок-беспорядок как триглицинсульфат [1].

Флуктуации поляризации мягкой подрешетки дают и непосредственный вклад в теплоемкость  $C_{ff} = C_{f0} + C_{f1} + C_{f2}$ , состоящий из трех слагаемых:

- постоянной составляющей, пропорциональной волновому вектору верхней границы колебательного спектра мягкой подрешетки  $k_m$

$$C_{f0}(T) = \frac{k_B \cdot N \cdot V}{6 \cdot \pi^2} k_m, \quad c = 10^5, \quad d = 10^{-9}.$$

- составляющей, монотонно растущей с ростом температуры

$$C_{f1}(T) = \frac{k_B \alpha(T) \cdot N \cdot V}{\pi^2 \cdot c^2 \cdot d^2} \cdot k_m \cdot T,$$

- и аномальной составляющей

$$C^{fa}(T) = \frac{\pi \cdot V \cdot T^2}{\sqrt{(\alpha(T) \cdot (T_{x0}(E) - T_1) + \beta \cdot (T_1 - T_c)) - f(T_1)}}$$

проявляет свойства, подобные свойствам теплоемкости упорядочения смещений, но зависит от температуры по коренному закону. Как и для теплоемкости упорядочения, здесь при нагревании сегнетофаза приобретает параэлектрические свойства еще до температуры перехода, а парафаза — свойства виртуального сегнетоэлектрика. При большой разности температуры потери устойчивости и температуры Кюри–Вейсса конкуренция этих свойств приводит к размытию фазового перехода вплоть до исчезновения скачков поляризации, восприимчивости и теплоемкости.

### Заключение

Удовлетворительное совпадение аномальных температурных зависимостей диэлектрической проницаемости, скорости звука и теплоемкости в сегнетоэлектриках смешанного типа, к которым можно отнести несобственные сегнетоэлектрики, подобные молибдату гадолиния, и в сегнетоэлектриках, в которых наблюдается фазовый переход первого рода, близкий ко второму, подобный дейтерированному дигидрофосфату цезия, позволяет утверждать, что представленный в данной работе механизм размытия сегнетоэлектрических фазовых переходов соответствует действительности.

### Список литературы

1. Strukov B. A., Taraskin S. A., Fedorikhin V. A., Minaeva K. A. // J. Phys. Soc. Jap. 1980. V. 49. P. 7.
2. Акустические кристаллы / Под ред. Шаскольской М. П. М.: Наука, 1982. 632 с.
3. Галиярова Н. М., Горин С.Ю., Вологирова Л. Х. и др. // Известия АН СССР. Сер. физ. Т. 54. № 4. 1990. С. 795—800.
4. Александров А. Ф., Богданкевич А. С., Рухадзе А. А. Основы электродинамики плазмы. М.: Наука, 1978. 407 с.
5. Струков Б. А., Леванюк А. П. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. М.: Наука, 1983. 240 с.
6. Пановски В., Филлипс М. Классическая электродинамика. М.: Наука, 1963. 432 с.
7. Лайнс М. Е., Гласс А. М. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М.: Наука. 1985. 736 с.
8. Кубо Р. Статистическая механика. М.: Наука

9. *Мокеев А. А., Мокеев Ан. А.* // Труды II международной конференции "Реальная структура и свойства ацентричных кристаллов". Александров: ВНИИСИМС, 1995. С. 267—281.

## ОЦЕНКА ПРЕДЕЛОВ ВХОЖДЕНИЯ ЗОЛОТА В КРИСТАЛЛЫ МИНЕРАЛОВ

В. Л. Таусон, А. Г. Миронов, Н. Г. Бугаева, Т. М. Пастушкова

В гидротермальных экспериментах с радиоизотопом  $^{195}\text{Au}$ , выполненных в 80-е годы А. Г. Мироновым с сотрудниками [1—4], были установлены максимальные содержания золота в различных минералах. Эти концентрации считались предельными или близкими к ним, поскольку в кристаллах фиксировалась элементная форма золота. К сожалению, в рассматриваемых публикациях не уделялось должного внимания составу флюида; считалось, что достигнутые концентрации предельные именно потому, что в дальнейшем образуются частицы самородного золота. Однако, ввиду довольно низкой растворимости Au в обычно используемых для синтеза рудных минералов слабокислых хлоридных средах, есть все основания полагать, что максимальные концентрации Au во флюиде, которые могли бы обеспечить насыщение золотом минеральных фаз, не всегда достигались. С другой стороны, примененная схема эксперимента допускала возможность довольно высоких начальных концентраций Au в растворах. В отсутствие необходимого в таких случаях этапа изотермической выдержки не исключена и переоценка пределов вхождения Au за счет неравновесных условий эксперимента, по крайней мере, на начальных стадиях роста кристаллов в опытах.

На основе данных обсуждаемых работ были выявлены важные кристаллохимические закономерности поведения золота. В частности, обоснована роль степени металличности химической связи как фактора концентрирования золота в субмикроскопической форме, в большинстве случаев отождествляемой со структурной формой нахождения элемента [3]. Вместе с тем, выполненный в последнее время сравнительный анализ максимальных содержаний субмикроскопического (“невидимого”) золота в кристаллах сульфидов с различной степенью металличности связи выявил существ-

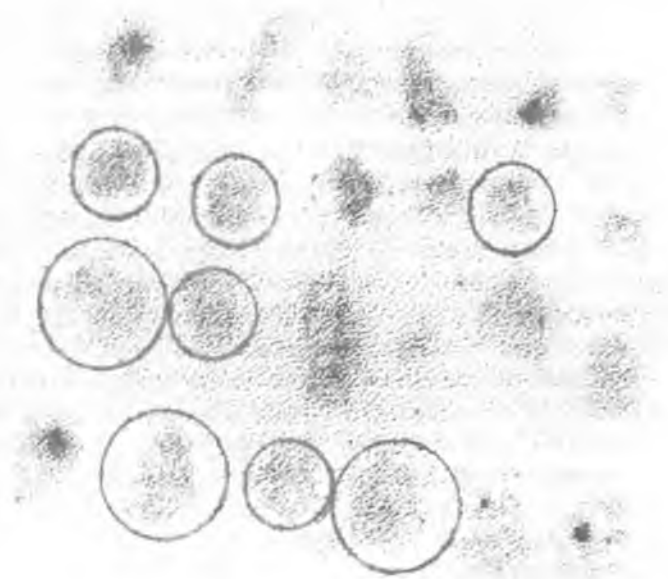
венные расхождения между природными и синтезированными минералами [5]. Наиболее важен в практическом отношении так называемый “пиритовый парадокс”, состоящий в том, что основной минерал-носитель субмикроскопической формы Au в природе — пирит, характеризующийся к тому же относительно высокой степенью металличности связи, практически не содержит этой формы при его сокристаллизации с Au в экспериментальных условиях. В работе [6] показано, что причина отчасти может быть связана с низкой величиной эффективного коэффициента распределения золота между кристаллами пирита и гидротермальным раствором. Однако расхождение слишком велико (в  $10^4$  раз), чтобы быть вызванным только этой причиной.

Вопрос о пределах вхождения Au в минералы очень важен как с теоретической, так и с практической точки зрения. Он имеет отношение к таким задачам, как определение концентрации и доли первичного золота в минералах пород, “истинного” кларка Au, оценка энергетических параметров смещения в твердых растворах для расчета коэффициентов распределения и констант обменных реакций, изучение эффектов “улавливания” Au дефектами кристаллической структуры минералов [5], оценка возможных потерь в хвостах на неизвлекаемые формы Au и т. д. Целью настоящей работы является изложение сути метода определения пределов вхождения Au в кристаллы минералов и демонстрация его возможностей на конкретных примерах.

### **Основа метода и пути его реализации в эксперименте**

Под пределом вхождения Au в минерал будем понимать максимальную концентрацию его равномерно распределенной формы в минерале при данных P,T-условиях, т. е. ту составляющую валовой концентрации, которая более не увеличивается при возрастании содержания золота в сосуществующей с минералом флюидной фазе. Критерием равномерного распределения является коэффициент вариации содержания Au. Как в пределах одного кристалла, так и во всей совокупности анализируемых кристаллов он не должен превосходить величин, характерных для изоморфных

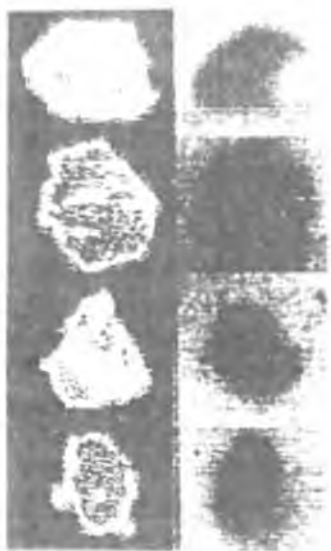
смесей. Проанализировав весь объем имеющейся в нашем распоряжении экспериментальной информации по неоднородности распределения микро- и макроконцентраций элементов в синтетических изоморфных смесях, мы пришли к 20 %-ной предельной величине коэффициента вариации ( $V_x = (S_x/\bar{x}) \cdot 100 \%$ ) как наиболее вероятному максимальному значению для смешанных кристаллов, полученных в гидротермальных условиях. Присутствие других форм Au в кристаллах увеличивает  $V_x$  весьма существенно. Например, неструктурные формы “невидимого” золота в пирите и пирротине характеризуются параметрами  $V_x$  от 120 до 180 % [6]. Существуют по крайней мере два пути постановки экспериментальной задачи определения предела вхождения, каждый из которых имеет свои преимущества и недостатки. Оба они предполагают использование так называемых элементов-“проводников” Au, т. е. элементов, создающих повышенные активности Au-содержащих частиц во флюиде и, в конечном счете, приводящих к сокристаллизации минерала с золотом по механизму образования промежуточных золотосодержащих фаз и соединений [5, 6]. Первый путь состоит в синтезе Au-содержащих минералов при различных добавках элементов-проводников (далее ЭП) и последующем изучении полученных кристаллов с помощью комбинации качественных локальных методов с количественными аналитическими. В настоящей работе использовалась комбинация автордиографии радиоизотопа  $^{195}\text{Au}$  со спектрохимическим и атомно-абсорбционным методами. Значительное преимущество такого подхода состоит в том, что он дает возможность прямого определения однородности распределения примеси — путем сопоставления плотностей почернения на автордиографиях в различных участках кристалла. Поясняет этот подход рис. 1, где представлены обработанные на компьютере изображения автордиографий кристаллов CdS (гринокит) с введенным радиоизотопом  $^{195}\text{Au}$ . Зерна, обнаруживающие только равномерное почернение (обведены окружностями) используются для определения структурной составляющей Au в ми-



**Рис. 1.** Компьютерные изображения автордиографий кристаллов CdS, полученных в опытах с введенным радиоизотопом  $^{195}\text{Au}$ . (Обведены зерна, пригодные для определения концентрации структурной составляющей примеси Au.

нерале. Недостатком этого подхода является сложность получения качественных автордиографий в случае низких пределов вхождения Au. При высоких же содержаниях Au и наличии нескольких его форм картину распределения Au иногда трудно интерпретировать. Например, на рис. 2 показано распределение  $^{195}\text{Au}$  в сосуществующих пирите и магнетите, полученных в эксперименте с добавкой в систему небольшого количества As в качестве ЭП. Очевидно, изученные зерна не соответствуют 20 %-ному критерию по  $V_x$ , хотя распределение в них Au однороднее, чем в некоторых зернах на рис. 1, где видны включения Au-содержащих частиц.

Отмеченные выше недостатки в какой-то мере устранены в другом варианте реализации метода, который представляется нам довольно изящным, хотя и трудоемким. Этот подход базируется на принципе фазового соответствия и заключается в изучении распределения Au между сосуществующими минералами. Одним из участников минеральной пары является минерал с достаточно высоким и надежно установленным пределом вхождения Au (минерал сравнения). Золото распределяется между ним и исследуемым минералом при постоянных P, T-параметрах, но меняющейся концентрации ЭП в системе. Ожидаемая картина представлена на рис. 3. В области небольших добавок ЭП и следовательно — низких содержаний Au превалирует его структурная форма, поэтому линия I отвечает истинному фазовому соответствию, по герминологии [7], а принадлежащие ей точки характеризуются относительно небольшим рассеянием, соответствующим указанному выше 20%-ному критерию  $V_x$ . С ростом добавки ЭП и концентрации Au во



МАГНЕТИТ



МА1-4

ПИРИТ

Рис. 2. Изображения шлифов (слева) и автордиографий (справа) кристаллов совместно образовавшихся магнетита и пирита в одном из опытов с добавкой As.

Отмечается неоднородность распределения Au (особенно в пирите), не связанная с включениями золота.



**Рис. 3.** Характер распределения золота между исследуемым минералом и минералом сравнения при постоянных  $P, T$ -параметрах и меняющейся концентрации ЭП.

Линии I и II отвечают истинному и кажущемуся фазовому соответствию в минеральной паре. Процедура графической оценки предела вхождения показана пунктирными линиями, перпендикулярными осям координат.

флюидной фазе все большее значение приобретают неструктурные формы Au. Отвечающая этой области линия II на рис. 3 может быть интерпретирована как линия на диаграмме кажущегося фазового соответствия [7], отражающая тенденцию к закономерному сопряженному изменению составов сосуществующих фаз вследствие определенного соответствия поведения примесного компонента в этих фазах,

скажем, при адсорбции Au-содержащих промежуточных соединений, одинаково реагирующих на изменение концентрации Au во флюиде. В принципе, величину предела вхождения Au в исследуемый минерал (ИМ) следует искать на продолжении линии I в точке, отвечающей величине предела вхождения Au в минерал сравнения (МС), как показано на рис. 3. Однако существует определенная проблема с разграничением концентрационных областей действия истинного и кажущегося фазового соответствия (т. е. фактически, разделения линий I и II в области их пересечения). Следует учитывать, что линия I как линия истинного фазового соответствия должна исходить из начала координат, тогда как для линии II это не обязательно, поскольку кажущееся фазовое соответствие в общем случае не подчиняется закону Генри в строгой форме. Только в пределе  $C_{Au} \rightarrow 0$  линия II должна переходить в линию I. Значительным преимуществом рассматриваемой модификации метода является его реализация в чисто ростовом эксперименте, не сопряженном с контролем Au во флюидной фазе как в первом случае, когда необходимо войти в область независимости концентрации структурной примеси Au от его содержания в сосуществующем флюиде.

Изучение модельной системы  $CdS-^{195}Au$  (см. ниже) позволило предложить упрощенный способ аналитического оформления метода, без привлечения автордиографии, но с увеличенным объемом атомно-абсорбционных определений. Установлено, что хорошего согласия со схемой, включающей автордиографию, можно достигнуть анализируя достаточно большое число отдельных кристаллов сосуществующих минералов и обрабатывая результаты определенным образом. В настоящей работе, при изучении распределения Au между гринокитом и пиритом с целью оценки предела вхождения Au в последний, анализировали минимум по 15 единичных кристаллов каждого из минералов и получали среднее по выборке значение  $\bar{x}_1$ . Затем определяли выборочную дисперсию  $\sigma_x$  и отбрасывали значения  $x_1$  исходной выборки, выходящие за пределы  $\pm 2\sigma_x$ , как ста-

статистически недостоверные. Как правило, это были значения, отклоняющиеся от среднего в положительную сторону и вызванные присутствием относительно крупных включений Au-содержащих фаз (рис. 1). Для оставшихся  $x_1$  снова находили среднее ( $x_2$ ), вводили односторонний критерий

$$\frac{x_1 - \bar{x}_2}{\bar{x}_2} < 2 \text{ и отбрасывали не отвечающие ему точки, ото-}$$

ждествляя их с кристаллами, зараженными другими формами Au. Эмпирически найдено, что распределение концентраций структурной примеси Au лучше всего характеризует именно эта третья выборка со средним  $x_3$ ; для нее и определяли среднеквадратичное отклонение, коэффициент вариации и ошибку воспроизводимости, которую и рассматривали уже как аналитическую ошибку метода. В выборке  $x_3$  обычно оставалось 9—10 анализов. Следует учитывать, что указанный прием может быть применен только в случае использования достаточно точного и чувствительного метода, каким является беспламенная атомно-абсорбционная спектрометрия (предел обнаружения Au —  $2 \cdot 10^{-4}$  мкг/мл) и наличия оптимальных по размеру кристаллов сосуществующих фаз. Относительно крупные кристаллы часто бывают неоднородны и с большей вероятностью содержат включения золотосодержащих фаз (чаще всего — самородного Au). Слишком мелкие кристаллы могут не обеспечить достаточную концентрацию золота в анализируемом растворе. Таким образом, решение об оптимальном размере кристаллов должно приниматься в каждом конкретном случае в зависимости от уровня содержания Au в минерале и с учетом требований аналитической методики (граница обнаружения, величина минимального разведения). В наших исследованиях в интервале концентраций  $n \cdot 10^{-4}$ — $n \cdot 10^{-2}$  мас. % Au четкой зависимости от размера кристаллов не выявлено: в “окончательной” выборке присутствовали данные и по мелким (1—3 мг), и по более крупным кристаллам (5—25 мг). Все же можно заключить, что в указанном интервале концентраций оптимальными

являются хорошо образованные, без явных ростовых дефектов кристаллы с массой ~ 1.5—12 мг.

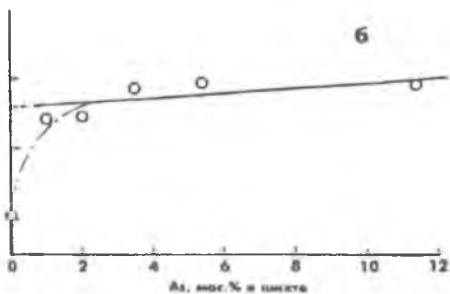
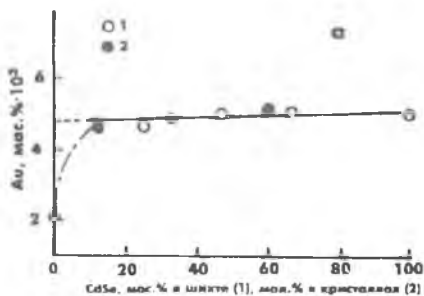
Описанные выше детали имеют, в основном, технический характер, но остается один принципиальный вопрос, касающийся основы предлагаемого метода. Он связан с возможностью прямого влияния ЭП на вхождение Au в минерал. Сформулированное в начале данного раздела понятие предела вхождения довольно абстрактно и не содержит детализации форм вхождения Au в структуру минерала. Но реально вопрос об этих формах всегда будет возникать, поскольку механизм вхождения Au также представляет большой интерес для геохимии и минералогии золота. При использовании первого варианта метода, когда в эксперименте достигается насыщение исследуемого минерала золотом, учесть влияние третьего компонента (ЭП) на вхождение Au можно путем экстраполяции данных по содержанию равномерно распределенной формы Au, полученных в широком интервале концентраций ЭП, на нулевое содержание ЭП. Если используются два и более различных по кристаллохимическим свойствам ЭП, например, As и Se для CdS—Au, первый из которых почти не входит в CdS, а второй образует с ним полный ряд твердых растворов, то получение близких величин предела вхождения Au в отдельных экспериментах с этими ЭП является сильным аргументом в пользу отсутствия значимого влияния ЭП на предел вхождения Au в структуру минерала. Очевидно, такой же вывод может быть сделан и в тех случаях, когда концентрация ЭП в кристалле значительно ниже содержания в нем структурной примеси Au, и (аксиоматически) — если ЭП входит в состав минерала в качестве основного компонента (сера в сульфидах). Та же аргументация может применяться и во втором варианте метода, базирующемся на изучении фазового соответствия в минеральных парах. В этом случае доказательством будет являться статистически обоснованная принадлежность к одной и той же линии на диаграмме истинного фазового соответствия точек, отвечающих различным ЭП.

### Методика и результаты эксперимента

Для апробации метода в первом его варианте выбран сульфид кадмия — минерал гринокит, для которого предварительно установлена структурная форма нахождения Au на уровне концентрации  $\sim 10^{-2}$  мас. % [3, 4]. Методика гидротермального синтеза Au-содержащего гринокита аналогична примененной в наших предыдущих работах по изучению распределения золота [5, 6]. В сравнении с более ранними работами с использованием радиоизотопа  $^{195}\text{Au}$  [1, 2], основное отличие состояло в том, что для обеспечения более равновесных условий в опытах они проводились в два этапа: на первом (продолжительностью 3 сут) поддерживали изотермический режим, на втором (7 сут) создавался температурный перепад  $10^\circ\text{C}$  по внешней стенке автоклава. Давление в опытах составляло 100 МПа, температура в зоне роста —  $500^\circ\text{C}$ . Элементами-“проводниками” золота выступали Se и As [6]; они вводились в шихту CdS в виде CdSe и металлического As. Квалификация реактивов: CdS и CdSe — х. ч., As — ч., очищенный методом зонной плавки. Реакционными контейнерами служили титановые (сплав ВТ-6) вкладыши объемом около  $50\text{ см}^3$ , которые помещали в автоклавы из нержавеющей стали. Уплотнение вкладышей обеспечивалось коническим обтюратором с кольцом из жаропрочной стали [5, 6]. Золото вводили в систему в виде раствора  $^{195}\text{Au}$  в царской водке, добавляя рассчитанные количества NaOH для нейтрализации кислоты, после чего вкладыши сразу же герметизировали. Раствором-минерализатором служил 7 %-ный хлорид аммония.

В результате экспериментов были получены гексагональные кристаллы Cd (S, Se) размером до 4 мм от розово-коричневого до темно-вишневого и черного (чистый CdSe) цвета. В присутствии As образовывались оранжево-красные гексагональные призмы и пирамиды гринокита. При изучении образовавшихся фаз использовалась комбинация авторадиографического и количественных аналитических методов (спектрального и атомно-абсорбционного анализов).

Рис. 4. Насыщение гринокита ( $CdS$ ) золотом в присутствии Se (а) и As (б) в гидротермальных условиях при  $500^{\circ}C$  и давлении 100 МПа в растворе  $NH_4Cl$ . Экстраполяция пологого участка кривой насыщения на нулевую концентрацию ЭП дает предел вхождения Au в гринокит. Штрихпунктирные кривые — области до насыщения, где возможно применение варианта метода, основанного на изучении фазового соответствия в системе "изучаемый минерал — минерал сравнения".



Полученные в результате реализации метода сведения о вхождении Au в гринокит представлены на рис. 4, а, б. Нами синтезирован практически полный ряд твердых растворов Cd (S, Se), в котором содержание золота, начиная с состава  $Cd(S_{0.88}Se_{0.12})$ , возрастает крайне незначительно, отражая очень небольшое различие в степени металличности химической связи между  $CdS$  и  $CdSe$  [5]. Экстраполяция содержаний равномерно распределенной формы Au на нулевую концентрацию ЭП (рис. 4) дает согласующиеся значения для случаев Se и As, что позволяет оценить предел вхождения Au при параметрах эксперимента ( $T = 500^{\circ}C$ ,  $P = 100$  МПа) величиной  $(5 \pm 1) \cdot 10^{-3}$  мас. %. Концентрация Au

во флюиде, установленная с использованием пробоотборников-ловушек [5, 6], достигала  $\sim 6 \cdot 10^{-3}$  мас. %; соответствующая концентрация равномерно распределенной формы Au в CdS остается почти неизменной начиная с  $\sim 2 \cdot 10^{-3}$  мас. % Au во флюиде. Заметим, что в отсутствии ЭП концентрация Au в CdS существенно (в 2.5 раза) ниже: таким образом, предельное значение растворимости Au в этом случае не достигается.

Второй вариант метода апробирован в системе CdS-FeS<sub>2</sub>-Au. В этом случае радиоизотоп не использовался; золото вводили в шихту в виде тонкой золотой фольги высокой чистоты. Условия экспериментов аналогичны описанным выше, за исключением того, что применяли 10 %-ный NH<sub>4</sub>Cl, а из ЭП использовали только As. В связи с этим полученные данные (рис. 5) следует рассматривать как предварительные (учитывая также малое количество экспериментальных точек и неопределенность положения линии II, ср. рис. 3 и 5). Тем не менее мы полагаем, что порядок величины предела вхождения —  $(3 \pm 1) 10^{-4}$  мас. % Au при тех же условиях — не изменится при уточнении данных. При изучении полученных ассоциаций кристаллов пирита и гринокита, первые из которых достигали 7, вторые — 3 мм, использовали детально описанный выше способ атомно-абсорбционного анализа отдельных кристаллов.

### **Обсуждение результатов**

Присутствие и уровни содержаний структурной примеси Au в сульфидах и других минералах в настоящее время дискуссионны. Несмотря на попытки решить эти вопросы с помощью наиболее современной аналитической техники (ионно-зондовый [8], протонный микроанализ [9], высоко-разрешающая просвечивающая электронная микроскопия [10], электронный парамагнитный резонанс [11]), однозначных результатов получить не удалось. Отмечается, что “до сих пор нет прямого доказательства образования твердого раствора золота в пирите” [12], в то время как для арсенопирита наличие структурной формы Au считается доказан-

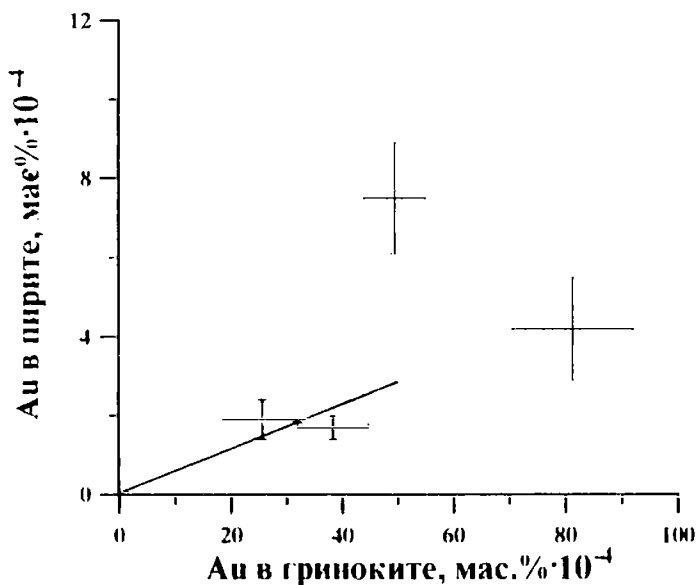


Рис. 5. Распределение Au между пиритом и гринокитом в присутствии As при 500°C и давлении 100 МПа.

Показана предварительная оценка предела вхождения Au в пирит.

ным [10, 13], хотя есть разночтения в предлагаемых механизмах вхождения [8, 11]. Не отличается определенностью и ситуация с другими минералами (см. выше). Причина столь явного “провала” в рассматриваемом принципиальном вопросе геохимии золота связана, на наш взгляд, со слабым использованием методов экспериментального моделирования.

Одна из важнейших кристаллохимических закономерностей поведения золота, установленных экспериментально, заключается в его предпочтительном вхождении в минералы с более высокой степенью металличности химической связи [3]. Пирит резко выпадает из этой закономерности

(см. выше — о “пиритовом парадоксе”). Полученные в настоящей работе новые данные о пределах вхождения Au в гриноцит, кадмоселит (CdSe) и пирит если не устраняют, то по крайней мере смягчают это противоречие. Степени металличности связи в кристаллах CdS и CdSe, рассчитанные по уточненному варианту формулы С. С. Бацанова [14], почти одинаковы ( $m=27$  и  $29\%$  соответственно); с этим полностью согласуется практически постоянная величина предела вхождения Au в фазы системы CdS–CdSe (рис. 4). Что касается FeS<sub>2</sub>, то его реальную структуру, включающую серные “гантели”, трудно адекватно учесть в простых структурных моделях, для которых имеются необходимые для расчета металличности связи константы [14, 15]. В работе [5] приводится грубая оценка  $m=28\%$  по критерию твердости, но возможно, следует ориентироваться на FeS (20%). В любом случае предел вхождения Au в пирит должен быть величиной того же порядка, что и для CdS и CdSe, а не на  $\approx 4$  порядка величины ниже, как следует из ранее полученных данных [1, 3, 4]. Сделанная в настоящей работе оценка —  $3 \cdot 10^{-4}$  мас. % Au при 500°C и 100 МПа — еще требует уточнения, но, безусловно, порядок величины уже не претерпит изменения. Предел вхождения Au в пирит действительно значительно ниже, чем в CdS, но различие все же не так велико, как считали ранее [3]. Существенно также то, что предложенный нами второй вариант метода оценки пределов вхождения Au открывает перспективы получения корректных данных для основных минералов-концентраторов Au в природе. Важная роль здесь отводится пириту ввиду того, что биминеральные ассоциации с его участием (пирит-арсенопирит, пирит-магнетит, пирит-сфалерит) исключительно важны для определения условий природного минералообразования и, в частности, геохимических особенностей золоторудного процесса. Для оксидов и силикатов перспективным минералом сравнения является магнетит, о чем говорят данные [6] по концентрации и степени равномерности распределения в нем золота в присутствии элементов-“проводников”.

Выполнение намеченной нами программы исследований позволит получить согласованный (т. е. стандартизированный по одному минералу сравнения) набор важнейших для геохимии золота физико-химических параметров — растворимостей Au в структурах минералов — в настоящее время либо неизвестных, либо дискуссионных. В свою очередь это даст возможность более объективно рассматривать вопросы, касающиеся форм нахождения золота в минеральном веществе.

Работа выполнена в рамках проекта, поддерживаемого Российским фондом фундаментальных исследований (№ 96-05-64644).

### Список литературы

1. Миронов А. Г., Гелетий В. Ф. // Докл. АН, 1978. Т. 241. № 6. С. 1428—1431.
2. Миронов А. Г., Гелетий В. Ф., Нестерова И. Н., Цепин А. И. // Геохимия. 1986. № 5. С. 703—715.
3. Миронов А. Г., Таусон В. Л., Гелетий В. Ф. // Докл. АН, 1987. Т. 293. № 2. С. 447—449.
4. Миронов А. Г., Альмухамедов А. И., Гелетий В. Ф. и др. Экспериментальные исследования геохимии золота с помощью метода радионуклидных индикаторов. Новосибирск: Наука, 1989. 281 с.
5. Таусон В. Л., Миронов А. Г., Смагунов Н. В. и др. // Геология и геофизика. 1996. Т. 37. № 3. С. 3—14.
6. Таусон В. Л., Смагунов Н. В. // Геология и геофизика. 1997. Т. 38. № 3. С. 89—96.
7. Таусон В. Л. // Минералогия. Докл. советских геологов на 27 сессии МГК. М.: Наука, 1989. С. 77—84.
8. Cook N. J., Chryssoulis S. L. // Can. Miner. 1990. V. 28. № 1. P. 1—16.
9. Huston D. L., Sie S. H., Suter G. F. et al. // Econ. Geol. 1995. V. 90. № 1. P. 1167—1196.
10. Cabri L. J., Chryssoulis S. L., De Villiers J. P. R. et al. // Can. Miner. 1989. V. 27. № 3. P. 353—362.
11. Zhang Zhenru, Yang Sixue, Yi Wen // J. Cent.-South Inst. Min. Metall. 1987. V. 18. № 4. P. 355—361.
12. Dunn J. G., Graham J., Just J. et al. // Mineralogy-Petrology Symposium MINPET 89, Sydney NSW, 1989. P. 97—99.
13. Wu X., Delbove F. // Econ. Geol. 1989. V. 84. № 7. P. 2029—2032.
14. Бацанов С. С. // Неорган. материалы. 1989. Т. 25. № 8. С. 1292—1296.
15. Бацанов С. С. // Журн. структ. химии. 1971. Т. 12. № 5. С. 883—888.

# ДИНАМИКА ИОННОЙ ОБЪЕМНО-ЗАРЯДОВОЙ ДЕПОЛЯРИЗАЦИИ СЛОЕВ $\text{SiO}_2$ НА ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНИЯ

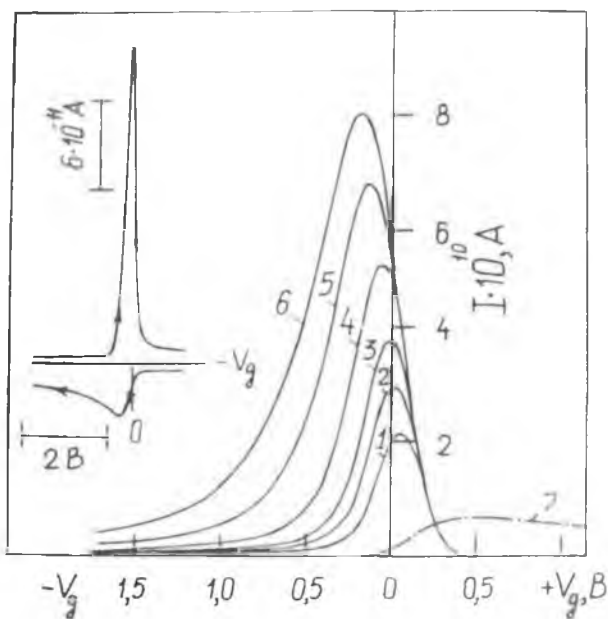
Е. И. Гольдман, А. Г. Ждан, А. И. Медовой, Г. В. Чучева

Развивается новый подход к описанию изотермической ионной деполяризации Si-МОП-структур в режиме линейного изменения потенциала полевого электрода  $V_g$ , основанный на представлениях о существенно неравновесном характере транспорта ионов, изначально локализованных у границы раздела (ГР)  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  на мелких объемных ловушках. В рамках термоэмиссионного механизма переноса ионов через барьер, сформированный поляризующим напряжением ( $V_g > 0$ ), рассчитаны динамические ВАХ деполяризации. Результаты расчетов хорошо описывают экспериментальные данные — узкие с полушириной  $\sim kT$  пики тока, проявляющиеся вблизи  $V_g = 0$ , и их зависимости от температуры, скорости развертки и начальной плотности ионов у ГР  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . На этом основании в области температур 423—453 К определены эффективная подвижность ионов  $\mu_{\ominus} = (2.5—11) \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$  ( $\ominus$  — коэффициент прилипания), энергия активации  $\mu$  ( $E_{\mu} \cong 0.6$  эВ) и глубина объемных ловушек в  $\text{SiO}_2$  ( $E_t \cong 0.2$  эВ). Судя по литературным данным, значения  $E_{\mu} \cong 0.6$  эВ характерны для подвижных ионов  $\text{Na}^+$ .

Ионная проводимость (ИП) — фундаментальное свойство изоляторов. Даже такие классические диэлектрики, как кварц и сапфир, при повышенных температурах и в не очень сильных электрических полях обнаруживают заметную ИП. Исследования закономерностей ионного транспорта в диэлектриках, имеющие своей конечной целью выяснение природы и механизмов генерации подвижных ионов, приобрели особую актуальность в связи с проблемами микро- и наноэлектроники, обусловленными существенным влиянием ИП на стабильность и срок службы МДП — при-

боров и интегральных схем [1, 2]. Основное внимание в этой области уделяется изучению ИП в технологически хорошо определенных и широко используемых на практике системах — слоях  $\text{SiO}_2$  на поверхности Si. До настоящего времени основные сведения о динамике ионного транспорта в таких системах получались с использованием двух классических методов — метода времен пролета [1] и метода термостимулированной деполяризации [1, 3, 4]. Первый из них позволяет находить эффективную подвижность носителей заряда и ее энергию активации, а второй — параметры ионных ловушек. Принципиальные различия в характере этих методик затрудняют согласование соответствующих экспериментальных данных, чем, по-видимому, и можно объяснить существенные расхождения значений энергии активации ИП ( $E$ ), приводимые в литературе. Например, величины  $E$  для подвижных ионов  $\text{Na}^+$  в  $\text{SiO}_2$  варьируются в неразумно широком диапазоне — 0.3—1.5 эВ [5, 3].

Покажем, что наблюдения динамических вольтамперных характеристик (ВАХ) деполяризации подзатворного диэлектрика МДП — структур при изменении потенциала полевого электрода  $V_g$  с постоянной скоростью  $\beta_V = dV_g/dt$  ( $t$  — время) обеспечивают определение в едином измерительном цикле всех основных кинетических параметров ионного транспорта. Деполяризация диэлектрика проявляется на динамических ВАХ в весьма удобной для идентификации форме в виде узких пиков тока, локализованных вблизи  $V_g = 0$  [6], которые интерпретировались до сих пор исключительно в рамках представлений о квазиравновесном (больцмановском) распределении ионов в диэлектрике [7, 8]. Однако такая интерпретация противоречит ряду экспериментальных фактов, главным из которых является резкая асимметрия, при прочих равных условиях, пиков поляризации и деполяризации [6—8] (см. также рис. 1): перетекание подвижных ионов от полевого электрода к границе раздела (ГР) полупроводник-диэлектрик (поляризация) протекает значительно медленнее, чем в обратном направлении (деполяризация), что свидетельствует не только об отсутствии



**Рис. 1.** Зависимость тока деполаризации  $I$  от скорости развертки  $\beta_V$  при температуре  $T = 423$  К и  $N_{so} \cong 1 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ .

$\beta_V$  возрастает от кривой 1 к кривой 6 в последовательности 0.02; 0.03; 0.04; 0.06; 0.1; 0.2 В/с. Кривая 7 — ток поляризации [ $I(1 \cdot 10^{10})$ , А] при  $\beta_V = 0.02$  В/с и  $T = 423$  К. Вставка иллюстрирует существенные качественные различия в ходе процессов деполаризации (верхняя кривая) и поляризации (нижняя кривая),  $\beta_V \cong 50.02$  В/с,  $T = 423$  К (ср. с экспериментальными данными [6]).

квазиравновесия в ионной подсистеме диэлектрика, но и о локализации ионов у ГР с металлом на состояниях энергетически более глубоких, чем в объеме диэлектрика или у его контакта с полупроводником. Это указывает, с одной стороны, на существенно неравновесный характер ионного

транспорта, а о другой — на возможность пренебрежения при анализе кинетики деполяризации присутствием свободных ионов у металлического (полевого) электрода.

Будем считать, что при некоторой повышенной температуре  $T_0$  под действием поляризующего напряжения  $V_g > 0$  у ГР диэлектрик-полупроводник сосредоточился заряд свободных ионов плотностью  $N_{so}$ , и что в таких условиях ионной деполяризации препятствует барьер высотой  $U_g' = qV_g'$  ( $q$  — элементарный заряд,  $V_g' = V_g + V_k$ ,  $V_k$  — контактная разность потенциалов металл-полупроводник). Тогда в рамках термоэмиссионного механизма переноса имеем:

$$I = qS\mu N_0 \epsilon_h e^{-qV_g'/kT}, \quad (1)$$

где  $I$  — ток деполяризации,  $S$  — площадь структуры,  $\mu$  — подвижность ионов,  $N_0$  — трехмерная концентрация свободных ионов у ГР диэлектрик-полупроводник,  $\epsilon_h$  — электрическое поле у полевого электрода,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — абсолютная температура. Выражение (1) остается справедливым и при наличии в диэлектрике или на его ГР с полупроводником ионных ловушек, находящихся в равновесии со свободными носителями заряда. Изменение плотности поляризационного заряда  $N_s$  со временем определяется уравнением кинетики:

$$\frac{dN_s}{dt} = -\frac{I}{qS}. \quad (2)$$

При не слишком высоких электрических полях  $\epsilon_h$  в диэлектрике у его ГР с металлом ( $\epsilon \ll 2\pi q N_s / \epsilon$ , где  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость)  $N_0 \cong 2\pi q^2 N_s^2 / \epsilon kT$ , и из (1) и (2) следует:

$$I = \frac{q^2 S \beta v}{kT} N_{so} \left[ \left( \frac{2\pi q \mu \epsilon_h N_{so}}{\epsilon \beta v} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-qV_g'/2kT} + \left( \frac{2\pi q \mu \epsilon_h N_{so}}{\epsilon \beta v} \right)^{-\frac{1}{2}} e^{qV_g'/2kT} \right]^2. \quad (3)$$

Соотношение (3) описывает узкий симметричный пик  $I(V_g)$ , с полушириной  $\Delta_{1/2} = (4kT/q) \ln(1 + \sqrt{2})$ , и с точностью

до переобозначения констант совпадает с полученным в [7, 8] в равновесном приближении. По-видимому, это и послужило основанием для ошибочной интерпретации кинетики деполяризации в рамках квазиравновесных представлений.

В точке максимума тока ( $I + I_m$ ,  $V_{g'} = V_{gm'}$ ) имеем

$$e^{qV_{g'}/2kT} = \frac{2\pi q \mu \epsilon_{hm} N_{so}}{\alpha \beta_V}, \quad I_m = \frac{q^2 S \beta_V N_{so}}{4kT}, \quad (4)$$

$\epsilon_{hm}$  — электрическое поле при  $V_{g'} = V_{gm'}$ ;  $\epsilon_{hm} \cong V_{gm'}/h$ . Как и при квазиравновесии [7, 8], ток в максимуме возрастает с увеличением  $\beta_V$  и  $N_{so}$ ; однако в рассматриваемой ситуации положение пика  $V_{g'}$  становится зависящим от скорости развертки  $\beta_V$  и уровня начальной поляризации  $N_{so}$ : с ростом  $\beta_V$  величина  $V_{gm'}$  сдвигается в сторону деполяризующих напряжений, а с увеличением  $N_{so}$  — в противоположном направлении. В области начального нарастания  $V_{g'} - V_{gm'} \gg kT/q$  ток описывается (1) с  $N_0 = 2\pi q^2 N_{so}^2 / \alpha kT$  и не зависит от  $\beta_V$ . При этом максимально допустимая в рамках использованных приближений величина  $\beta_V$  лимитируется лишь соотношением характерных времен установления диффузионно-дрейфового равновесия (максвелловское время  $\tau_\mu \approx qh^2 / \mu kT$ ;  $h$  — толщина диэлектрика) и термомиссии  $\tau_e \approx \exp(-U'_g/kT)$ . До тех пор, пока  $\tau_e > \tau_M$  динамические ВАХ будут описываться выражениями (3) и (4).

Проведенный анализ нетрудно обобщить на случай присутствия в объеме диэлектрика или на его границе с полупроводником ионных ловушек. Пусть, например, диэлектрик содержит однородно распределенные по объему моноэнергетические ловушки с концентрацией  $N_t$  и глубиной  $E_t$ , свободные и локализованные ионы находятся в равновесии, а набег потенциала на слое заполненных ловушек примыкающем к поверхности полупроводника,  $(2\pi q^2 N_S^2 / \alpha N_t) \leq kT$ .

Тогда  $N_0 = \Theta \cdot (2\pi q^2 N_S^2 / \epsilon kT)$ ,  $\Theta = N_{1/2} / N_t$  — коэффициент прилипания,  $N_{1/2}$  — характерная концентрация соседних ионов, при которой ловушки заполнены наполовину. Следовательно, при достаточно малых  $N_S$  и  $\beta_V$  или больших  $N_t$ , как и в случае чисто свободных ионов, деполяризация должна протекать в соответствии с законами (1)—(4), но с перенормированными значениями подвижности и ее энергии активации  $E_\mu$ :  $\mu \rightarrow V_\mu$  и  $E_\mu \rightarrow E_\mu + E_t$ . Однако такая ситуация будет иметь место только при достаточно малых  $\beta_V$  или, иными словами, при неслишком низких значениях высоты барьера  $U'_g$ , когда характерное время термоэмиссии  $\tau_e$  превышает время жизни ионов на ловушках  $\tau_t = \tau_0 e^{E_t/kT}$ . По мере увеличения  $\beta_V$  или уменьшения  $U'_g$  соотношение между  $\tau_e$  и  $\tau_t$  рано или поздно инвертируется, деполяризация перестает лимитироваться барьером, и все меньшая часть поляризационного заряда вследствие запаздывания выброса ионов из ловушек будет стекать по термоэмиссионному механизму. При этом характер пиков деполяризации должен существенно измениться: следует ожидать прогрессивно нарастающей асимметрии пиков, смещения их максимумов в направлении  $V_g < 0$  и появления на кривых релаксации “хвостов” медленно затухающего тока, который вообще может перестать зависеть от  $V_g$ , обратившись в функцию лишь реального времени  $t$  в соответствии с классическим экспоненциальным законом релаксации  $I \sim e^{-t/\tau_t}$ . Таким образом, с увеличением, при прочих равных условиях, скорости развертки  $\beta_V$ , можно, в принципе, наблюдать все основные стадии релаксации — квазиравновесную, динамическую и максвелловскую.

Проведенный анализ стимулировал постановку экспериментов по динамической ионной деполяризации Si-MOP-структур. Измерения проводились в атмосферных условиях по методике [9] на структурах Al (полевой электрод,  $S =$

$2.4 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2$ ) —  $\text{SiO}_2$  (термический окисел толщиной  $h = 1700 \text{ \AA}$ , сформированный в сухом кислороде при  $1100^\circ\text{C}$ ) —  $(100)\text{Si}$  (концентрация свободных электронов  $n = 1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$  при  $T = 300 \text{ K}$ ). Специально подвижные ионы в слой  $\text{SiO}_2$  не вводились; для исследований отбирались образцы с положительными значениями напряжения плоских зон ( $V_{\text{FB}} \geq 1 \text{ В}$ ). Образец нагревался до заданной температуры  $T_0 \geq 150^\circ\text{C}$  при небольшом деполяризующем напряжении  $V_g \cong 1 \text{ В}$  с целью исключения эффектов остаточной или случайной поляризации. Начальная плотность ионов  $N_{\text{so}}$  у ГР  $\text{Si}/\text{SiO}_2$  варьировалась изменением времени ( $t \leq 5 \text{ мин}$ ) и напряжения ( $V_g \leq +5 \text{ В}$ ) поляризации, проводившейся при  $T_0 = \text{const}$ . Значения  $N_{\text{so}}$  определялись по площади пиков тока деполяризации. Квазипостоянная составляющая тока  $I = C_{\text{SiO}_2} \cdot \beta_V$  ( $C_{\text{SiO}_2}$  — емкость диэлектрического промежутка МДП-структуры), отчетливо проявлявшаяся на начальной стадии изменения  $V_g$ , вычиталась из суммарного тока.

На рис. 1, 2 представлено типичное семейство ВАХ деполяризации при  $T = 423 \text{ K}$  и различных значениях  $\beta_V$  и  $N_{\text{so}}$ . Видно, что при малых  $\beta_V < 0.06 \text{ В/с}$  пики симметричны: области начального нарастания тока всех кривых совпадают, с увеличением  $\beta_V$  амплитуда максимума тока возрастает, а его положение смещается в сторону деполяризующих напряжений ( $V_g < 0$ ). С увеличением  $N_{\text{so}}$  форма пиков практически не изменяется, а точка максимума тока сдвигается в сторону  $V_g > 0$ .

Зависимости  $V'_{\text{gm}}$  от  $\beta_V$  и от  $N_{\text{so}}$ , по данным рис. 1, 2, оказываются в соответствии с выражением (4) линейными в масштабах  $V'_{\text{gm}} - \lg \beta_V$  и  $V'_{\text{gm}} - \lg N_{\text{so}}$  с практически равными (по абсолютной величине) угловыми коэффициентами, которые приблизительно вдвое меньше расчетных —  $kT/0.43q$  (в 2.2 раза — для прямой  $V'_{\text{gm}} - \lg \beta_V$  и в 2.1 раза

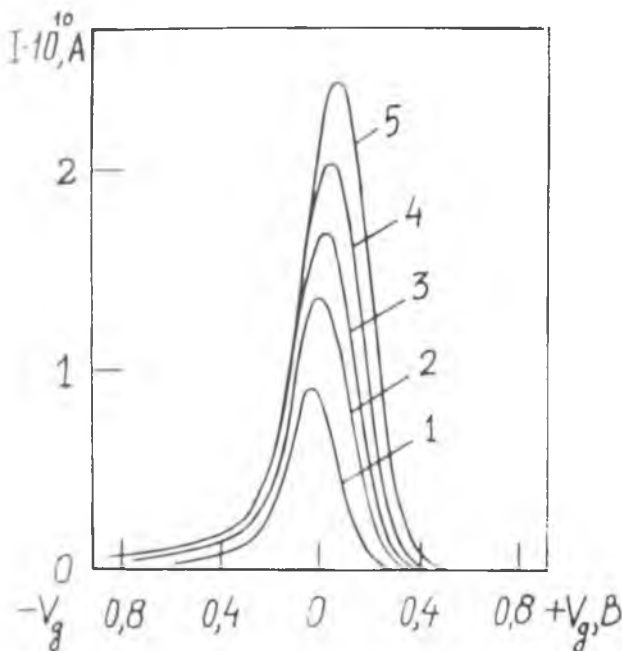


Рис. 2. Зависимости тока деполяризации  $I$  при  $\beta_V = 0.02$  В/с от начальной плотности ионов  $N_{so}$  у границы раздела Si/SiO<sub>2</sub> при температуре  $T = 423$  К.

$N_{so}$  возрастает с номером кривой в последовательности (2.8; 4.0; 6.2; 7.0; 8.0)  $10^{11}$  см<sup>-2</sup>.

— для прямой  $V'_{gm} - \lg N_{so}$ . Здесь, как и ранее  $V'_{gm} = V_{gm} + V_k$ , причем для системы Al-Si согласно [10]

$$qV_k \cong 0.38 + \{kT \ln[N_c(T)/n]\} - \{kT \ln[N_c(T)/10^{14}]\}_{T=300\text{К}} \text{ эВ,}$$

$N_c$  — эффективная плотность состояний в зоне проводимости Si при температуре  $T$ ,  $n = 10^{13}$  см<sup>-3</sup>. Для данных, приведенных на рис. 1, 2,  $V_k = 0.64$  В. Зависимость  $\lg I - V'_g$  в об-

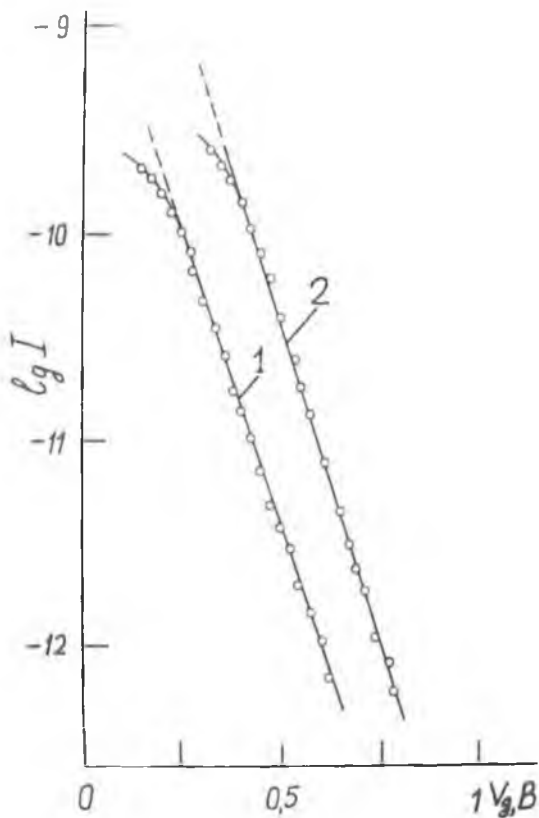
ласти начального нарастания тока  $V'_g - V'_{gm} \gg kT/q$  являются прямыми (рис. 3). тангенс угла их наклона также меньше теоретического [см. (1)] в  $\nu = 2.05$  (423 К) и  $\nu = 1.82$  (453 К) раз. Проявления фактора неидеальности  $\nu > 1$ , уменьшающегося с ростом  $T$ , характерны для термоэмиссионных явлений на контактах [11].

Хорошее согласие теории и эксперимента позволяет оценить подвижность ионов и ее энергию активации. Вводя коэффициент  $\nu$  в показатель экспоненты соотношения (4) получаем:

$$\mu = \mu_0 e^{E_a/kT} = \frac{\alpha \beta \nu h}{2\pi q V'_{gm} N_{so}} e^{qV'_{gm}/\nu kT}$$

Подставляя в это выражение экспериментальные значения  $\beta_V = 0.02$  В/с;  $h = 1.7 \cdot 10^{-5}$  см;  $N_{so} = 1 \cdot 10^{12}$  см $^{-2}$ ;  $V_k = 0.64$  В;  $V'_{gm} = 0.7$  В (423 К);  $N_{so} = 0.8 \cdot 10^{12}$  см $^{-2}$ ;  $V_k = 0.67$  В;  $V'_{gm} = 0.765$  В (453 К), а также наиболее надежные величины  $\nu$ , определенные по наклонам ВАХ (рис. 2),  $\nu = 2.05$  (423 К);  $\nu = 1.82$  (453 К), находим при  $\alpha_{SiO_2} = 3.9$ ;  $\mu(423 \text{ К}) \cong 2.5 \cdot 10^{-8}$ ,  $\mu(453 \text{ К}) \cong 1.1 \cdot 10^{-7}$  см $^2$ /В·с и  $E_\mu \cong 0.8$  эВ.

Рассмотренная ситуация реализуется только при малых  $\beta_V$ . С ростом  $\beta_V$ , как и ожидалось, характер пиков резко изменяется, они становятся все более асимметричными, их максимумы смещаются в направлении  $V_g < 0$ , а на хвостах кривых отчетливо проявляется экспоненциальный закон релаксации (рис. 4, 5). Как явствует из рис. 4, зависимости  $I(V'_g)$  в области нарастания тока и  $V'_{gm}(\beta_V)$  перестают следовать соотношениям (1) и (4). Эти факты однозначно указывают на присутствие в слое  $SiO_2$  ионных ловушек, не успевающих при больших  $\beta_V$  опустошаться за времена термоэмиссии свободных ионов через барьер  $U'_g$ . Необходимо полагать, что в начале опыта практически весь ионный заряд сосредоточен на ловушках, поскольку при самых вы-



**Рис. 3.** Динамические ВАХ  $\lg I - V_g$  в области начального нарастания тока деполяризации при температурах 423 (1) и 453 К (2),  $\beta_V = 0.02$  В/с,  $N_{s0} \cong 1 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ .

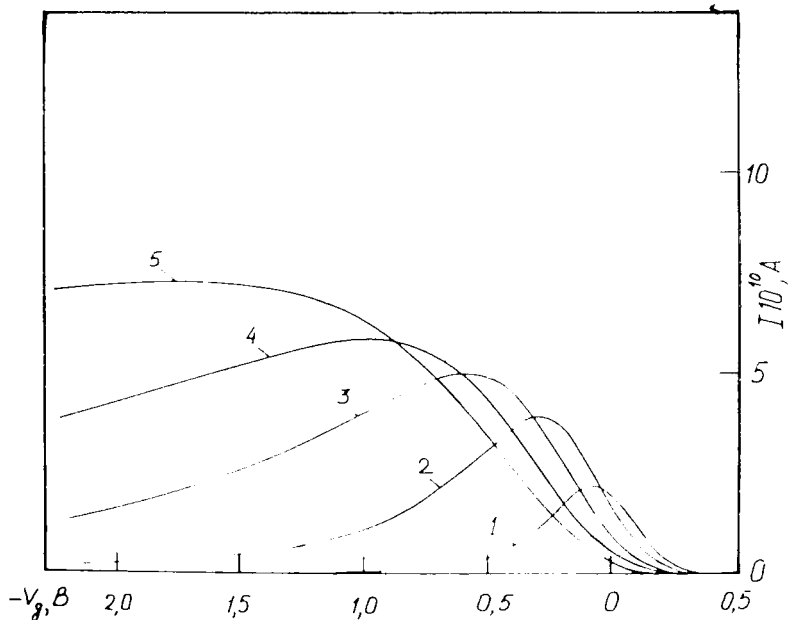


Рис. 4. Динамические ВАХ деполяризации  $I(Vg)$  при больших скоростях развертки  $\beta_V$  ( $T = 423$  К,  $N_{so} \approx 7.4 \cdot 10^{11}$  см $^{-2}$ ).

$\beta_V$  возрастает с номером кривой в последовательности 0.06; 0.2; 0.5; 1.0 и 2.0 В/с.

соких  $\beta_V$  ( $> 0.2$  В/с) основной вклад в площадь пика деполяризации дает именно экспоненциальный хвост кривых релаксации. Это явствует, в частности, из зависимости от  $\beta_V$  плотности ионов  $\tilde{N}_{so} = \tilde{I} \tau_t / qS$  ( $\tilde{I}$  — ток в момент времени  $t$ , отвечающий переходу к экспоненциальному закону релаксации). Данная зависимость испытывает отчетливую тенденцию к насыщению на уровне, близком к исходному значению (вставка на рис. 5). Заполнение ловушек нельзя считать предельным, по крайней мере, на уровне достигаемых значений  $N_{so} \leq 2 \cdot 10^{12}$  см $^{-2}$ , в противном случае при больших  $\beta_V$  на нарастающей ветви тока должен был бы выполняться термоэмиссионный закон кинетики деполяризации свободных ионов (1) со значениями  $N_{so}$ , отвечающими

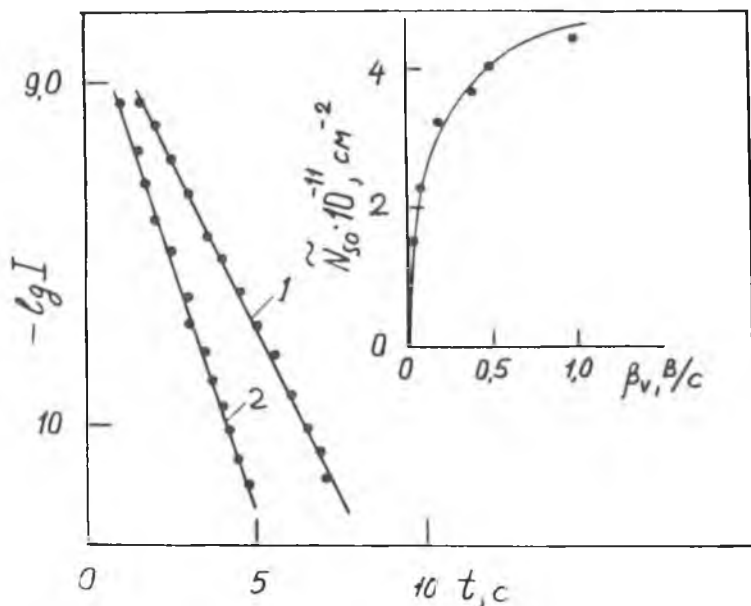


Рис. 5. Временные зависимости тока на "хвостах" кривых деполяризации в полулогарифмическом масштабе при  $\beta_V = 0.5$  В/с.

1 —  $T = 423$  К; 2 —  $T = 453$  К. Прямая 2 лежит ниже прямой 1 поскольку с ростом температуры относительный вклад экспоненциального хвоста в площадь пика деполяризации уменьшается. На вставке — зависимость от скорости развертки  $\beta_V$  плотности ионов  $N_{50}$ , рассчитанной по величине заряда, перетекшего через диэлектрический промежуток в течение "экспоненциальной" релаксации при температуре 423 К ( $N_{50} \approx 7.4 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ ).

начальному состоянию поляризации, что противоречит опыту (ср. рис. 1 и 4). Таким образом, с уменьшением  $Uq$  или с увеличением  $\beta_V$  вследствие постепенного обращения знака неравенства  $\tau_e > \tau_t$  наблюдается рассмотренный ранее плавный переход от режима термоэмиссионной деполяризации к режиму релаксации заполнения ловушек.

Линейность графиков  $\lg I - t$  (рис. 5) свидетельствует о моноэнергетичности ионных ловушек; это позволяет найти значения  $\tau_t$  и по их зависимости от температуры опреде-

лить энергию  $E_t$ . На основании данных рис. 5 имеем:  $\tau_t \cong 2$  с (423 К); 1.4 с (453 К), и  $E_t \cong 0.2$  эВ, что позволяет определить истинное значение  $E_\mu \cong 0.8 - 0.2 = 0.6$  эВ, которое очень близко к энергии активации подвижности ионов  $\text{Na}^+$ , определенной методом времен пролета при очень высоких  $N_{so}$  ( $\geq 5 \cdot 10^{13}$  см $^{-2}$ ), т. е., по-видимому, при предельном заполнении ловушек [1, 12]. (Определение концентрации ловушек  $N_t$ , а следовательно и величины  $\Theta$  возможно только при значениях  $N_{so}$ , обеспечивающих, как минимум, их предельное заполнение [13], которого в настоящих опытах достичь не удалось). Согласие найденной величины  $E_\mu$  с литературными данными, как и эволюция формы пиков деполяризации с ростом  $\beta_V$  (симметричных при малых  $\beta_V$  и проявляющих экспоненциальный хвост при больших) подтверждают концепцию объемных ловушек.

Таким образом, эксперимент хорошо воспроизводит в общем простую качественную картину кинетики деполяризации. У ГР с Si ионы локализируются на неглубоких объемных ловушках в узкой области с набегом потенциала меньшим или порядка  $E_t/q$ . При не слишком больших  $\beta_V$  скорость делокализации определяется двумя характерными временами: временем термоэмиссии  $\tau_e$  через естественный барьер  $U'_g = qV'_g$ , образуемый поляризующим напряжением  $V'_g > 0$ , и временем жизни ионов  $\tau_t$  на объемных ловушках. В зависимости от величины  $\beta_V$  реализуются либо квазистационарный режим транспорта ионов через барьер  $U'_g$  (малые  $\beta_V$ ), либо классическая кинетика опустошения ловушек (большие  $\beta_V$ ). При очень высоких  $\beta_V$  ( $\beta_V \rightarrow \infty$ ), т. е. практически на ступенчатых сигналах напряжения, должны проявляться хорошо известные из физики токов, ограниченных пространственным зарядом, время-пролетные эффекты [13, 14], дисперсионный перенос [15, 16] и т. д. Однако опыты по наблюдению такого рода эффектов требуют развития иной техники и новых интерпретационных подходов.

### Список литературы

1. Verwey J. F., Amerasekera E. A., Bisschop J. // Rep. Prog. Phys. 1990. 53. 1297.
2. Horner G. S., Kleefstra M., Miller T. G., Peters M. A. // Solid State Technol. 79 (June). 1995.
3. Stagg J. P., Boudry M. R. // J. Appl. Phys. 1981. V. 52. P. 885.
4. Choquet C., Plossu C., Berenguer M., Balland B. // Solid Films. 1988. V. 167. P. 45.
5. Greeuw G., Verwey J. F. // J. Appl. Phys. 1984. V. 56. P. 2218.
6. Kuhn M., Silversmith D. J. // J. Electrochem. Soc.: Solid State Science. 1971. V. 118. P. 966.
7. Tangena A. G., Middelhock J., de Rooij N. F. // J. Appl. Phys. 1978. V. 49. P. 2876.
8. Tangena A. G., de Rooij N. F., Middelhock J. // J. Appl. Phys. 1978. V. 49. P. 5576.
9. Ждан А. Г., Маркин Ю. В., Митрохин А. В., Панченко Р. В. // Электронная промышленность. 1990. № 6. С. 43.
10. Зи С. Физика полупроводниковых приборов. М.: Мир, 1984. Т. 1, 2.
11. Шур М. Современные приборы на основе арсенида галлия М.: Мир, 1991.
12. Krieglner R. J., Devenyi T. F. // Thin Solid Films. 1976. V. 36. P. 435.
13. Ламперт М., Марк П. Инжекционные токи в твердых телах. М.: Мир, 1973.
14. Као К., Хуанг В. Перенос электронов в твердых телах. М.: Мир, 1984.
15. Montroll E. W., Weiss G. // J. Math. Phys. 1965. V. 6. P. 167.
16. Звягин И. П. Кинетические явления в неупорядоченных полупроводниках. М.: Издательство Московского Университета, 1984.

# О ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ КРИСТАЛЛОВ БЕРЛИНИТА

Б. Н. Колодиев, В. И. Люгин, А. И. Могчаный,  
П. П. Шванский

Авторами продолжены работы [1, 2] по синтезу и изучению физических свойств ортофосфата алюминия (берлинита) с целью оптимизации техпроцесса получения его кристаллов высокого качества и больших размеров гидротермальным методом. Готовится серия сообщений о свойствах берлинита, синтезированного в различных условиях. Настоящий доклад является первым из этой серии. Здесь приводятся результаты экспериментального изучения кристаллов берлинита, выращенных в растворе ортофосфорной кислоты.

Самые первые кристаллы были у нас получены известным методом подъема температуры, предложенным в 1954 году Стенли [3]. В дальнейшем такие кристаллы использовались для затравок. Для получения однородных кристаллов с минимальным содержанием ростовых дефектов был разработан метод гидротермального синтеза кристаллов  $AlPO_4$  в условиях постоянного температурного градиента [4]. Для обеспечения устойчивого роста кристаллов в температурной области ретроградной растворимости использовался набор стандартных приемов, подробно описанный в литературе. Защита стенок автоклава от коррозии при температурах не более  $300^\circ C$  осуществлялась путем применения тефлоновых вкладышей. Выращивание берлинита проводилось в диапазоне температур  $145\text{—}185^\circ C$ , при температурном перепаде  $\Delta T = 5\text{—}10^\circ C$ , концентрации растворителя  $H_3PO_4$  от 4 М до 8.7 М.

В настоящем сообщении рассмотрен фазовый переход в кристаллах  $AlPO_4$ , впервые описываются температурные и временные изменения электрических свойств этого соединения. Приводятся результаты измерения статической электропроводности и динамических диэлектрических ха-

рактических (частотный диапазон 50—20 000 Гц) в интервале температур 20—600°C, охарактеризованы инфракрасное пропускание в диапазоне 2000—4000 см<sup>-1</sup> и оптическая активность кристаллов берлинита. Пьезоэлектрические и инфракрасные измерения подтверждают известные выводы о больших значениях пьезомодулей берлинита по сравнению с кварцем и о возможности прогнозирования пьезо- и акустических свойств кристалла по интенсивности полосы поглощения 3300 см<sup>-1</sup>.

Предсказанное теоретически [5] наличие в кристаллах берлинита температурно-стабильных срезов, обладающих к тому же большими значениями коэффициента электромеханической связи по сравнению с кварцем, обусловило естественное желание использовать кристалл этого соединения в ультразвуковой технике, в частности, в устройствах на различно ориентированных срезах берлинита, работающих на объемных и поверхностных акустических волнах (ОАВ и ПАВ). Тщательное изучение фундаментальных физических свойств берлинита дает возможность предсказать конкретные характеристики акустических волн (АВ) в этом соединении. Так, для расчета коэффициента электромеханической связи и частотно-температурных характеристик устройств на АВ необходимо иметь точные значения упругих, пьезоэлектрических и диэлектрических констант, а также их зависимости от температуры. С этим связана актуальность исследования физических свойств кристаллов берлинита и изучения зависимости физических характеристик берлинита, в том числе вышеназванных, от технологии выращивания, поскольку существование такой зависимости установлено экспериментально [6, 7].

Для проведения необходимых измерений были изготовлены несколько серий образцов в виде плоскопараллельных пластин, ориентированных перпендикулярно либо оптической, либо электрической оси. Поверхности пластин обрабатывали по следующим параметрам шероховатости:  $\sqrt{0.5}$  в случае электрических измерений и  $\sqrt{0.025}$  при съемке оптических спектров. Для улучшения электрического контакта

пластин с измерительными электродами на поверхности пластин наносили слой платины методом катодного распыления на установке УВР-2.

Измерения показывают, что, в отличие от кварца, кристаллы берлинита обладают прямо противоположной анизотропией электрических свойств. Удельное объемное сопротивление ( $\rho$ ) вдоль оси Z на 1—1.5 порядка больше, чем по оси X, и составляет  $10^{14}$ — $8 \cdot 10^{15}$  Ом·см.

Как известно, диэлектрическая проницаемость ( $\epsilon$ ) и ее температурный коэффициент (ТК $\epsilon$ ), так же как пьезомодули, являются важнейшими характеристиками пьезоэлектрического кристалла, поскольку определяют коэффициенты электромеханической связи, температурные коэффициенты задержки сигнала в ультразвуковой линии задержки (УЛЗ) и т. д. Невоспроизводимость параметров УЛЗ и углов температурно-компенсированных срезов в кристаллах берлинита связана чаще всего именно с различиями в значениях  $d$ ,  $\epsilon$ , ТК $\epsilon$  этих кристаллов.

Прецизионные измерения (мост 1620-А, произв. США) емкости берлинитовых конденсаторов (для определения  $\epsilon$ ) проводились на частоте 1кГц с точностью 0.01 %. Отсутствие у берлинита привычного для кварца характера анизотропии свойств проявилось в определенных с точностью  $\pm 0.6$  % значениях диэлектрической проницаемости: для кварца —  $\epsilon_{11} = 4.5$ ,  $\epsilon_{33} = 4.6$  [8], для берлинита по нашим измерениям, повторившим результаты [1],  $\epsilon_{11} = 4.72 \pm 0.03$ ;  $\epsilon_{33} = 4.59 \pm 0.03$ .

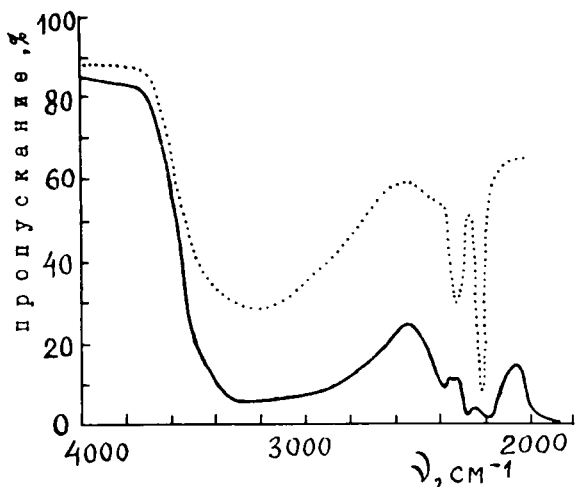
Значения диэлектрической проницаемости берлинита, приводившиеся в литературе, различаются у разных исследователей. Наряду со значением  $\epsilon_{11} = 6.05$ , которое дал Мэзон [9, стр. 188], первым измеривший эту характеристику, в литературе сообщается и целый ряд других [10—16 и пр.]. В [11] приводится значение  $\epsilon_{11} = 6.024 \pm 0.02$  на 1 кГц, в [16] —  $\epsilon_{11} = 4.60$  с погрешностью 2 %. По данным работы

[13],  $\epsilon_{11} = 5.47$ ,  $\epsilon_{33} = 5.37$ , а в [12] показан иной характер анизотропии:  $\epsilon_{11} = 4.7$ ;  $\epsilon_{11} = 4.8$ . В [14] отмечалась меньшая, чем по нашим измерениям, анизотропия диэлектрической проницаемости  $\text{AlPO}_4$ :  $\epsilon_{11} = 4.67$ ;  $\epsilon_{33} = 4.62$ . Полученные нами значения  $\epsilon_{11}$  и  $\epsilon_{11}$  наиболее близки приведенным в работе [15], согласно которым  $\epsilon_{11}$  несколько превышает  $\epsilon_{33}$ .

В настоящей работе определяли пьезоэлектрический модуль кристаллов  $d_{11}$  из продольного пьезоэффекта в статическом режиме, прикладывая к пьезоэлектрической пластине, ориентированной перпендикулярно оси X, сжимающую (растягивающую) нагрузку и измеряя величину пьезоэлектрического заряда, возникающего на поверхности пластины, с точностью 4 %. Для этого использовался электрометрический вольтметр постоянного тока ВК2-16. Точность ориентировки пластин была не лучше  $\pm 2$  град. Все пластины, на которых проводились измерения, имели то или иное количество мелких двойников, что несколько занижает измеренные значения  $d_{11}$ .  $d_{11} = (3.45-4.20) \cdot 10^{-12}$  К/Н. У других авторов значения  $d_{11}$  различаются, в  $10^{-12}$  К/Н: 3.33 [9], 3.67 [11], 3.0 [14] и т. д.

Из-за наличия мелких двойников у кристаллов берлинита может наблюдаться разброс значений удельного угла оптического вращения от 8 до 16 град/мм.

Экспериментально установлено, что диэлектрическая проницаемость кристаллов берлинита, существенно зависящая, как и другие физические характеристики, от условий его получения [7], определяется количественным содержанием примеси воды, которое может достигать 0.35 молекулярных % при гидротермальном синтезе [6]. В работе американских исследователей [6] была получена зависимость диэлектрической проницаемости берлинита от коэффициента поглощения при 3.1 мкм, который, как показано на рисунке в [6], изменяется от 19 до 96  $\text{см}^{-1}$ , что соответствует 0.25—1.21 мол. %  $\text{H}_2\text{O}$  (ОН ?) в кристаллах.



**Рис. 1.** Типичный спектр ИК-пропускания кристаллов берлинита.  
 ..... — по [6]. — — наши данные.

Почти все кристаллы берлинита, получаемые в гидротермальных средах, содержат то или иное количество воды [7]. Однако формы вхождения воды в кристаллы берлинита различны. Широкая полоса поглощения около  $3300\text{ см}^{-1}$ , чаще всего наблюдаемая в кристаллах берлинита, приписывается воде, находящейся в жидких включениях [17]. Структурные полосы ОН-колебаний практически не проявляются. Коэффициент экстинкции ( $\alpha$ ) в таких кристаллах в области  $3300\text{ см}^{-1}$  превышает  $3.5\text{ см}^{-1}$  (рис. 1). При более низких значениях  $\alpha$  на эту широкую полосу накладываются полосы поглощения, обусловленные колебаниями решетки и ОН-групп. Интенсивность бесструктурной полосы в области около  $3300\text{ см}^{-1}$  для различных кристаллов неодинакова, что свидетельствует о возможности синтеза берлинита с пониженным содержанием воды.

Диэлектрические характеристики кристаллов берлинита неустойчивы, в особенности при изменении температуры.

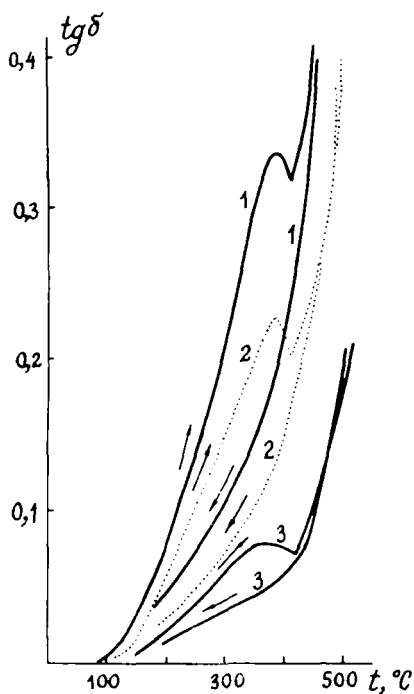
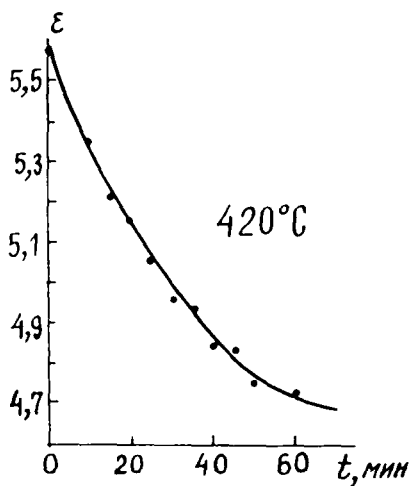


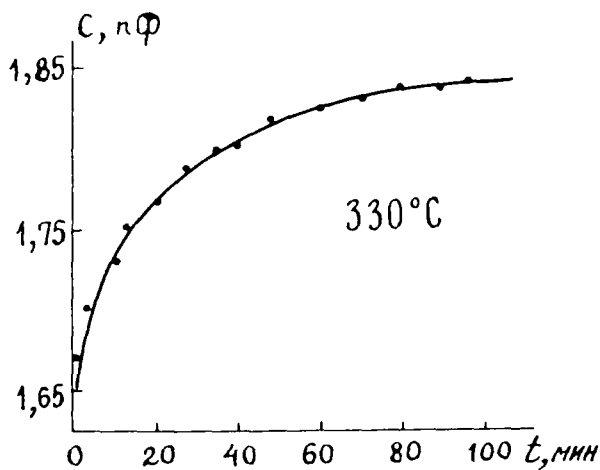
Рис. 2. Температурная зависимость диэлектрических потерь  $\text{AlPO}_4$ .  
Частоты измерения, кГц: 1 — 0.5, 2 — 1.0, 3 — 5.0.

При температурах ниже комнатной наблюдается отмеченная в литературе заметная диэлектрическая релаксация. Изменение  $\epsilon$  и тангенса угла диэлектрических потерь ( $\text{tg}\delta$ ) при нагревании образцов от комнатной температуры до  $560^\circ\text{C}$  сопровождается гистерезисом (рис. 2). Гистерезисный характер изменений диэлектрических характеристик берлинита при циклическом изменении температуры связывают с явлениями адсорбции и десорбции воды в этих кристаллах [18].

Нестабильность  $\epsilon$  и  $\text{tg}\delta$  исследованных образцов берлинита иллюстрируется и рис. 3. При неизменной тем-



a



б

Рис. 3. Изотермическое изменение диэлектрической проницаемости со временем. а —  $420^\circ\text{C}$ ; б —  $330^\circ\text{C}$ .

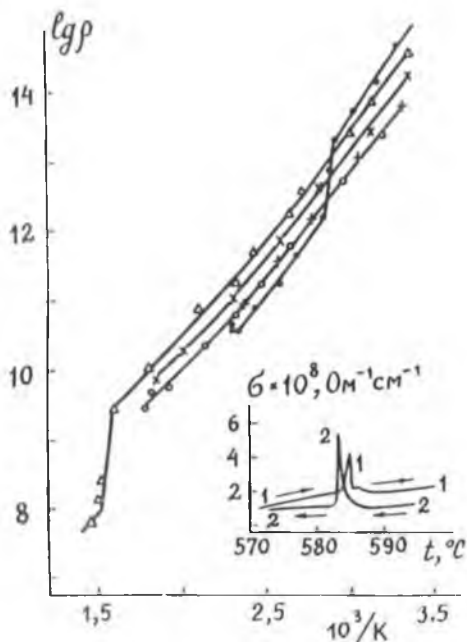


Рис. 4. Температурная зависимость удельного сопротивления берлинита.

1 — обр. № 1;

2 — обр. № 2.

Обр. № 3:

первое нагревание (●) и охлаждение (+);

второе нагревание (○) и охлаждение (x);

третье нагревание (Δ).

ких устройств из кристаллов берлинита в этом случае будут нестабильными.

При проведении исследований было установлено наличие нового эффекта, который не был обнаружен другими авторами. Эффект состоит в скачкообразном уменьшении (на несколько порядков величины) сопротивления в узком интервале температур (рис. 4). Были проведены контрольные измерения  $\rho$  при многократных циклах нагрев — охлаждение с визуальным осмотром образцов после каждого цикла. При этом максимальная температура нагрева в каждом цикле превышала достигавшуюся в предыдущем цикле. Установлено, что при нагревании до температуры скачка  $\rho$  образцы остаются прозрачными. Нагрев образцов до темпе-

ратуры выше той, при которой значения  $\rho$  уменьшаются скачкообразно, приводит к их необратимому помутнению.

В работе [19] сообщалось о помутнении образцов берлинита после их нагревания до температуры выше  $600^{\circ}\text{C}$ . Показанные на рис. 4 температуры проявления этого эффекта согласуются с результатами работы Ючино и Кросса [20], в которой было указано, что образцы становятся “существенно молочными” при нагревании выше  $400^{\circ}\text{C}$ .

В отличие от этих авторов, которые не смогли наблюдать  $\alpha$ - $\beta$  переход по изменению упругой постоянной  $\epsilon_{33}$  из-за непрозрачности помутневших образцов, нам удалось проследить кинетику перехода  $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ , поскольку для электрических характеристик оптическая прозрачность образцов не является критичной (вставка на рис. 4). Наблюдаемый по температурным изменениям  $\rho$  фазовый  $\alpha$ - $\beta$  переход в кристаллах берлинита имеет точку Кюри  $586 \pm 0.1^{\circ}\text{C}$ . Результаты, представленные на рис. 4 (кривые 1 и 2), так же как вышеобсуждавшиеся данные по температурным зависимостям комплексной диэлектрической проницаемости, свидетельствуют о нестабильности электрических характеристик исследованных кристаллов берлинита. Эта нестабильность, как уже отмечалось выше, вызывается наличием примесной воды, различиями в ее концентрации, а также трансформацией дефектов, связанных с примесной водой, при изменении температуры.

Из основных тенденций в работах последнего времени можно назвать получение “сухих” берлинитов (почти безводных), которые отличаются лучшими характеристиками. Это демонстрировали работы, сообщавшиеся еще на 39-м и 40-м международных симпозиумах по контролю частот. Однако в [21] показано существенное улучшение электрических характеристик берлинита, синтезированного гидротермальным методом с использованием в качестве шихты специальных алюмофосфатных стекол [22]. Кристаллы, выращенные по описанной в [22] технологии, содержат, в отличие от полученного авторами [23] “сухого” берлинита, не-

которое количество примесной воды, входящей в кристалл, очевидно, в не совсем обычной форме, и отличаются, по данным [21], стабильными физико-техническими характеристиками для акусто- и пьезоэлектроники. Кроме того, эти кристаллы остаются прозрачными при нагревании до 620°C [21], а не мутнеют при 400—450°C, о чем говорилось выше. Представляются перспективными кристаллы берлинита, выращиваемые в серноокислом растворе, получение и свойства таких кристаллов будут рассмотрены в следующем нашем сообщении.

### Список литературы

1. Андреев А. П., Колодиева С. В., Хаджи В. Е., Шванский П. П. // Тезисы докладов III Всесоюзной конференции "Актуальные проблемы получения и применения сегнето- и пьезоэлектрических материалов и их роль в ускорении научно-технического прогресса" (г. Москва, 24—26 августа 1987 г.) М.: НИИТЭХИМ, 1987. С. 21.
2. Lyutin V. I., Kolodiev B. N., Motchany A. I., Shvansky P. P. // Program 1994 IEEE International Frequency Control Symposium 1—3 June 1994. Westin Hotel—Copley Place. Boston, Massachusetts. P. 19.
3. Stanley J. M. // Industr. Engr. Chem. 1954. V. 46. № 8. P. 1684—1689.
4. Шванский П. П., Лютин В. И., Хаджи В. Е. // 7 Всесоюзная конференция по росту кристаллов. Расширенные тезисы. М.: Произв.-издат. комбинат ВИНТИ, 1988. Т. 2. С. 158.
5. Harmon D., Morency D., Soluch W. et al. // IEEE Ultrasonics Symposium Proceedings. Cherry Hill. 1978. P. 594—597.
6. Kolb E. D., Glass A. M., Rosenberg R. L. et al. // Proceedings IEEE Ultrasonics Symposium. Chicago. 1981. V. 1. P. 332—336.
7. Byrappa K., Venkatachalapathy V., Puttaraj B. // J. Mater. Sci. 1984. V. 19. № 9. P. 2855—2862.
8. Ward R. W. // Proceedings 38 Annual Frequency Control Symposium, Philadelphia, 29 May—1 June 1984. New York: N. Y. 1984. P. 22—31.
9. Мэзон У. Пьезоэлектрические кристаллы и их применения в ультразвуке. М.: ИЛ, 1952. 447 с. (Mason W. P. Piezoelectric Crystals and Their Applications to Ultrasonics. Van Nostrand, New York, 1950.)
10. Bechman R. // Phys. Rev. 1958. V. 110. № 5. P. 1060—1061.
11. Kolb E. D., Laudise R. A. // Proceedings 35<sup>th</sup> Annual Frequency Control Symposium, USAERADCOM, Ft. Monmouth, May 1981. P. 291—296.
12. Baily D. S., Andle J. C., Lee D. L. et al. // Ultrasonics symposium. Proceedings. Atlanta, Nov. 1983. V. 1. New York. 1983. P. 335—340.
13. Wang H., Xu B., Liu X. et al. // J. Crystal Growth. 1986. V. 79. Part 1. № № 1—3. P. 227—231.
14. Сильвестрова И. М., Писаревский Ю. В., Заерева О. В., Штернберг А. А. // Кристаллография. 1987. Т. 32. В. 3. С. 792—794.

15. Сильвестрова И. М., Алешко-Ожевский О. А., Писаревский Ю. В. и др. // ФТТ 1987 Т. 29. В. 11. С. 3454—3456.
16. Токарев Е. Ф., Даньков И. А., Иванников В. И. и др. // Измерение параметров преобразователей и материалов для акустооптической и оптоэлектронной аппаратуры. М., 1988. С. 25—29.
17. Nagai K., Ogawa T., Okuda J. et al. // Proceedings 1<sup>st</sup> International Symposium on Hydrothermal Reactions, Tokyo, March 22—26, 1982. Tokyo, 1983. P. 496—508.
18. Scott J. F. // Phys. Rev. B. 1971. V. 4. № 4. P. 1360—1366.
19. Ecolivet C. and Poignant H. // Phys. status solidi (a). 1981. V 63. № 1. P. K107—K109.
20. Uchino K. and Cross L. E. // Proceedings 33<sup>rd</sup> Annual Frequency Control Symposium. 30 May—1 June, 1979. P. 110—117.
21. Dimitrova O. V., Yaroslavsky I. M., Kolodieva S. V. // International Symposium on Surface waves in solid and layered structures and National Conference (with International Participation) on acoustoelectronics 17—23 May 1994. Moscow—St.-Petersburg on board the Ship "Leonid Krasin". Program and abstracts. 1994. P. 98.
22. Алхамов А. А., Ярославский И. М., Пополитов В. И. и др. // ДАН СССР. 1985. Т. 284. № 4. С. 884—885.
23. Detaint J., Zarka A., Capelle B. et al. // Proceedings 40<sup>th</sup> Annual Frequency Control Symposium. 1986. P. 101—114.

# ИССЛЕДОВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ ЦИНКИТА, ЛЕГИРОВАННЫХ ПРИМЕСЯМИ

В. М. Дубовская, Е. В. Кортунова, В. И. Лютин

Цинкит ( $ZnO$ ), редко встречающийся в природе, обладает набором уникальных свойств и может найти широкое применение в пьезотехнике, опто- и акустоэлектронике. Пространственная группа симметрии цинкита —  $R\bar{6}_3mc$ , кристаллическая структура типа вюрцита. Особенности структуры и химических свойств позволяют растущим кристаллам легко захватывать примеси, которые при гидротермальном синтезе могут попадать в раствор как из шихты, так и из материала вкладыша, применяемого для защиты автоклава от агрессивных растворов.

С целью изучения влияния примесей на процессы кристаллизации и свойства цинкита были выращены кристаллы, легированные ионами переходных металлов ( $Mn$ ,  $Fe$ ,  $Co$ ,  $Ni$ ,  $Ni+Co$ ,  $Ni+Fe$ ) в различных концентрациях.

Опыты по выращиванию цинкита с примесями проводились по стандартной схеме перекристаллизацией шихты на затравки. В качестве шихты использовали таблетки, спеченные из порошкообразного реактива  $ZnO$ . Добавки в виде окислов помещали вместе с таблетками в камеру растворения. Затравками, как правило, служили моноэдрические пластины, вырезанные из беспримесных кристаллов.

Исследованы спектры поглощения легированных кристаллов  $ZnO$ , съемка которых проводилась на спектрофотометре "Specord M-40" в области  $30\,000$ — $11\,000\text{ см}^{-1}$ .

Кристаллы  $ZnO$  с  $Mn$  — красного цвета, в спектрах наблюдается поглощение, захватывающее почти всю видимую область (край поглощения  $\sim 18\,000\text{ см}^{-1}$ ), т. е. максимум пропускания, находящийся в красной области, и определяет окраску кристаллов. Полосы поглощения ионов  $Mn^{2+}$  наблюдать не удалось из-за значительной концентрации вошедшей легирующей примеси.

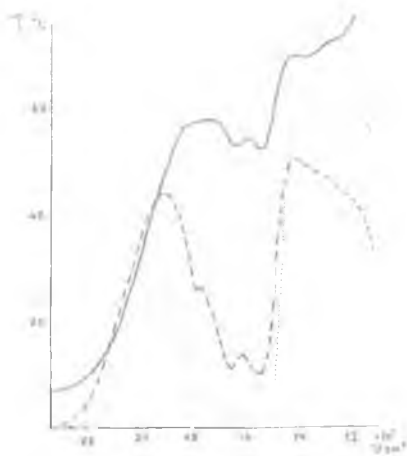


Рис. Спектры поглощения легированных кристаллов ZnO.

Кристаллы ZnO с Fe имеют окраску от желто-зеленой до коричневой. Оттенок окраски зависит от соотношения интенсивностей полосы переноса заряда кислород-железо ("вырезает" синие области пропускания) и полосы поглощения ионов  $Fe^{2+}$  в тетраэдрической координации (максимум полосы находится в области  $\sim 8000 \text{ см}^{-1}$ ), коротковолновый край которой попадает в видимую область.

По спектрам поглощения можно заключить, что основная часть ионов железа находится в двухвалентном состоянии в тетраэдрической координации. Наличие интенсивной полосы переноса заряда свидетельствует о вхождении части ионов железа в трехвалентном состоянии.

Кристаллы ZnO с Co имеют ярко-зеленую окраску. В спектре поглощения имеется широкая интенсивная полоса в области  $15\,000\text{--}18\,000 \text{ см}^{-1}$ , которую можно связать с переходом  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1 (t_2^5 e^2)$  ионов  $Co^{2+}$  в тетраэдрической координации.

Кристаллы ZnO с Ni — тускло-желтого цвета. В спектре поглощения (см. рисунок) наблюдаются две малоинтенсивные полосы с максимумами:  $12\,400$  и  $13\,500 \text{ см}^{-1}$ , широкая двойная полоса  $15\,280$  и  $16\,400 \text{ см}^{-1}$ , узкая  $17\,700$  и широкая малоинтенсивная полоса  $22\,500 \text{ см}^{-1}$ . Наблюдаемые полосы поглощения можно объяснить вхождением ионов  $Ni^{2+}$  в тетраэдрические позиции: полосы  $12\,400$ ,  $13\,500 \text{ см}^{-1}$  — переходом  ${}^3T_1 \rightarrow {}^3T_2 (t_2^5 e^3)$ ;  $15\,280$ ,  $16\,400 \text{ см}^{-1}$  —  ${}^3T_1 \rightarrow {}^3A_2$

( $t_2^6 e^2$ );  $17\,700\text{ см}^{-1}$  — интеркомбинационным переходом  ${}^3T_1 \rightarrow {}^1E$  ( $t_2^6 e^2$ ) и  $22\,500\text{ см}^{-1}$  —  ${}^3T_1 \rightarrow {}^3T_1$  ( $t_2^5 e^3$ ).

Кристаллы ZnO с Ni и Co имеют неравномерную окраску: ярко-зеленую в пирамиде роста положительного моноэдра и светло-зеленую в пирамиде роста призмы  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ . В спектре поглощения ярко-зеленой части кристалла (см. рисунок) в области спектра  $15\,000\text{—}18\,000\text{ см}^{-1}$  наблюдается наложение широкой полосы  $\text{Co}^{2+}$  перехода  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$  ( $15\,000\text{—}18\,000\text{ см}^{-1}$ ) и полос поглощения ионов  $\text{Ni}^{2+}$  ( $15\,280$ ,  $16\,400$ ,  $17\,700\text{ см}^{-1}$ ). В спектре поглощения светло-зеленой области кристалла заметно слабее поглощение ионов  $\text{Co}^{2+}$ , но наблюдается коротковолновый край поглощения ионов  $\text{Fe}^{2+}$ , т. е. в пирамиде роста призмы  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$  происходит преимущественный захват неконтролируемой примеси железа по сравнению с кобальтом.

При выращивании кристаллов ZnO с Ni и Fe произошло выпадение фазы в призатравочной области. В спектрах поглощения наблюдаются полосы, связанные с вхождением ионов  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$  (внесен с шихтой) и отсутствуют полосы поглощения ионов железа. Можно предположить, что при одновременном легировании Ni, Fe, Co произошло выпадение фазы железа, и в структуру вошли ионы  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$ .

В спектрах рентгенолюминесценции исследованных кристаллов ZnO независимо от легирующей примеси наблюдается широкая полоса  $550\text{ нм}$  (желто-зеленое свечение).

Проведенные исследования дают возможность целенаправленно выращивать кристаллы цинкита различного цвета для использования их в качестве ювелирного сырья.

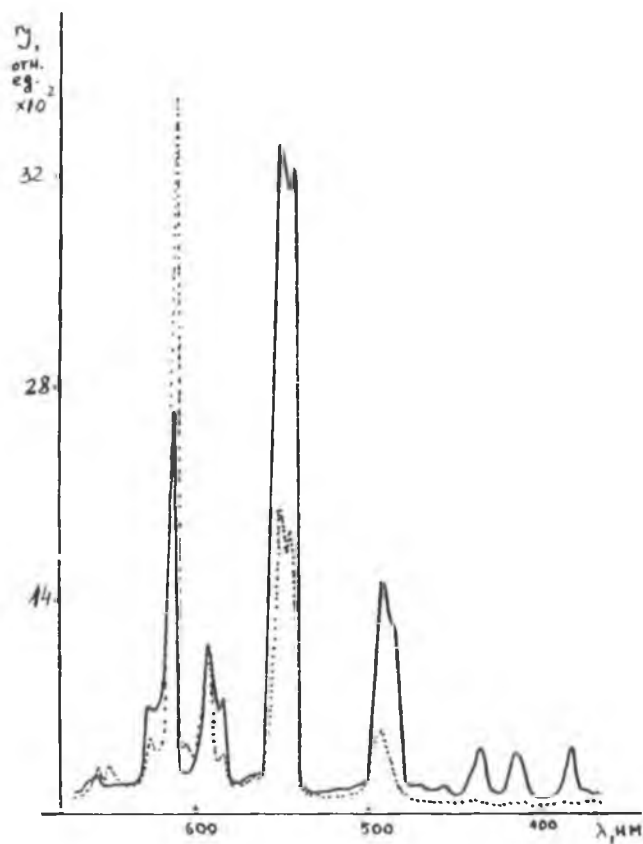
# О ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ТЕРБИЯ В МОНОКРИСТАЛЛАХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ТАНТАЛАТОВ

И. С. Быков, А. Б. Дубовский, Л. И. Казакова

Оптические и люминесцентные свойства нелегированных монокристаллов  $YTaO_4$  и  $GdTaO_4$  описаны нами ранее [1]. В настоящей работе приводятся результаты исследования свойств указанных кристаллов, легированных тербием, которые выращивались спонтанно методами направленной кристаллизации из расплава. Исходными реактивами служили оксиды иттрия ( $YO-M$ ), гадолиния ( $GdO-M$ ), тербия ( $TbO-M$ ) и тантала ( $TaO-I$ ). Оксиды смешивались в соответствии с химической формулой кристалла. Были выращены кристаллы с концентрацией тербия от 0.01 до полного замещения редкой землей в матрице кристалла. Смесь порошков спекалась в муфельной печи на воздухе при температурах 1200—1400°C в течение 5—10 часов. Из полученного спека в вакуумной печи (давление  $10^{-4}$  мм рт. ст.) из расплава получали монокристаллы при скорости протяжки контейнера 3—12 мм/ч. Кристаллы танталатов обладают совершенной спайностью, благодаря чему кристаллы распались на прозрачные пластинки. Пластинки были дефектными, содержали двойники и включения посторонней фазы, видимые в проходящем свете.

Спектры оптического поглощения снимались на спектрофотометре "Specord M-40". Спектры рентгенолюминесценции исследовались на спектрометре КСВУ с рентгеновской лампой БСВ-2 с вольфрамовым катодом.

В спектрах оптического поглощения легированных кристаллов танталатов наблюдались узкие полосы, характерные для поглощения ионов редких земель, а также широкая полоса в области  $20\,500\text{ см}^{-1}$ , вероятно, обусловленная поглощением дефектной танталатной группы. В спектрах рентгенолюминесценции образцов наблюдалось слабое свечение в области 315 нм ионов  $Gd^{3+}$ , а также широкая слабая по-



**Рис.** Спектр рентгенолюминесценции кристаллов  $\text{GdTaO}_4:\text{Tb}^{3+}$  (—) и  $\text{TbTaO}_4$  (· · ·).

Интенсивность спектра  $\text{TbTaO}_4$  увеличена в два раза.

лоса люминесценции в области 550 нм, вызванная дефектной танталатной группой. Интенсивная рентгенолюминесценция в области 350 нм в кристалле обусловлена, вероятно, просто свечением танталатной группы. При введении ионов тербия в указанные кристаллы в малых концентрациях (даже в виде неконтролируемой примеси) в спектрах оптического поглощения наблюдаются полосы поглощения ионов  $Tb^{3+}$ , в спектрах рентгенолюминесценции наблюдается 7 групп полос ионов  $Tb^{3+}$ : 380, 418, 437, 493, 544, 590, 630 нм. С увеличением концентрации активатора происходит тушение люминесценции.

В случае монокристалла  $GdTaO_4$  свечение танталатной группы перекрывается энергетическими уровнями  ${}^6P_{7/2}$ ,  ${}^6P_{5/2}$ ,  ${}^6P_{3/2}$  иона  $Gd^{3+}$ . Происходит перенос энергии к ионам  $Gd^{3+}$ , а также наблюдается свечение дефектной танталатной группы. При введении ионов тербия происходит ступенчатый перенос энергии от танталатной группы к ионам  $Gd^{3+}$ , а затем ионам  $Tb^{3+}$ . В образце с концентрацией  $Tb$  2 % почти вся энергия переносится к данным ионам, и люминесценция дефектной танталатной группы не наблюдается. В кристалле  $TbTaO_4$  энергия танталатной группы передается непосредственно ионам  $Tb^{3+}$  с люминесценцией на  ${}^5D_3$  уровне.

При высоких концентрациях ионов  $Tb^{3+}$  наблюдается частичное тушение люминесценции (рисунок).

Таким образом, исследования люминесценции кристаллов редкоземельных танталатов, легированных тербием, показали, что все кристаллы являются перспективными люминофорами.

Высокая эффективность люминесценции наблюдается в зеленой части спектра при концентрациях активатора, близких к 2 ат. %.

### Список литературы

1. Казакова Л. И., Иванова О. А., Дубовский А. Б., Семенкович Г. В. Выращивание и физические свойства монокристаллов редкоземельных ортотанталатов // Неорганические материалы. 1994. Т. 30. 5. С. 664—668.

# ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛЕГИРОВАННЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА

В. А. Лаптев, А. В. Помчалов, С. А. Мартынов,  
Ю. Н. Пальянов, Ю. М. Борздов, А. Ф. Хохряков

Алмаз является ковалентным широкозонным полупроводником, обладающим уникальной совокупностью свойств: высочайшей твердостью, износостойкостью, большей, чем у меди в пять раз теплопроводностью, химической и радиационной стойкостью, способностью легироваться электрически активными примесями. Благодаря этому алмаз представляет собой чрезвычайно перспективный материал [1] для высокотемпературной и радиационнстойкой электроники.

Важными научными и техническими достижениями к настоящему времени являются осуществление процесса [2] воспроизводимого выращивания методом температурного перепада в системе металл-углерод монокристаллов алмаза массой до 1.5 карат, практически не содержащих включений, а также разработка способов объемного легирования алмаза [3] в процессе роста примесями, обеспечивающими  $p$ - или  $n$ -тип его проводимости.

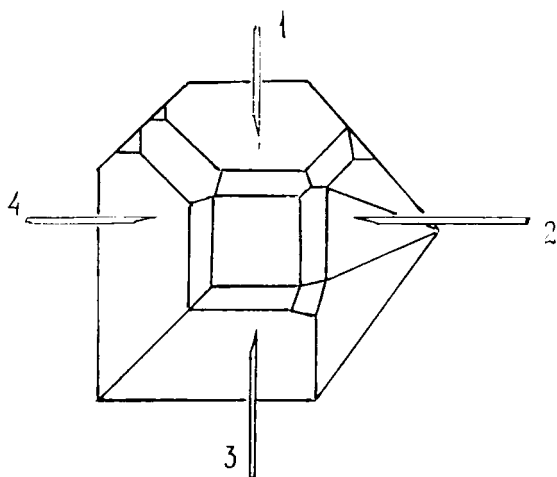
Целью настоящей работы являлось изучение электрофизических свойств монокристаллов алмаза, выращенных по методикам, описанным в [2, 3] и в присутствии легирующих примесей. Образцы для исследований представляли собой монокристаллы размером 1—4 мм, полученные в условиях, затруднявших захват примеси азота, и в присутствии примеси бора в количестве от 0.01 до 0.4 мас. % и мышьяка — в диапазоне концентраций от 1.5 до 4.0 мас. %.

Обычно содержание парамагнитного азота в нелегированных кристаллах составляет  $(3.5—5.0) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  при ширине центральной линии спектра ЭПР не более 2.6 Гс. Изучавшиеся алмазы содержали парамагнитный азот в существенно меньшем (до  $\sim 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ) количестве. Последнее обстоятельство, а также сравнительно малая скорость роста

(около 0.8 мг/час) являлись, по-видимому, основными причинами сложного габитуса кристаллов, на которых помимо октаэдрических и кубических наблюдались также хорошо развитые грани ромбододекаэдра, тетрагонтриоктаэдра и в отдельных случаях — тригонтриоктаэдра.

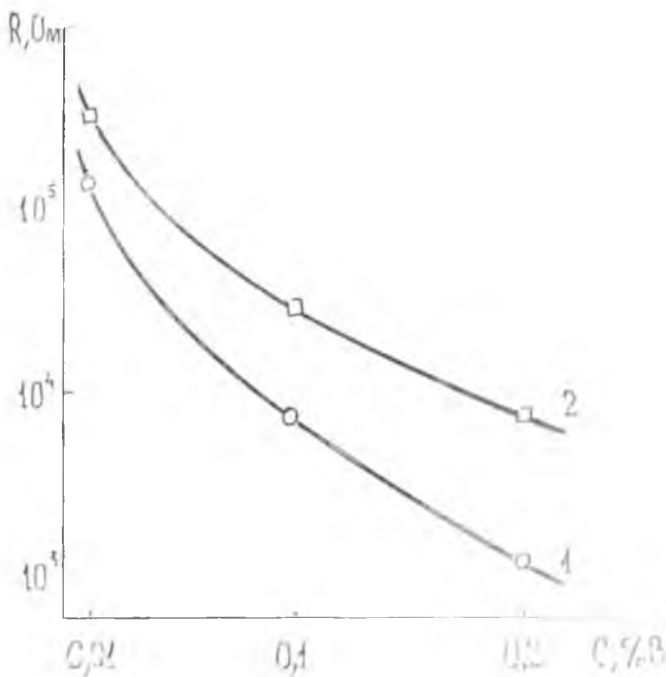
Для измерений было выбрано более двадцати образцов, отличавшихся типом проводимости (определялся по знаку термо-ЭДС) и содержанием легирующей примеси. Кристаллы  $n$ -типа, легированные As, были прозрачны и бесцветны, а легированные бором ( $p$ -типа) — имели фиолетовую окраску различной, в зависимости от содержания примеси, интенсивности. Все образцы практически не содержали включений, за исключением отдельных металлических частиц субмикронного размера, хаотично расположенных по их объему. Поверхность кристаллов — преимущественно зеркально-гладкая с редкими ростовыми аксессуориями, образующими положительный рельеф на гранях  $\{100\}$  или  $\{111\}$ . Три образца с максимальной концентрацией примеси бора представляли собой шпинелевые двойники с отчетливо выраженной двойниковой границей. Два образца  $n$ -типа проводимости были изготовлены в виде плоскопараллельных пластин из сколовшихся по плоскости спайности частей монокристаллов. Поверхность кристаллов перед измерениями обрабатывалась царской водкой в течение 15 мин., затем промывалась дистиллированной водой и высушивалась.

Измерения объемного электросопротивления образцов при комнатной температуре ( $R_{20}$ ) проводились на установке, состоящей из прибора МОМ-3 и специальной четырехзондовой ячейки с вольфрамовыми зондами, располагавшимися в одной плоскости и двух взаимно перпендикулярных направлениях. Усилие прижимов зондов регулировалось винтовой подачей до момента стабилизации измеряемой величины  $R_{20}$ , а диаметр пятна контакта зондов составлял  $\approx 15$  мкм. Каждый кристалл ориентировался в держателе таким образом, чтобы наибольшее количество зондов касалось одноименных граней (рис. 1).



**Рис. 1.** Схема взаимного расположения граней монокристалла и измерительных зондов ячейки (1, 2, 3, 4 — номера зондов).

На рис. 2 приведены результаты измерений  $R_{20}$  для образцов, в различной степени легированных примесью бора, морфологические особенности большинства этих кристаллов не позволяли осуществить контакт одновременно двух зондов к граням куба, поэтому рис. 2 отражает зависимость электросопротивления пирамид нарастания  $\{111\}$  и последовательной комбинации двух пирамид  $\{111\}$ – $\{100\}$  от содержания бора в среде кристаллизации. Видно, что в изученном интервале концентрации легирующей примеси с увеличением ее величины электросопротивление закономерно снижается, а преимущественный захват этой примеси пирамидами  $\{111\}$  по сравнению с  $\{100\}$  проявляется во взаимном расположении кривых. Для образцов, ориентация



**Рис. 2.** Зависимость электросопротивления монокристаллов алмаза от концентрации легирующей примеси бора в ростовой системе для комбинаций граней октаэдр-октаэдр (1) и куб-октаэдр (2).

которых относительно зондов отвечала схеме, показанной на рис. 1, установлено, что электросопротивление как противоположных, так и смежных пар пирамид  $\{111\}$  может быть и одинаковым и различаться в несколько раз. Это связано, скорее всего, с различной величиной объема указанных пирамид в одном кристалле, а также с наличием разделяющей их пирамиды ромбододекаэдра, например, как на рис. 1 между зондами 1 и 4. Кроме того, независимо от на-

правления тока не обнаружено влияние двойниковой границы между измеряемыми пирамидами на их электросопротивление. Для изучения температурных зависимостей сопротивления алмаза и измерения этой величины для пирамид роста ромбододекаэдра и тетрагонтриоктаэдра, расположенных "неудобно" для четырехзондовой измерительной ячейки, были раз-

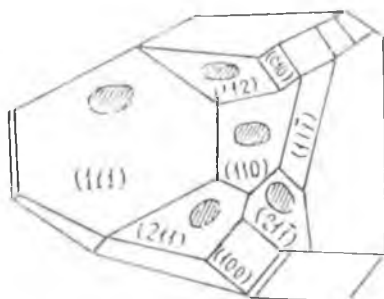


Рис. 3. Схема расположения контактных площадок на гранях монокристалла.

работаны методики формирования контактных площадок размером 1—4 мм<sup>2</sup> (рис. 3) либо вжиганием при 600°C серебряной пасты марки П-04-016, либо термическим напылением в вакууме сплавов NiCr или NiTi на разогретую до температур 800—900°C поверхность алмаза. Выводы из Ag, Au или Al проволоки присоединялись конденсаторной сваркой или методом термокомпрессии. Специальные исследования показали, что полученные таким образом контакты являются омическими — их электросопротивление не превышает 2 % от объемного сопротивления алмаза, а ВАХ линейные и симметричные (рис. 4). Охлаждение образцов жидким азотом и нагрев до 200°C осуществлялись в специальном термостате.

На рис. 5 приведены зависимости  $R(T)$ , из которых видно, что электросопротивление закономерно снижается с ростом температуры, причем характер этой зависимости, а также величины энергии активации проводимости для пирамид нарастания  $\{111\}$  и  $\{211\}$  близки между собой. Так, во всех случаях, когда измерения проводились между парами контактов, расположенных на гранях  $(111) - (\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ ,  $(111) - (211)$  и  $(2\bar{1}\bar{1}) - (211)$  (см. кривые 1, 2, 3 на рис. 5), расчетная величина энергии активации составляет в среднем 0.36 эВ, а концентрация нескомпенсированных акцепторов не превышает  $10^{18}$  см<sup>-3</sup> при условии доминирующего механизма

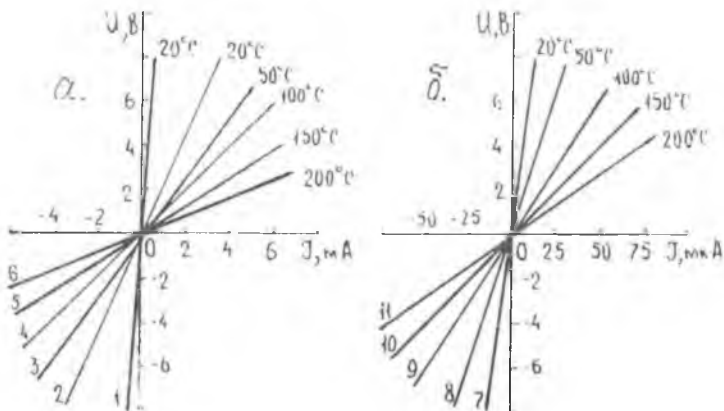
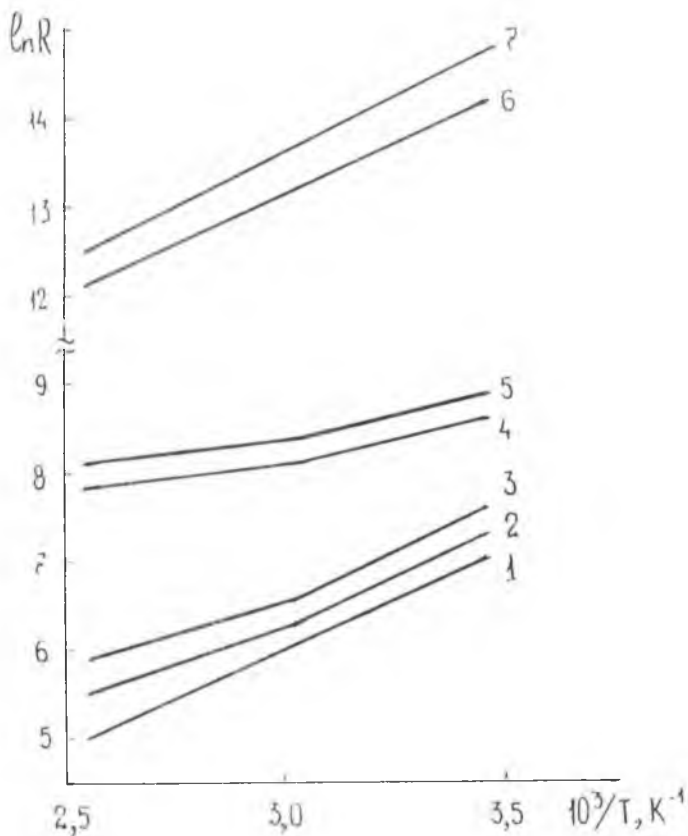


Рис. 4. Тестовые вольт-амперные характеристики — алмаза  $p$ -типа проводимости (а) с напыленными контактными площадками (кривые 2—6) и кремниевой пластины с прижимными вольфрамовыми зондами (кривая 1) и алмаза  $n$ -типа проводимости (б) с напыленными контактными площадками.

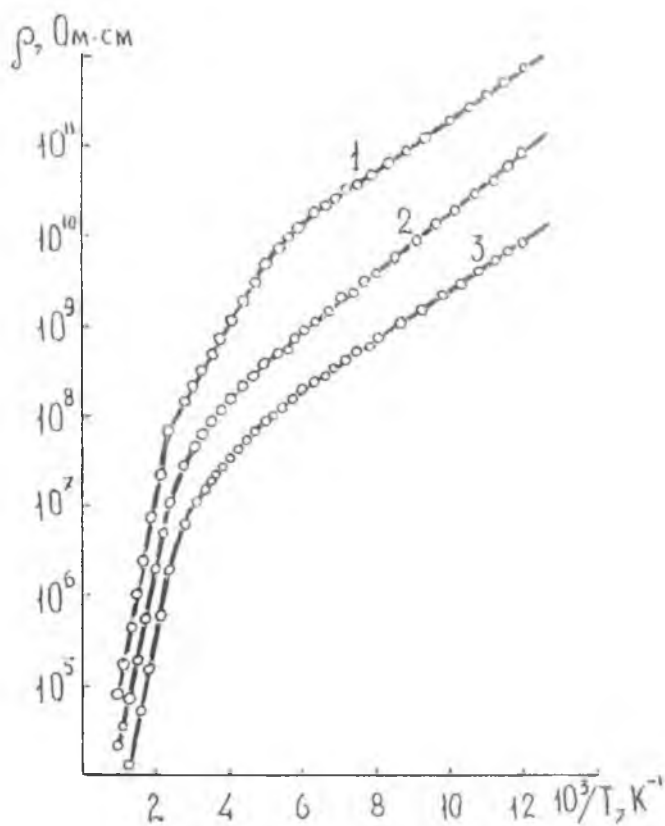
проводимости по валентной зоне 4. Когда же для измерений использовались контактные площадки, располагавшиеся на парах граней  $\{110\}$ , сопротивление  $R_{20}$  увеличивалось, как минимум, на порядок, а величина энергии активации снижалась до 0.18 эВ (рис. 5, кривые 4, 5). Выявленная особенность может быть объяснена более высокой степенью компенсации акцепторов и снижением их общей концентрации по сравнению с пирамидами роста  $\{111\}$  и  $\{211\}$ .

Для образцов  $n$ -типа проводимости установлено отсутствие однозначной количественной зависимости электросопротивления от индекса грани, а величина их объемной электропроводности закономерно изменялась при различном содержании легирующей примеси в ростовой системе (рис. 6) и, как следствие, зависела от концентрации атомов As в кристалле (рис. 7), которая была оценена методом автордиографии [3]. Несмотря на сравнительно высокое содержание As в решетке алмаза, удельная проводимость всех образцов при комнатной температуре была не менее



**Рис. 5.** Температурная зависимость сопротивления монокристаллов *p*- (кривые 1—5) и *n*-типов (кривые 6, 7) проводимости для различных комбинаций пирамид роста.

1, 6 — октаэдр—октаэдр; 2 — тетрагонтриоктаэдр—тетрагонтриоктаэдр; 3 — октаэдр—тетрагонтриоктаэдр; 4 — октаэдр—ромбододекаэдр; 5 — ромбододекаэдр—тетрагонтриоктаэдр; 7 — октаэдр—куб.



**Рис. 6.** Температурные зависимости сопротивления монокристаллов алмаза  $n$ -типа проводимости, полученных при различном содержании примеси мышьяка в ростовой системе.

1 — 0.3 мас. %; 2 — 1.7 мас. %; 3 — 2.0 мас. %

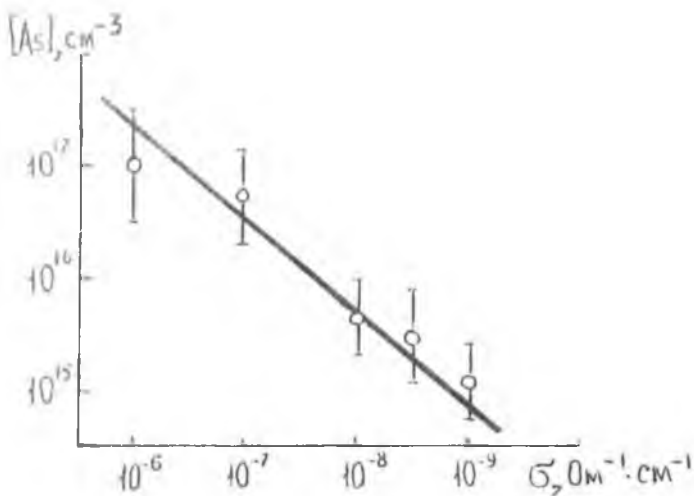
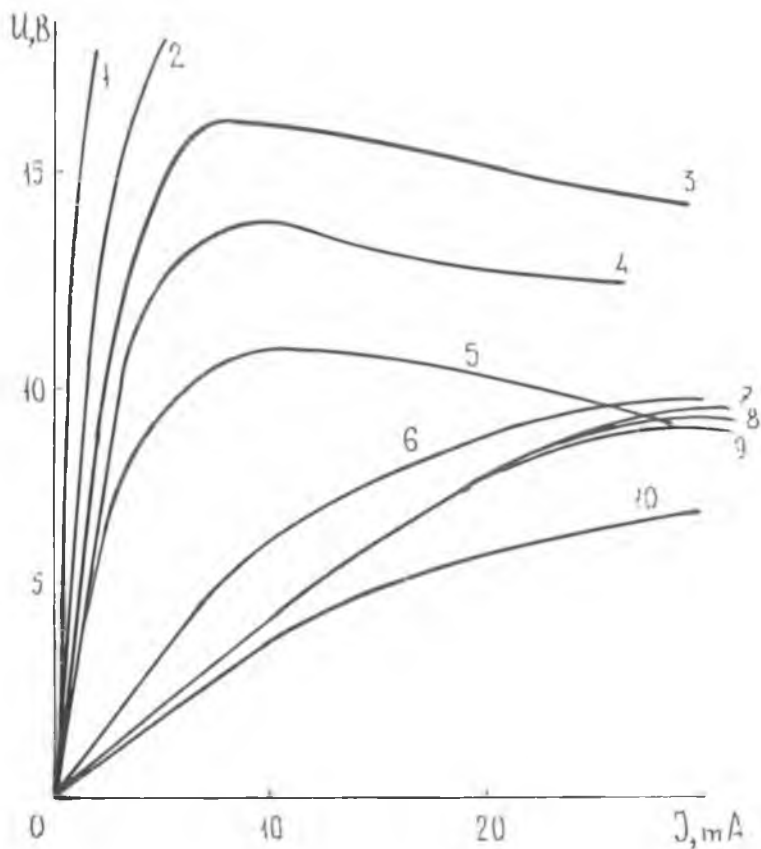


Рис. 7. Изменение удельной проводимости образцов при различном содержании мышьяка в алмазе.

$10^{-6} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ . Очевидно, это связано со сложным строением электрически активных центров, содержащих атом As [5], а также тем, что их образование лимитируется еще и концентрацией таких структурных дефектов, как вакансии. Энергия активации проводимости для различных пар контактов (рис. 5, кривые 6, 7) варьировала в пределах 0.50—0.57 эВ, что согласуется с известными результатами [3]. В этой связи представляют также интерес полученные нами предварительные данные о том, что номинальная величина электросопротивления кристаллов  $n$ -типа при прочих равных условиях пропорциональна скорости роста алмаза по крайней мере в диапазоне  $10^{-2}$ — $10^{-4}$  мм/мин., а при температурах выше  $1000^\circ\text{C}$  происходит процесс трансформации As-содержащих дефектов из электрически активных в нейтральные, сопровождающийся снижением проводимости на несколько порядков.

Во всех приведенных выше случаях исследованиям подвергались пирамиды роста, включенные в измерительную цепь попарно. Поэтому для изучения некоторых характеристик отдельно взятых пирамид нарастания была сконструирована и изготовлена специальная измерительная головка, позволяющая осуществлять прижимные контакты игольчатыми вольфрамовыми зондами к одной грани на расстоянии  $\sim 65$  мкм друг от друга. Таким образом была получена возможность сканирования одной грани при измерении сопротивления растекания [6] и при снятии вольт-амперных характеристик.

Измерения сопротивления растекания для различных граней показали наличие неоднородности этой величины для всех без исключения граней исследованных кристаллов. Наибольший разброс электросопротивления наблюдался на гранях (100) кристаллов с наименьшим содержанием бора. Наиболее типичные ВАХ, снятые как в различных точках одной и той же грани, так и для различных граней с одинаковыми кристаллографическими индексами для одного кристалла представлены на рис. 6. Все кривые получены при стабилизированном задающем напряжении в измерительной цепи 15 В и симметричны для прямого и обратного направления тока. Из графика видно, что даже на одной грани характер ВАХ может быть различен. На гранях (110) и (211) встречаются участки, обладающие отрицательным дифференциальным сопротивлением (ОДС), которые свидетельствуют о наличии ловушек для носителей заряда и зависимости времени жизни последних от уровня инжекции. Это приводит к возрастанию в определенный момент концентрации носителей и, соответственно, к уменьшению удельного сопротивления образца и увеличению протекающего по нему тока. Как было показано ранее [7], в качестве таких ловушек для дырок в алмазе кроме дефектов вакансионного характера могут выступать различные комплексы азота. Аналогичная форма ВАХ может быть получена и для пирамид {111}, что свидетельствует о значительном



**Рис. 8.** Вольт-амперные характеристики монокристалла алмаза *p*-типа проводимости и тестовая ВАХ.

1 — пластина Si; 2, 4, 7 — в различных точках грани (211); 3, 5 — в различных точках грани (110); 6, 8 — грани (111) и (111); 9 — грань (112), 10 — грань (011).

влиянии кинетики процесса нарастания пирамид на их электрофизические характеристики.

Анализ получения результатов позволяет заключить, что по характеру захвата акцепторной примеси бора и компенсирующей примеси азота грани алмаза разделяются на две группы. К первой можно отнести совокупности граней  $\{100\}$  и  $\{110\}$ , в пирамидах роста которых содержится примеси бора меньше, а азота больше, чем в пирамидах роста  $\{111\}$  и  $\{211\}$ , грани которых составляют вторую группу. Таким образом, легированный бором монокристалл алмаза состоящий из пирамид нарастания граней, принадлежащих к указанным двум группам, представляет собой существенно анизотропный материал, различные по объему части которого могут иметь различные механизмы электропроводности и ее величину, отличающуюся на несколько порядков.

В этой связи перспектива использования в электронной технике синтетических полупроводниковых алмазов  $p$ -типа размером до 3—4 мм произвольного габитуса, по-видимому, ограничена изготовлением только малых партий приборов, например, терморезисторов [1], с предварительной обязательной индивидуальной градуировкой рабочих параметров, увеличение размеров кристаллов, а также выращивание моногабитусных кристаллов позволит снять указанные ограничения и, кроме того, обеспечит возможность изготовления уникальных приборов в интегральном исполнении.

Для алмазов с  $n$ -типом проводимости разброс электрофизических параметров в пределах одного монокристалла (или в пределах одной пирамиды роста) не столь значителен и на данном этапе не играет существенной роли. Однако проблема получения крупных монокристаллов с повышенной ( $10^{17}$  см<sup>-3</sup> и более) концентрацией электрически активных центров на основе атомов As остается открытой. Выращивание таких кристаллов позволит более полно реализовать уникальные возможности алмаза как материала для твердотельной электроники.

### Список литературы

1. Алмаз в электронной технике. М.: Энергоатомиздат, 1990. 245 с.
2. Пальянов Ю. Н., Малиновский И. Ю., Борздов Ю. М. и др. // Выращивание крупных кристаллов алмаза на беспрессовых аппаратах типа "разрезная сфера". ДАН СССР. Т. 315. № 5. С. 1221.
3. Бутузов В. П., Лаптев В. А., Преснов В. А., Ротнер Ю. М. // Получение и исследование синтетических полупроводниковых алмазов с различным типом проводимости. ДАН СССР. 1976. Т. 226. № 2. С. 326.
4. Синтетические сверхтвердые материалы: сб. в 3-х т. Т. 1. Синтез сверхтвердых материалов. Киев: Наукова думка, 1986. 80 с.
5. Ротнер С. М., Ротнер Ю. М., Лаптев В. А. и др. О природе донорного центра в синтетическом алмазе // ФТП. 1983. Т. 17. В. 1. С. 601.
6. Битавин В. В., Концевой Ю. М., Федорович Ю. В. Измерение параметров полупроводниковых материалов и структур М.: Радио и связь, 1985. 264 с.
7. Ротнер Ю. М., Преснов В. А., Голембиевский Н. Н. и др. Эффект отрицательного сопротивления в синтетических полупроводниковых алмазах. // ФТП. 1974. Т. 8. С. 1994—1995.

# РАСЧЕТ ЭНЕРГИИ ДВОЙНИКА КРИСТАЛЛОВ ВИСМУТА

С. В. Ланкин, Ю. Т. Левицкий, А. И. Медовой

Двойникование кристаллов — явление, заключающееся в образовании в твердом теле двух кристаллических структур с разной ориентацией, связанных определенным преобразованием симметрии [1], весьма распространенное в природе. Двойники могут возникать в процессе роста кристаллов, под влиянием механических воздействий, при нагревании деформированных кристаллов, при переходе из одной модификации в другую и т. д. Проявлению двойникования способствуют динамические нагрузки, понижение температуры деформирования, низкая симметрия кристаллической решетки. Механическое двойникование относится к фундаментальным свойствам кристаллов, являясь обязательным видом пластической деформации материалов, когда скольжение затруднено [1, 2]. Проблемы двойникования кристаллических материалов изучаются экспериментально и теоретически с давних пор. Несмотря на большие успехи, достигнутые физикой твердого тела в этом направлении, до сих пор нет законченной картины механизма двойникования металлических кристаллов. Учение о двойниковании кристаллов за последние годы стало неотъемлемой и весьма существенной частью физики твердого тела.

Висмут — элемент пятой группы таблицы Д. И. Менделеева, в нормальных условиях кристаллизуется в ромбоэдрической решетке и имеет пространственную группу симметрии  $R\bar{3}m$  [2—5]. Элементарную ячейку типа висмута можно представить в виде ромбоэдра, острый угол граней которого  $87^{\circ}34'$ , период решетки  $6.572 \text{ \AA}$ . Такая ячейка содержит 8 атомов. Близкие к висмуту параметры имеет решетка сурьмы [2, 4]. Силы межатомного взаимодействия в кристаллах со структурой висмута создает гетеродесмические структурные связи, в результате чего решетка имеет слоистое строение, обусловленное тем, что атомы одного

слоя образуют между собой ковалентную связь; между слоями связь имеет частично Ван-дер-Ваальсовскую и частично металлическую природу. Вследствие слабой связи двояных слоев кристаллы висмута легко скалываются по плоскости совершенной спайности, перпендикулярной тригональной оси и в которой лежат три бинарные оси, повернутые друг относительно друга на угол  $120^\circ$ . Повышенный интерес к висмуту и его сплавам обусловлен целым рядом специфических свойств данных материалов. В висмуте эти свойства определены малым перекрытием потолка валентной зоны с дном зоны проводимости [2, 6, 7]. Значительные изменения кинетических свойств висмутоподобных материалов обусловлены сложной зонной структурой, малым энергетическим расстоянием экстремумов зон от уровня Ферми, значительным изменением энергетического спектра при внешних воздействиях, малой концентрацией носителей заряда, высокой подвижностью и анизотропией. Введение примесей изменяет положения уровня Ферми и роль определенных групп носителей, а изовалентная примесь сурьмы существенно меняет положение этих групп по шкале энергий, в результате чего полуметаллические свойства сменяются на полупроводниковые и наоборот, имеет место инверсия зон и т. д. Отмеченные особенности позволили выделить висмут и сплавы на его основе в особую группу веществ — полуметаллы. Широкое применение кристаллов висмута и его сплавов (анизотропные термоэлементы, датчики различного назначения, приемники электромагнитного излучения и т. д.) требуют разнородного исследования полуметаллических материалов, в частности, кристаллов, содержащих различные двойниковые прослойки.

Кристаллы висмута можно рассматривать как кристаллы с псевдокубической решеткой [3, 4], имеющей почти кубическую структуру с ромбоэдрической деформацией вдоль одной из пространственных диагоналей. Под действием механического напряжения деформация кристаллической решетки такого типа, вследствие значительной анизотропии свойств материала, может протекать путем сколь-

жения и двойникования. Деформирующая нагрузка, локализованная в некоторой области кристалла, когда ориентация его относительно направления действующего напряжения благоприятна, приводит к двойникованию, т. е. к перестройке решетки без разрыва межатомных связей. Двойникование в висмуте может происходить в трех системах типа  $\{110\}\langle 00\bar{1}\rangle$  [5, 6]. Происходит же оно обычно в той системе, которая наиболее благоприятным образом ориентирована относительно направлений действующих напряжений. Размеры двойников определяются соотношением внешнего и внутреннего напряжений [1]. Образовавшуюся двойниковую прослойку и матрицу основного кристалла можно рассматривать как два соприкасающихся индивидуума, имеющих общим элементом ребро решетки (бинарную ось) [3]. Согласно такой модели можно заключить, что образование двойниковой прослойки происходит при повороте исходной решетки кристалла вокруг бинарной оси на угол двойникования  $73^{\circ}56'$ . Параметры решетки висмута в двойниковом положении легко получить с помощью методов матричного исчисления [4—6].

Исследования по двойникованию, проведенные в последние годы, указывают на существенное влияние двойников на механические, термоэлектрические и гальваномагнитные свойства кристаллов. Убедительные результаты однозначной зависимости кинетических свойств двойникованных кристаллов со структурой висмута от величины двойникового объема образца и многократное повторение двойниковых прослоек, возникающих в одном монокристалле, указывают на возможность управления электрическими характеристиками двойникующихся кристаллов. Поскольку механические свойства твердых тел тесно связаны с электрическими, а также учитывая то, что в процессе эксплуатации кристаллические образцы чаще всего подвергаются действию неоднородных напряжений и двойникованию, очень важно знать энергию кристаллических решеток. Чем точнее определена эта энергия, тем полнее и правильнее будут выводы относительно свойств кристаллов. В связи с

этим представляется интересным оценить энергию возникновения двойника кристаллов типа висмута.

В пластически деформированном кристалле всегда имеются механические напряжения, поэтому его энергия превышает энергию недеформированного материала. Поскольку материал находится в термодинамическом неустойчивом состоянии, он стремится к положению с меньшей энергией [1]. Накопленную энергию деформации можно оценить по изменению межатомных расстояний. Процесс двойникования происходит путем поглощения избытка энергии. Вследствие этого энергию двойника можно определить как разность энергий кристаллических решеток до и после двойникования.

Расчеты на основе квантовой механики, к сожалению, не дают возможности вычислить эту характеристику из-за математических затруднений. В первом приближении энергию решетки можно рассчитать с помощью уравнения Борна-Ланде [8]:

$$E = \frac{176.7 A(n-1)}{c r^n}, \quad (1)$$

где  $A$  — постоянная Маделунга,  $n$  — борновский коэффициент,  $r$  — атомный радиус,  $c$  — структурный коэффициент.

С помощью простых математических преобразований выражение (1) легко переходит в удобный для расчета вид:

$$E = \frac{b(n-1)}{n} = \frac{a(n-1)}{n} \sqrt{\rho / M}, \quad (2)$$

где  $\rho$  — плотность,  $M$  — молярная масса материала. Коэффициенты  $a$  и  $b$ , значения которых для кристаллов висмута найдены эмпирически, соответственно равны 628 и 420.

Выполненный расчет по формулам (1), (2) дал следующие результаты: энергия решетки висмута до двойникования  $E_q = 887$  кДж/моль; энергия решетки в двойниковом положении  $E_1 = 873.6$  кДж/моль. Энергия двойника  $E_d = 13.4$  кДж/моль  $= 0.14$  эВ/ат.

Сравнение полученных результатов с данными авторов работы [9] показывает хорошее соответствие. Откуда можно сделать вывод о правильности наших модельных предложений и расчетов, исходя из идеи, что энергия двойника является некомпенсированной частью энергии решетки при деформации. Естественно, что чем точнее будет определена энергия двойника, тем полнее будут выводы о его свойствах, влиянии на кинетические явления.

### Список литературы

1. Бойко В. С., Гарбер Р. Н., Косевич А. М. Обратимая пластичность кристаллов. М.: Наука, 1991. 280 с.
2. Грабко Д. З., Боярская Ю. С., Дытук М. П. Механические свойства полуметаллов типа висмута. Кишинев. Штиинца, 1982. 134 с.
3. Грабова В. М., Ивашов Г. А., Налетов В. Л. и др. Блочная структура кристаллов висмута, сурьмы и сплавов висмут—сурьма, выращенных методом зонной перекристаллизации // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1982. Т. 18. № 1. С. 33—38.
4. Ланкин С. В., Левицкий Ю. Т., Налетов В. Л. Кристаллографическая ориентация двойников в полуметаллах типа висмута. Благовещенск. АмурКНИИ ДВО РАН, 1987. 7 с. Деп. в ВИНТИ 27.03.87. № 2241.
5. Ланкин С. В., Медовой А. И., Ситников А. В. Ориентация двойников в ромбоэдрических кристаллах типа висмута // Реальная структура и свойства ацентричных кристаллов. Труды II Международной конф. Александров, ВНИИСИМС. 1995. С. 426—433.
6. Ланкин С. В., Левицкий Ю. Т. Механическое двойникование кристаллов типа висмута // Препринт. Благовещенск: АмурКНИИ ДВО РАН, 1996. 26 с.
7. Ланкин С. В., Левицкий Ю. Т., Левицкая Н. В. Термоэлектрические свойства двойникованных кристаллов висмута и их применение // Препринт. Благовещенск: АмурКНИИ ДВО РАН, 1997. 26 с.
8. Мамулов С. А. Способы вычисления энергии решетки кристаллов. Сталинск. НИГИ, 1961. 191 с.
9. Старцев В. И., Солдатов В. П., Бродский М. М. Температурная зависимость скорости роста двойниковой прослойки в монокристаллах висмута // ФММ. 1968. Т. 25. В. 6. С. 1111—1116.

# ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ ТВЕРДЫХ ТЕЛ СОГЛАСНО КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ

А. А. Пинский, А. И. Медовой

В работе [5] нами была рассмотрена связь между потенциалом Ленард-Джонса, удовлетворительно описывающим в ряде случаев межатомное (межмолекулярное) взаимодействие частиц твердого тела, и явлением теплового расширения твердых тел. Если обозначить через  $d$  расстояние между частицами вещества вблизи абсолютного нуля, а через  $d + x$  — расстояние между ними при температуре  $T$ , то оказывается, что среднее значение  $x(T)$  пропорционально среднему значению квадрата этой величины:

$$\langle x(T) \rangle = \frac{2l}{2\alpha} \langle x \rangle^2. \quad (1)$$

С использованием закона о равномерном распределении энергии по степеням свободы было показано, что температурный коэффициент линейного расширения

$$\alpha_l = \frac{2lk}{2Gd^2} = \frac{7k\beta}{2d^3}, \quad (2)$$

где  $k$  — постоянная Больцмана,  $G = \frac{3d}{\beta}$  — жесткость элементарной ячейки кубического кристалла,  $\beta$  — сжимаемость. Получена вполне удовлетворительная корреляция между экспериментальными и расчетными значениями температурных коэффициентов расширения для ряда твердых тел и жидкостей (при комнатных температурах).

Однако теория была разработана лишь для классического предела (достаточно высоких температур) и не учитывала зависимость коэффициента линейного расширения от температуры. Искомую зависимость можно получить на основе квантовых представлений. Мы ограничимся упрощенной теорией, предложенной Эйнштейном при анализе проблемы теплоемкости твердых тел [1], хотя известно, что

более точные результаты дают теории Дебая или Борна-Кармана. Однако для выяснения основной идеи приближение Эйнштейна оказывается достаточным, а выкладки при этом существенно упрощаются.

В квантовом случае средняя энергия осциллятора  $\langle E \rangle = G \langle x \rangle^2$ . Следуя Планку [2], запишем среднюю энергию осциллятора как функцию температуры в виде:

$$\langle E \rangle = h\nu(e^{h\nu/kT}). \quad (3)$$

Подставив в выражение (1), получим:

$$\langle x(T) \rangle = \frac{2l}{2Gd} \left\{ \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} + \frac{h\nu}{2} \right\} \quad (4)$$

Согласно определению, температурный коэффициент линейного расширения

$$\alpha_l = \frac{1}{l} \cdot \frac{dl}{dT} \approx \frac{1}{d} \cdot \frac{\partial x(T)}{\partial T} = \frac{2lk}{2Gd^2} \left( \frac{h\nu}{kT} \right)^2 \cdot \frac{e^{h\nu/kT}}{(e^{h\nu/kT} - 1)^2}. \quad (5)$$

Введя характеристическую температуру  $\Theta = \frac{h\nu}{T} = \frac{h\alpha}{2kd}$

где  $\alpha = (\rho\beta)^{-1/2}$  — скорость звука, и положив  $y = h\nu/kT = \frac{\Theta}{T}$ , запишем выражение для температурного коэффициента в более удобном виде:

$$\alpha_l = \frac{2lk}{2Gd^2} \cdot \frac{y^2 e^y}{(e^y - 1)^2} = \frac{2lk}{2Gd^2} \cdot f_E(T) = \frac{7k\beta}{2d^3} f_E(T). \quad (6)$$

Здесь  $f_E(T)$  — функция Эйнштейна. Легко убедиться, что при высоких температурах, точнее — при  $T > \Theta$ , функция Эйнштейна стремится к единице, следовательно, выражение (6) в пределе высоких температур стремится к классическому пределу (2). При низких температурах, близких к абсолютному нулю, функция Эйнштейна стремится к нулю. Соответственно, стремится к нулю и температурный коэффициент линейного расширения, что соответствует теореме Нернста.

Как известно, в этом же квантовом приближении молярная изохорная теплоемкость одноатомных кристаллов определяется той же функцией Эйнштейна [1]:

$$C_{mV} = 3Rf_E(T). \quad (7)$$

Разделив выражение (6) на (7), получим после преобразований:

$$\alpha_l = \frac{7}{2} \frac{\beta C_{mV}}{3N_A d^3}. \quad (8)$$

Очевидно, что для кристалла с простой кубической решеткой  $N_A d^3 = V_m$ , следовательно, мы получили соотношение, известное как закон Грюнайзена [3, 4]:

$$\alpha_l = \frac{\gamma \beta C_{mV}}{3V_m}, \quad (9)$$

причем для этих кристаллов коэффициент  $\gamma = 7/2 = 3.5$ .

Для металлов с кубической объемноцентрированной решеткой (железо, вольфрам)  $N_A d^3 = 2V_m$ , следовательно,  $\gamma = 7/4 = 1.75$ . Для металлов с кубической гранецентрированной решеткой (алюминий, медь, свинец)  $N_A d^3 = 2V_m \sqrt{2}$ , и коэффициент  $\gamma = 7/2\sqrt{2} \approx 2.475$ .

Наконец, для металлов с плотнейшей гексагональной упаковкой (цинк, ртуть) величина  $N_A d^3 = \frac{4}{3}V_m$ , и коэффициент  $\gamma = 21/8 = 2.625$ .

Согласно [3, с. 407] коэффициент  $\gamma$  для металлов лежит в пределах 1.5—2.5; это удовлетворительно согласуется с теоретическим расчетом.

### Список литературы

1. Эйнштейн А. Теория излучения Планка и теория удельной теплоемкости // Собрание научных трудов. Т. III. М.: Наука, 1966.
2. Планк М. Законы теплового излучения и гипотеза кванта действия // Избранные труды. М.: Наука, 1975.
3. Жданов Г. С. Физика твердого тела. М.: Изд-во МГУ, 1962.
4. Мендельсон К. Физика жидких температур. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1963.

5. Пинский А. А., Медовой А. И. Потенциал Ленард–Джонса и тепловое расширение твердых тел // Труды II международной конференции “Реальная структура и свойства ацентричных кристаллов”. Александров, 1995.

# ТЕПЛО– И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ТРЕБОВАНИЯ К СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАМ КАК РАБОЧИМ ТЕЛАМ ЭЛЕКТРОКАЛОРИЧЕСКИХ ХОЛОДИЛЬНЫХ АГРЕГАТОВ

Ю. В. Сиявский

Одной из перспективных альтернатив современным холодильным агрегатам служат электрокалорические (ЭК) устройства, которые могут иметь высокую энергетическую эффективность и полную озонобезопасность [1]. В основе нового метода охлаждения лежит ЭК эффект, т. е. изменение температуры диэлектрика при наложении (снятии) на него внешнего электрического поля в адиабатных условиях.

В Московском энергетическом институте разработан, изготовлен и исследован первый в мировой практике прототип электрокалорического холодильного агрегата, который подтвердил перспективность нового метода охлаждения [2].

Теоретические и экспериментальные исследования показали, что все основные технико-эксплуатационные показатели ЭК хладагрегата в значительной степени определяются тепло- и электрофизическими свойствами диэлектриков, используемых в качестве хладагентов. Чтобы были понятны условия, в которых здесь “работают” диэлектрики, кратко рассмотрим принцип действия электрокалорического хладагрегата, схема которого изображена на рис. 1. Она включает два

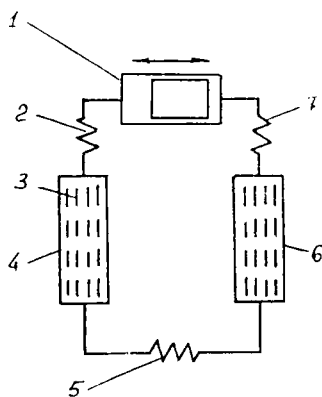


Рис. 1. Принципиальная схема электрокалорического холодильного агрегата.

идентичных энерготрансформирующих модуля 4 и 6 с ЭК рабочим телом в виде пластин 3, на которые нанесены электроды. Между пластинами имеются каналы для прохода теплоносителя. В схему включены также теплоприемник 5 и теплоотдатчики 2 и 7. Для реверсивной прокачки теплоносителя через элементы схемы в контур включен нагнетатель 1. Периодическое наложение и снятие внешнего электрического поля на рабочее тело, а также привод нагнетателя осуществляются от источника питания (на рисунке не показан).

В основе действия нового хладагрегата лежит второе начало термодинамики

$$TdS \geq dU + EdP, \quad (1)$$

где  $S$  — энтропия системы,  $U$  — внутренняя энергия,  $E$  — напряженность воздействующего электрического поля,  $P$  — поляризация рабочего тела.

Работает ЭК хладагрегат следующим образом. Внешнее поле накладываемся на рабочее тело модулей 4 и 6 поочередно, т. е. когда поле наложено, например, на рабочее тело модуля 4, то с рабочего тела модуля 6 оно снято и наоборот. Пусть в первой полуфазе поле наложено на рабочее тело модуля 4, тогда его температура вследствие поляризации (ЭК эффекта) повышается, а рабочего тела модуля 6 снижается (поле снято). В это время теплоноситель прокачивается по направлению часовой стрелки, т. е. проходит через модуль 6, где охлаждается, и затем в теплоприемнике 5 отбирает тепло  $Q_0$  (реализация холодопроизводительности). Далее теплоноситель проходит через модуль 4, где отводит от рабочего тела тепло поляризации, выделившееся вследствие наложения внешнего поля. В теплоотдатчике 2 от теплоносителя тепло  $Q_{oc}$  отводится в окружающую среду.

В следующую полуфазу цикла поле снимается с рабочего тела модуля 4 и накладываемся на рабочее тело модуля 6, теплоноситель прокачивается в противоположном направлении и идут процессы, аналогичные вышеописанным.

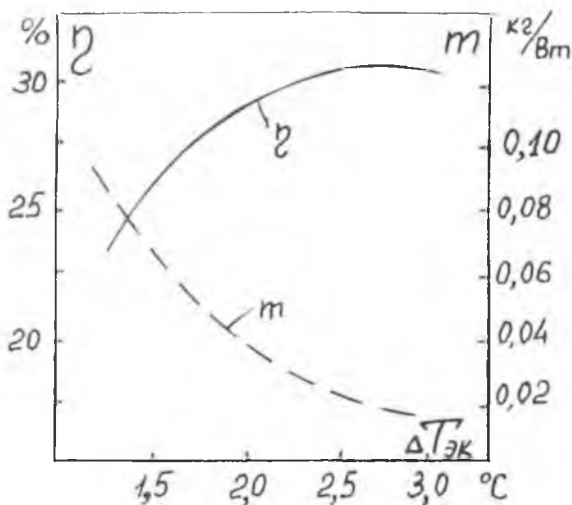


Рис. 2. Зависимость КПД  $\eta$  ЭК хладоагрегата и удельной требуемой массы ГП рабочего тела от интегрального значения ЭК эффекта.

Поскольку действие нового хладоагрегата основано на использовании ЭК эффекта, то очевидно, что его интегральная величина  $\Delta T_{ЭК}$  оказывает решающее влияние на все основные технические характеристики ЭК хладоагрегата. Для иллюстрации на рис. 2 показана расчетная зависимость КПД  $\eta$  и удельной (на единицу холодопроизводительности  $Q_0$ ) величины требуемой массы  $m$  рабочего тела от его значения  $\Delta T_{ЭК}$  применительно к хладоагрегату бытового холодильника. Графики наглядно показывают, что для создания конкурентоспособных ЭК хладоагрегатов необходимы рабочие тела, характеризуемые величиной  $\Delta T_{ЭК}$  не менее 2 К во всем интервале температур охлаждения. В соответствии с выражением

$$\Delta T_{\text{ЭК}} = - \int \left( \frac{\delta P}{\delta T} \right)_E \left( \frac{T}{C_E} \right) dE, \quad (2)$$

где  $C_E$  — теплоемкость рабочего тела при постоянной напряженности поля, величине  $\Delta T_{\text{ЭК}} = 2$  К отвечает изменение поляризации  $\Delta P$  примерно в  $25 \text{ мкКл/см}^2$  под воздействием внешнего поля до  $25 \text{ кВ/см}$ . В области умеренных температур такие  $\Delta P$  могут наблюдаться, естественно, только при структурных фазовых переходах. Иными словами, в качестве ЭК хладагентов могут служить, прежде всего, сегнетоэлектрики (антисегнетоэлектрики), в которых можно внешним полем индуцировать фазовый переход, приводящий к значительному скачку поляризации. При этом время релаксации не должно превышать  $0.01\text{—}0.02$  с.

В МЭИ разработан подход, который позволяет существенно облегчить поиск таких конкретных веществ [3]. Как известно, кристаллическая структура сегнетоэлектриков может характеризоваться как одно-, так и многоминимумными потенциальными рельефами. В случае одноминимума рельефа при фазовых переходах наблюдается смещение ионов из centrosимметричных положений, сопровождающееся изменением величин констант  $K$  жесткости осцилляторов (фазовый переход типа “смещение”). Вклад короткодействующих сил в величину  $K$  можно описать, приняв во внимание предположение о симметричности их потенциала относительно среднего положения иона. Вместе с тем, поскольку энергия диполь-дипольного взаимодействия линейна по величине смещения иона, то вклада этого взаимодействия в величину  $K$  практически не будет. Отсюда можно считать, что при фазовых переходах изменение жесткости осцилляторов связано с изменением расстояний между ионами.

Такой подход позволяет определять величину электрокалорического эффекта через изменение энтропии  $\Delta S$ , обусловленное фазовым переходом, но рассчитывать  $\Delta S$  не

статистическим методом, а через изменение фазового пространства:

$$S = R \ln \left( \frac{\Delta q_1}{\Delta q_2} \right) \quad (3)$$

где  $R$  — универсальная газовая постоянная.  $\Delta q$  — величина, характеризующая размеры области реального пространства, в котором находятся ионы в низкотемпературной ( $\Delta q_1$ ) и высокотемпературной ( $\Delta q_2$ ) фазах. При этом целесообразно рассматривать положения ионов относительно только ближайших соседей, поэтому следует рассчитывать размеры области реального пространства, в котором находятся катионы, при фиксированном положении анионов.

По предложенной методике были определены предельные значения ЭК эффекта для одного из наиболее обширных семейств сегнетоэлектриков — оксидов перовскита. За такие предельные значения приняты те, которые отвечают фазовому переходу, вызванному снижением температуры, поскольку внешним электрическим полем, как правило, не удается обеспечить максимальное изменение структуры.

Результаты расчета  $\Delta T_{\text{ЭК}}$  представлены на рис. 3 в зависимости от температуры  $T$ . К сожалению, значения  $\Delta T_{\text{ЭК}}$  в области температур, характерных для холодильной техники (200—300 К), оказались не столь большими, как хотелось бы. Даже при температуре окружающей среды (300 К) предельные значения  $\Delta T_{\text{ЭК}}$  не превышают 1.4 К. В связи с этим сегнетоэлектрики, имеющие фазовый переход

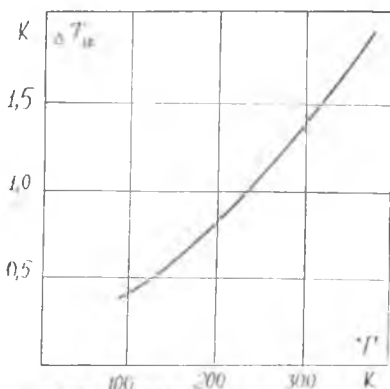


Рис. 3. Предельные значения ЭК эффекта в оксидах семейства перовскитов при фазовых переходах типа "смещение" в зависимости от температуры.

типа “смещение”, не могут быть в общем случае перспективными в качестве рабочих тел для электрокалорических холодильных устройств, хотя некоторые возможности и здесь остаются. Примером могут служить те сегнетоэлектрики, у которых наблюдается несколько фазовых переходов с очень близкими температурами. Если внешним полем их можно будет перевести в наиболее низкотемпературную фазу, то общее изменение температуры будет отвечать сумме изменений энтропии отдельных фазовых переходов.

Вторым этапом разработанного подхода служил анализ сегнетоэлектриков с фазовым переходом “порядок–беспорядок”, которому отвечают, как правило, многоминимумные потенциальные рельефы. Этому типу фазового перехода обычно сопутствует значительное изменение объема фазового пространства, обусловленное изменением числа минимумов рельефа. Изменение энтропии в этом случае можно также определить через логарифм отношения объемов фазового пространства ионов в конечной и начальной фазах, которые будут пропорциональны числу ям потенциального рельефа, занятых ионом в конечной и начальной фазах, т. е.

$$\Delta S = nR \ln(i/j) \quad (4)$$

где  $n$  — доля ионов, имеющих полную энергию ниже высоты пика потенциальной функции, разделяющего ямы,  $i$  и  $j$  — числа ям потенциального рельефа, занятых ионом соответственно в конечной и начальной фазах.

К сожалению, экспериментальные данные о числе минимумов потенциальных рельефов ионов в различных фазах перовскитов практически полностью отсутствуют, что создает неопределенность в расчетах  $\Delta S$ . Тем не менее при определенных допущениях (например, при “зажатых” ионах В и О в направлении связей В–О структуры  $ABO_3$ ) можно оценить варианты числа минимумов потенциального рельефа в характерных фазах (кубическая, ромбоэдрическая, ромбическая) структуры перовскита и затем для фазовых переходов типа “порядок–беспорядок” рассчитать из-

менение энтропии, сопоставив его с известными экспериментальными данными. При определенных соотношениях чисел минимумов потенциального рельефа начальной и конечной фаз были получены следующие значения  $\Delta S$  (в скобках даны экспериментальные значения):

$\text{PbZrO}_3$ ,  $T_c = 503$  К, кубическо-ромбический переход — 3.61 (3.66) Дж/(моль·К);

$\text{PbZrO}_3$ ,  $T_c = 297$  К, ромбическо-ромбоэдрический переход — 2.99 (2.98) Дж/(моль·К);

$\text{PbHfO}_3$ ,  $T_c = 297$  К, ромбическо-ромбоэдрический переход — 1.75 (1.90) Дж/(моль·К)

$\text{PbHfO}_3$ ,  $T_c = 153$  К, ромбическо-ромбоэдрический переход — 1.50 (1.43) Дж/(моль·К);

$\text{NaNbO}_3$ ,  $T_c = 146$  К, ромбическо-ромбоэдрический переход — 0.87 (0.88) Дж/(моль·К).

В целом удовлетворительная сходимостъ расчетных и экспериментальных данных дает уверенность в правильности общего подхода.

Проведенная затем оценка возможных предельных значений величины электрокалорического эффекта показала, что для сегнетозлектриков, характеризующихся фазовым переходом типа “порядок-беспорядок”,  $\Delta T_{\text{ЭК}}$  может составлять 2—4 К, что соответствует требованиям, предъявляемым к ЭК рабочим телам.

Поиск таких веществ можно существенно ускорить, исходя из следующего положения. Поскольку сегнетозлектрики с фазовым переходом типа “порядок-беспорядок” характеризуются многоминимумным потенциальным рельефом, то для них характерно существенное несоответствие размеров ионов объему, занимаемому ими в кристаллической решетке. Это несоответствие обычно характеризуется фактором устойчивости перовскитной ячейки  $t$  [4]:

$$t = (R_A + R_O) / 2^{0.5} (R_B + R_O) \quad (5)$$

где  $R_A$ ,  $R_B$ ,  $R_O$  — радиусы соответствующих ионов в структуре перовскита  $\text{ABO}_3$ .

Если при фазовом переходе изменение длины связи ионов А и О соизмерима или меньше величины смещения ионов, наблюдаемых при фазовых переходах типа “смещение”, то с высокой степенью вероятности можно утверждать, что переход типа “порядок–беспорядок” здесь невозможен. Это позволяет определить величину  $t_{гр}$ , которая будет соответствовать границе между фазовыми переходами типа “смещение” и “порядок–беспорядок”: при  $T = 300$  К  $t_{гр} = 0.96$  и при  $T = 80$  К  $t_{гр} = 0.98$ . При  $t < t_{гр}$  в перовскитах реализуются многомимумные потенциальные рельефы, т. е. фазовые переходы типа “порядок–беспорядок”.

Таким образом, эффективные ЭК хладагенты следует искать среди сегнетоэлектриков, характеризующихся значением фактора устойчивости ниже 0.96. В частности, перспективными в этом отношении, могут оказаться твердые растворы на основе таких соединений, как  $PbZrO_3$  ( $t = 0.90$ ),  $PbHfO_3$  ( $t = 0.90$ ),  $NaNbO_3$  ( $t = 0.87$ ).

Высокая аномальность свойств и, в частности, относительно большие значения ЭК эффекта наблюдаются у сегнетоэлектриков, к сожалению, лишь в непосредственной окрестности их точек Кюри. Поэтому для реализации охлаждения в относительно широком интервале температур (например, от 298 К до 255 К, что соответствует работе бытового холодильника) потребуется использование целого ряда сегнетоэлектриков как хладагентов с последовательно понижающимися температурами фазовых переходов. Однако здесь вряд ли целесообразен синтез гаммы принципиально различных веществ. Задача может быть решена проще — путем модификации одного базового состава. Так, при создании первого экспериментального прототипа ЭК хладагрегата, о котором упоминалось выше, было использовано 4 модификации скандотанталата свинца (PST) с последовательным понижением их точек Кюри на 5 К. Это и обусловило охлаждение теплоносителя в конечном итоге на 15 К (с 297 до 278 К). На рис. 4 показано влияние ряда легирующих добавок (до 5 % мол.) на точку Кюри соответствующей модификации PST; у “чистого” PST фазовый переход на-

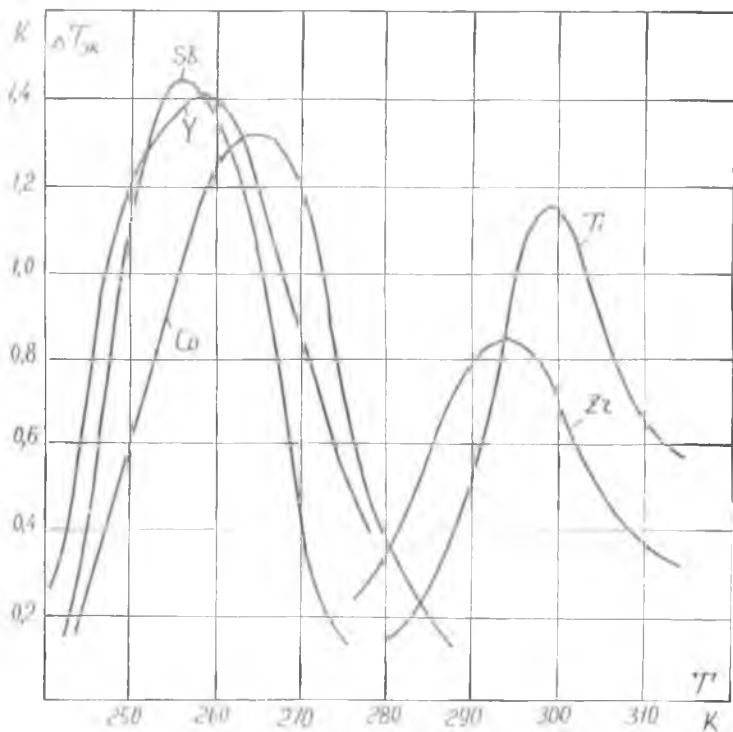


Рис. 4. Интегральные значения ЭК эффекта ( $\Delta T_{ЭК}$ ) и температуры фазового перехода ( $T_c$ ) при легировании скандотанталата свинца соответствующими элементами.

блюдался при  $T_c = 299$  К. Графики наглядно показывают, что таким путем можно перекрыть весь интервал температур, характерный для работы холодильного агрегата, без заметного снижения интегральной величины ЭК эффекта. Более глубоким легированием, а также используя две-три различные присадки, можно еще больше понизить  $T_c$ , хотя, возможно, и ценой некоторого снижения величины ЭК эф-

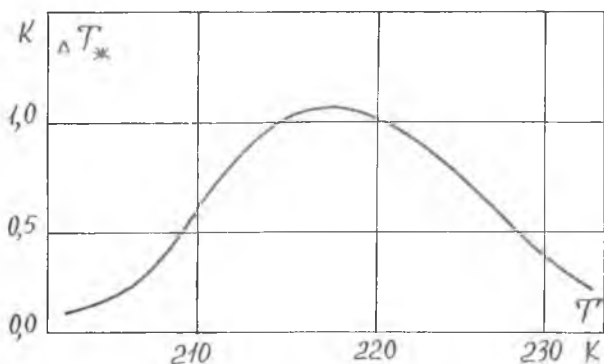


Рис. 5. Интегральное значение ЭК эффекта и температура фазового перехода при глубоком легировании скандотанталата свинца кобальтом и сурьмой.

фекта. Результаты одновременного легирования PST кобальтом (15 %) и сурьмой (15 %) показаны на рис. 5.

Очевидно, что таким же путем возможно получение твердых растворов с различными температурами фазовых переходов и при использовании других базовых сегнетоэлектриков, например, цирконата свинца или ниобата натрия. Поэтому вопрос получения необходимой для создания ЭК хладоагрегата серии ЭК рабочих тел можно и нужно решить технологическими приемами.

Высокая энергетическая эффективность электрокалорических устройств может быть достигнута, естественно, только в том случае, если трансформация энергии в сегнетоэлектрике при наложении и снятии внешнего поля будет осуществляться с высокой степенью обратимости.

Она существенно зависит от удельного электрического сопротивления материала  $\rho$ . Наши исследования показали, что для достижения КПД трансформации энергии не ниже 95 % величина  $\rho$  должна быть не менее  $10^{10}$  Ом·м. Качест-

венно синтезированная сегнетоэлектрическая керамика, представляющая интерес в качестве рабочего тела для ЭК охлаждения, обычно удовлетворяет этому требованию. В частности, керамические образцы цирконата свинца с различными присадками, изготовленные по нашей просьбе в НИФХИ им. Карпова, имели удельное сопротивление, как правило, на уровне требуемой величины.

Важное значение для надежной работы сегнетоэлектрика как ЭК рабочего тела имеет его плотность, поскольку "рыхлый" материал легко пробивается при наложении внешнего поля. Наш опыт работы как с единичными пластинками, так и собранными в блоки при реализации первого прототипа ЭК хладоагрегата, показал, что плотность материала должна быть не ниже 95 % от теоретической, определяемой объемом и массой ионов. При этом большее или меньшее абсолютное значение плотности сегнетоэлектрика в интервале 7000—8000 кг/м<sup>3</sup>, обусловленное различным химическим составом, не оказывает значительного влияния на характеристики ЭК хладоагрегата. Однако последние существенно ухудшаются, если плотность рабочего тела будет ниже 6000 кг/м<sup>3</sup>.

Некоторого улучшения характеристик хладоагрегата можно добиться и в том случае, если рабочие тела будут удовлетворять определенным требованиям по теплоемкости и теплопроводности.

Использованный в прототипе ЭК хладоагрегата скандотанталат свинца характеризуется значением теплопроводности  $\lambda = 0.9—1.0$  Вт/м·К. Если новые материалы будут иметь  $\lambda$  в 4 раза больше, то это даст возможность при прочих равных условиях за счет интенсификации теплопередачи в энерготрансформирующих модулях поднять КПД ЭК агрегата примерно в 1.5 раза, а необходимую массу рабочего тела уменьшить во столько же раз.

Улучшению характеристик ЭК хладоагрегата способствует и увеличение теплоемкости рабочего тела. Так, если она будет равна не 350 Дж/(кг·К), что характерно для PST, а 700 Дж/(кг·К), т. е. в 2 раза выше, то абсолютное значе-

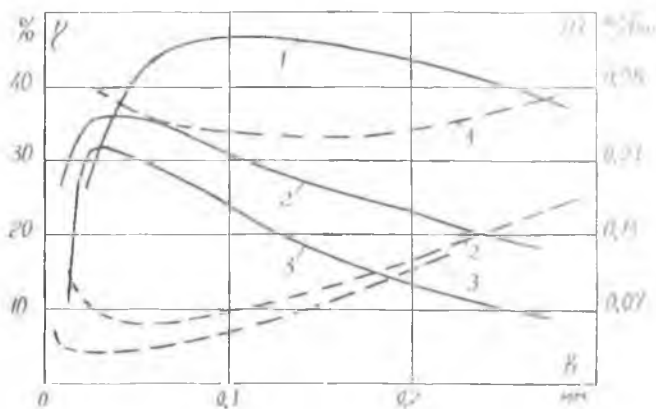


Рис. 6. КПД и удельная требуемая масса рабочего тела ЭК хладоагрегата в зависимости от толщины единичных элементов, выполненных из рабочего тела.

— — КПД. - - - - - удельная масса. Частота следования циклов: 1 — 1 Гц, 2 — 5 Гц, 3 — 10 Гц.

ние КПД хладоагрегата может повыситься на несколько процентов, однако требуемая масса рабочего тела сократится в 2 раза. Напротив, уменьшение теплоемкости до 200 Дж/(кг К) приведет к небольшому снижению КПД, но весьма значительному (в 3 раза) увеличению массы рабочего тела.

Рассматривая основные требования к тепло- и электрофизическим свойствам сегнетоэлектриков как рабочих тел для электрокалорического охлаждения, нельзя не остановиться на некоторых технологических вопросах, поскольку то или иное их решение может существенно отразиться на окончательном выборе базового состава рабочего тела и его свойствах.

Из рабочего тела должны быть изготовлены элементы в виде электрических конденсаторов, которые затем будут собраны в пластинчато-щелевые конструкции (блоки), ус-

танавливаемые в энерготрансформирующие модули. Исходя из ожидаемых теплофизических свойств рабочих тел, по своим значениям близких к свойствам скандотанталата свинца, были определены зависимости ряда технических показателей ЭК хладагрегата от толщины  $b$  единичных элементов (ЭК эффект рабочего тела принят равным 2 К). Результаты этих расчетов приведены на рис. 6.

Оптимальными толщинами элементов при принятых условиях, по-видимому, следует считать  $b = 0.03—0.10$  мм. Отсюда очевидно, что сегнетоэлектрики, используемые в качестве ЭК хладагентов, должны быть “удобными” для “толстопленочных” технологий изготовления элементов и блоков из них.

При освоении серийного производства ЭК хладагрегатов понадобится тоннажное производство ЭК рабочего тела, в связи с чем для синтеза необходимых сегнетоэлектриков вряд ли будут пригодны твердотельные технологии. Ориентироваться следует, по-видимому, на золь-гельные методы.

Синтез сегнетоэлектриков, удовлетворяющих основным выше изложенным требованиям по тепло- и электрофизическим свойствам, даст старт новому поколению холодильной техники — озонобезопасной и энергосберегающей.

Автор выражает глубокую признательность Фонду Джона Д. и Кэтрин Т. Макартуров за финансовую поддержку работ в области прогнозирования новых эффективных рабочих тел для электрокалорического охлаждения.

### **Список литературы**

1. *Синяский Ю. В.* Электрокалорические рефрижераторы — перспективная альтернатива современным низкотемпературным установкам // “Химическое и нефтяное машиностроение”. 1995. № 6. С. 5—12.
2. *Sinyavsky Yu. V.* The expected technical parameters of an electrocaloric cryorefrigerator // Proceedings CRYOGENICS-96. The fourth international conference. Praha, Czech Republic. 1996. P. 48—50.
3. *Архипов М. А.* Разработка физических основ поиска сегнетоэлектриков с высокими значениями электрокалорического эффекта. Автореф. дисс... канд. физ-мат. наук. М.: ИВТАН, 1995. 17 с.
4. *Веневцев Ю. Н., Политова Е. Д., Иванов С. А.* Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики семейства титаната бария. М.: Химия, 1985. 256 с.

# ЭРОЗИОННОЕ РАЗМЕРНОЕ ПРОФИЛИРОВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ КАРБИДА КРЕМНИЯ

В. А. Карачинов

Техническая реализация различных физико-химических свойств карбида кремния напрямую связана не только с вопросами легирования, структурного совершенства, но и с разработкой технологии получения определенных геометрических форм кристаллов [1—3]. Особую актуальность профилирование приобретает для развития таких нетрадиционных применений карбида кремния как теплофизика, микромеханика, ювелирное дело и др. [4—6]. Прямые методы формообразования, основанные на механо-химической обработке исходных кристаллов, из-за дефицитности материала и трудоемкости его обработки не обладают воспроизводимым качеством, а сублимационное профилирование эффективно только при получении относительно простых форм кристаллов: цилиндры, трубки, призмы, пластины [7—9].

Известно, что задача точного копирования деталей сложной формы на основе тугоплавких и сверхтвердых сплавов часто решается методами эрозионной технологии [10—12]. Однако для карбида кремния вопросы, связанные с эрозионной обработкой, мало изучены. Практический интерес представляют два метода: электроэрозия и лучевая эрозия (лазер). Из них метод электроэрозии карбида кремния в жидкой диэлектрической среде при несложной и относительно дешевой технологии профилирования может обеспечить не только воспроизводимость, но и высокую точность.

В настоящем сообщении приводятся результаты экспериментального изучения размерного формообразования кристаллов карбида кремния, осуществляемого с помощью импульсных электрических разрядов в жидких диэлектри-

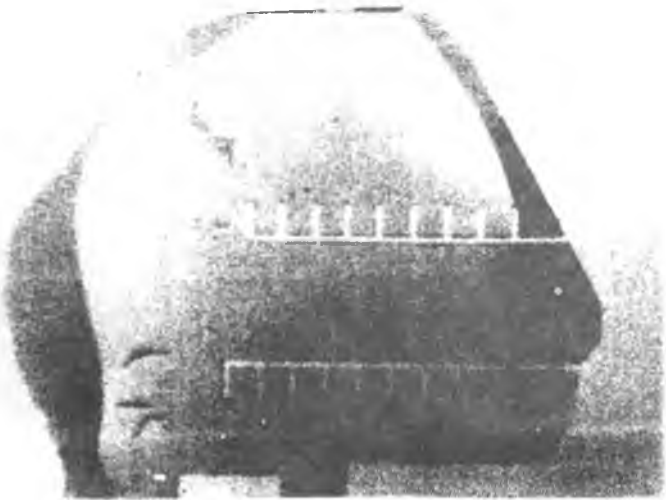


Рис. 1. Тестовая структура (монокристалл 15R-SiC).

ках по принципу прошивания, а также вырезания нитевидным электродом.

### Профилирование нитевидным электродом

Исследования процессов профилирования методом вырезания проводились на промышленной электроэрозионной установке (генератор ГКИ-300-200 А). В качестве рабочего электрода использовалась проволока повышенной точности изготовления из вольфрама и латуни, а технологической средой являлись вода, керосин и трансформаторное масло. Исходным материалом для исследований служили: пластинчатые монокристаллы, полученные методом Лели политипа 6Н, 15R, 4Н с  $N_d-N_a \sim 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3} - 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , объемные монокристаллы 6Н политипа с  $N_d-N_a \sim 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  и поликристаллические спеки. Работа экспериментальной установки по заданной программе позволяла формировать



**Рис. 2.** Термоанемометрический преобразователь.  
(электроэрозия в воде. 6H-SiC,  $d = 430$  мкм, точность размеров  $\pm 1,5\%$ ).

необходимую статистику скорости съема материала путем измерения времени прохождения электродом-проволокой контрольного участка длиной  $\sim 0,5$ — $1$  мм тестовой структуры (рис. 1) в определенном кристаллографическом направлении, а также исследовать технологические возможности формообразования. Результаты экспериментов показали (рис. 2), что при правильном выборе режимов резки отсутствуют какие-либо ограничения на воспроизведение сложных форм, а также их копирование. В то же время оптимальным образом используется площадь исходных кристаллов SiC, что является актуальным при проведении исследований на нестандартных кристаллах (типа Лели), либо кристаллах с явно выраженными очагами дефектов [14]. Геометрические характеристики реза отличались парал-

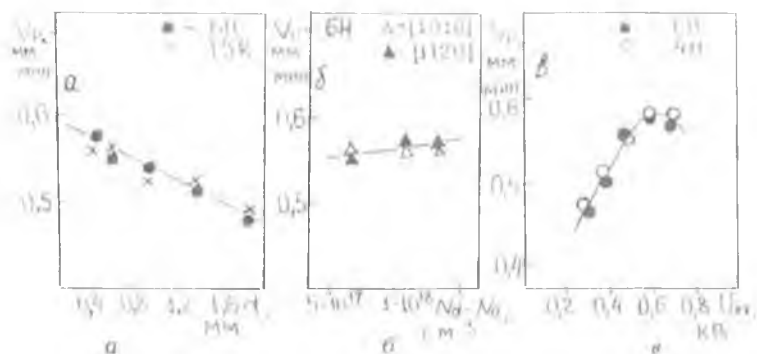


Рис. 3. Экспериментальные зависимости производительности эрозионного процесса (латунный электрод, вода).

*a* — влияние толщины кристалла (направление резки  $[1120]$ ,  $U_{\text{ср}} = 0.5$  кВ,  $f = 18$  кГц);

*б* — влияние степени легирования кристалла (460 мкм,  $U_{\text{ср}} = 0.5$  кВ,  $f = 18$  кГц);

*в* — влияние электрического режима (направление резки  $[1120]$ ,  $d = 440$  мкм,  $f = 18$  кГц).

лельными кремками, а профиль в пределах толщины образцов не содержал клиновидности.

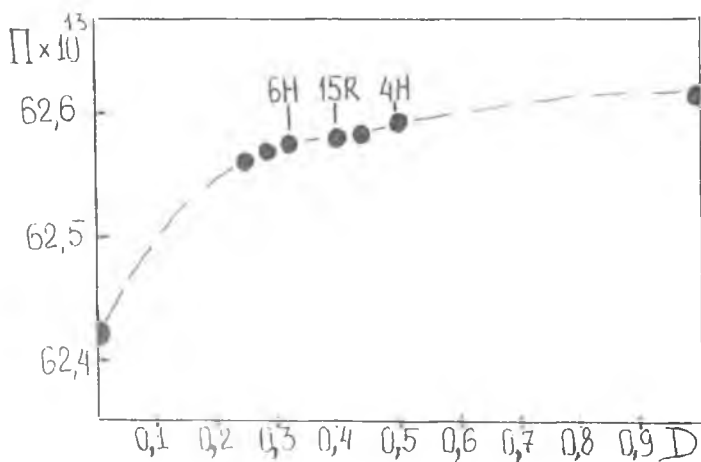
Экспериментальные зависимости скорости резки от толщины исходных кристаллов, степени легирования азотом и кристаллографического направления (рис. 3), определяющие в целом производительность процесса, не выявили аномалий для различных политипов.

Полученный результат достаточно хорошо согласуется с анализом эрозионной стойкости политипов SiC (рис. 4) при условии, что в основе эрозионного процесса съема материала лежат тепловые воздействия на кристалл.

В этом случае эрозионная стойкость политипов может оцениваться по известному [15] критерию фазового превращения Палатника:

$$\Pi = c\gamma\lambda T_n^2,$$

где:  $c$  — теплоемкость;  $\lambda$  — коэффициент теплопроводности;  $\gamma$  — удельный вес;  $T_n$  — приведенная температура фазового перехода.



**Рис. 4.** Зависимость критерия Палатника от степени гексагональности SiC (расчет).

Так как критерий пропорционален времени, то он указывает, какой из двух политипов, находящихся в одинаковых условиях, раньше или позже нагреется до температуры фазового перехода (испарения). Чем больше критерий  $\Pi$ , тем при равных условиях выше эрозионная стойкость соответствующего политипа.

Из рис. 4 видно, что относительное изменение критерия  $\Pi$  для дискретного ряда политипов 6H  $\rightarrow$  4H составляет менее 0,1 %. Таким образом, при прочих постоянных условиях обработки исследованные политипы с точки зрения эрозионной стойкости оказываются неразличимы.

Как следует из рис. 3, а, зависимость скорости резки от толщины кристалла носит монотонно спадающий характер. В этих условиях увеличение напряжения холостого хода (рис. 3, в) приводило к быстрому насыщению скорости съема материала, после которого, как правило, наблюдался

обрыв электрода за счет превышения предела тепловой прочности.

Увеличение степени легирования кристаллов азотом в диапазоне значений  $N_d - N_a \sim 5 \times 10^{17} \text{ см}^{-3} - 3 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$  при фиксированной толщине вызвало незначительный рост скорости резки в пределах (3—5) % (рис. 3, б).

Существенным фактором, снижающим анизотропные свойства кристаллографических направлений SiC в процессе эрозии является устойчивое науглероживание поверхности кристалла в области реза (рис. 5). Обладая более высокой эрозионной стойкостью по сравнению с карбидом кремния ( $\Pi_c = 51.0225 \cdot 10^{14}$ ), углеродный слой выполняет роль буфера.

Электрические разряды через рельеф углеродного слоя могут либо достигать поверхности SiC, либо нет, вызывая колебания как в скорости съема материала, так и распределения температуры в глубину кристалла.

Поэтому одновременно со съемом углеродной пленки может происходить диссоциация SiC, которая наряду с пиролизом жидкого диэлектрика является основным поставщиком свободного углерода. Таким образом, в предлагаемой модели съем материала (SiC) преимущественно осуществляется через эрозию буферного слоя углерода, который перемещается по мере продвижения эрозионного фронта.

Компьютерное моделирование температурных полей (рис. 6, 7) в пределах локальной области эрозии, соизмери-

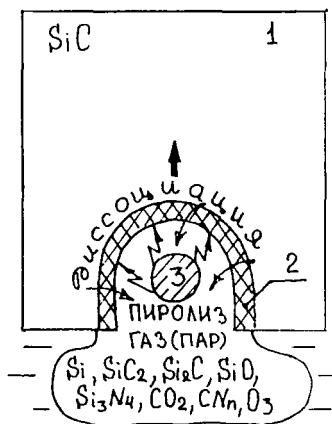


Рис. 5. Модель электроэрозионного процесса.

1 — кристалл SiC; 2 — слой углерода; 3 — профилирующий электрод.

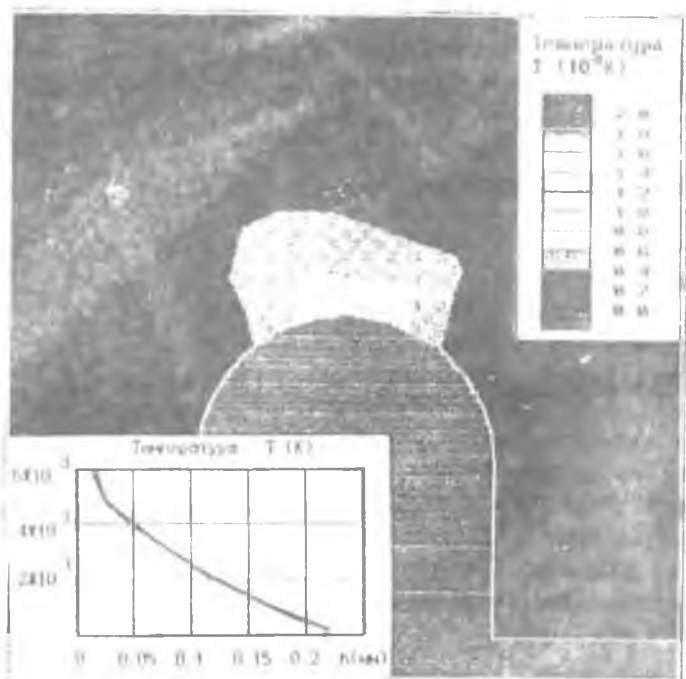
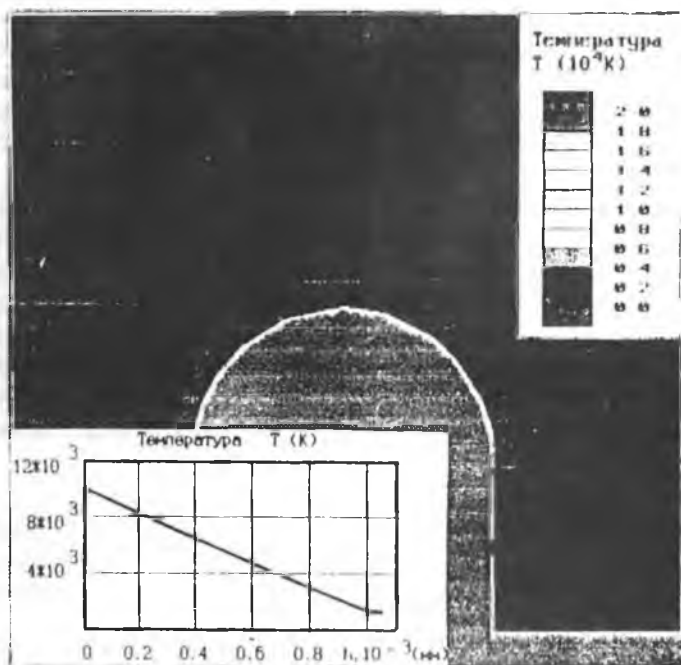


Рис. 6. Температурное поле с локальным источником тепла на фронте эрозии без углерода (стационарная задача, метод конечных элементов, расчет).

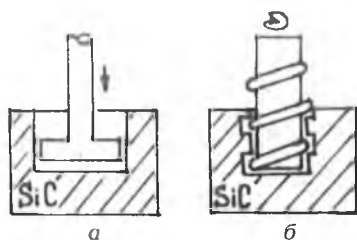
мой с размерами лунки ( $\Phi \sim 5$  мкм) показало, что, например, при толщинах сплошного буферного углеродного слоя  $d = 1$  мкм наблюдается резкий спад температуры. Такой характер зависимости связан с растеканием теплового потока преимущественно в углеродной пленке за счет ее высокой теплопроводности по сравнению с карбидом кремния.



**Рис. 7.** Температурное поле с локальным источником тепла на фронте эрозии с буферным углеродным слоем толщиной  $d = 1 \text{ мкм}$  (стационарная задача, метод конечных элементов, расчет).

### Профилирование по принципу прошивания

Методика проведения экспериментов с точки зрения исходных материалов (SiC), технологических сред полностью соответствовала условиям, изложенным для принципа вырезания. Исследования выполнялись как на промышленных, так и лабораторных установках с независимыми и зависимыми генераторами электрических импульсов. Были реализованы классические схемы формообразования (рис.



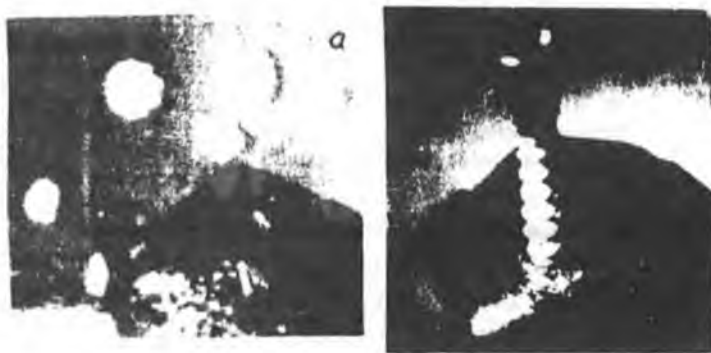
**Рис. 8.** Схемы формообразования SiC по принципу прошивания. *а* — прямолинейное поступательное движение электрода; *б* — вращающееся перемещение электрода.

8) с объемным копированием формы электрода. В качестве материала профилирующих электродов использовали: медь, алюминий, латунь, сталь, никель, сплавы олова, кремний, графит и карбид кремния

Универсальные возможности процессов прошивания монокристаллов карбида кремния представлены на рис. 9.

Несмотря на специфические особенности формообразования в процессе прошивания, основные электротехнологические характеристики, связанные с производительностью, незначительно отличались от аналогичных при вырезании (рис. 10, 11).

Традиционный интерес для исследований представляет такой сильнодействующий фактор как глубина прошивания. Эксперименты, проведенные на объемных монокри-



**Рис. 9.** Примеры формообразования в SiC. *а* — сквозные отверстия (6H-SiC, трансформаторное масло); *б* — винтовая нарезка (6H-SiC, M2,5 трансформаторное масло).

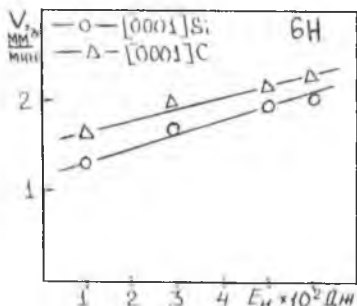


Рис. 10. Зависимость скорости съема от энергии импульса (РС-генератор, трансформаторное масло).

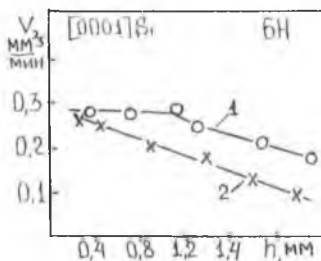


Рис. 11. Зависимость скорости съема от глубины шлифования (РС-генератор, трансформаторное масло,  $U_{\text{ХХ}} = 200 \text{ В}$ , круглое отверстие).

1 — трубчатый электрод, 2 — цилиндрический электрод.

таллах и слоистых структурах (пакеты пластинчатых монокристаллов) показали, что в целом наблюдается монотонное снижение скорости съема SiC с увеличением глубины шлифования. Применение специальных профилирующих электродов (трубчатые, ступенчатые) позволяло стабилизировать скорость съема материала на определенном участке. Следует отметить, что шлифование сквозных отверстий в пакете не вызывало твердофазного сращивания либо сваривания составляющих кристаллов.

### Список литературы

1. Водаков Ю. А., Ломакина Г. А., Мохов Е. Н. Зависимость растворимости примесей в SiC от кристаллографического направления и структуры политаипа // В кн.: Легирование полупроводников. М.: Наука, 1982. С. 230—233.
2. Ильин В. А., Карачинов В. А., Таиров Ю. М., Цветков В. Ф. Упрочнение кристаллической решетки 6H-SiC при легировании изovalентными примесями // Письма в ЖТФ. 1985. Т. 11. Вып. 12. С. 749—752.
3. Левин В. Н., Таиров Ю. М., Траваджян М. Г., Цветков В. Ф. // Исследование процесса выращивания монокристаллических слитков 6H-SiC из газовой фазы. Изв. АН СССР. Серия Неорганич. материалы. 1978. Т. 14. № 6. С. 1062—1066.
4. Карачинов В. А. Термоанемометр на основе карбида кремния // Тез. докл. Международного семинара "Полупроводниковый карбид кремния и приборы на его основе". Новгород. 1995. С. 72—73.

5. Монокристаллы корунда в ювелирной промышленности / Под общ. ред. Дерюгина Ю. В. Л.: Машиностроение, Лен.отд., 1984. 147 с.
6. Мислов В. Н. // Выращивание профильных полупроводниковых монокристаллов. М.: Металлургия, 1977. 328 с.
7. Долотов Н. И., Левчук В. И., Макаров В. В. и др. // Влияние механической обработки на структуру поверхности монокристаллов карбида кремния. Физика и химия обработки материалов, 1986. № 4. С. 69—71.
8. Карачинов В. А. // Дислокационная структура профилированных монокристаллов карбида кремния политипа 6Н. Межвузовский сборник, Новгород, НПИ, 1989. С. 81—86.
9. Максимов А. Ю., Мальцев А. А., Юшин Н. К., Бараиш И. С. // Рост объемных монокристаллов карбида кремния политипов 4Н и 6Н. Письма в ЖТФ, 1995. Т. 21. Вып. 10. С. 20—24.
10. Розенберг Л. Д. // Физические основы ультразвуковой технологии. М.: Наука, 1970. 685 с.
11. Григорьянц А. Г. Основы лазерной обработки материалов. М.: Машиностроение, 1989. 243 с.
12. Мицкевич Н. К., Некрашевич И. Г. // Электроэрозионная обработка металлов. М.: Наука и техника, 1988. 216 с.
13. Баженов О. Г., Карачинов В. А. // Эрозионная репликация структур на основе карбида кремния. Письма в ЖТФ, 1996. Т. 22. Вып. 21. С. 26—29.
14. Андреев А. Н., Трегубова А. С. и др. // Особенности структурного совершенства кристаллов SiC-6Н, выращенных модифицированным методом Лели. ФТП, 1995. Т. 29. Вып. 10. С. 1828.
15. Лившиц А. Л., Кравец А. Г., Рогачев Н. С., Сосенко А. Б. // Электро-импульсная обработка металлов. М.: Машиностроение, 1967. 295 с.

# ЭЛЕКТРОЕМКОСТНЫЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ПАНОРАМЫ ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННОГО ЗАРЯДА В КРИСТАЛЛАХ

М. И. Лобачев, К. Г. Нестеров, С. А. Петьков, В. П. Пронин,  
Т. Ю. Сурина

Данный метод может быть отнесен к одному из методов термоактивационной спектроскопии. Физическая природа явлений, лежащая в основе этих методов, связана с переходом кристаллов из одного состояния в другое при изменении температуры. Такой переход сопровождается существенным изменением либо электрофизических параметров вещества, особенно в области расположения неоднородностей (дефектов), либо распределения электрического заряда. В некоторых случаях стимулируется излучение в определенном диапазоне частот. В известных нам работах рассматриваются модификации, связанные с исследованием интегральных эффектов, то есть результирующего термостимулированного отклика всего образца. Это, по-видимому, можно объяснить сравнительно простой технической реализацией методов и не очень громоздким математическим аппаратом, используемым для анализа и интерпретации полученных экспериментальных результатов. Однако, вследствие именно интегральных эффектов, информативность таких приборов мала, и исследователь лишается возможности определения основных локальных термостимулированных факторов и, следовательно, оценки их влияния на общий отклик системы.

В работе рассматривается метод, позволяющий исследовать динамику распределения термостимулированного заряда в диэлектриках и полупроводниках с линейным разрешением до 0.1 мм на определенной траектории сканирования, либо синтезировать панораму электрического поля над образцом или результирующего электрического заряда (поверхностного и объемного). Основные теоретические и

$$C_{jk} = -\epsilon_0 \epsilon_j \int_S (d\Phi_k / dn_j) dS_k \quad (3)$$

$N$ -е слагаемое определяет вклад в формирование  $q_k$  пространственного заряда  $\rho$ , а следующие  $m$  слагаемых обусловлены поверхностными зарядами на границах раздела диэлектриков.

В отсутствие напряжений на электродах индуцированный заряд формируется за счет действия пространственного и поверхностного распределения заряда, а в случае одного слоя соотношение (1) принимает вид

$$q_k = - \int_V \rho \Phi_k dV - \int_S \sigma_s \Phi_k |s'| dS. \quad (4)$$

Знак минус показывает, что измеряемый в цепи какого-либо электрода заряд имеет полярность, противоположную полярности зарядов  $\rho$  и  $\sigma$ .

При измерении тока, индуцированного в цепи  $k$ -го электрода, в общем случае имеем

$$I_k(t) = dq/dt = - \int_V d/dt \rho(x,y,z,t) \Phi_k[x,y,z,\epsilon(x,y,z)] dV - \\ - \int_S d/dt \sigma[x,y,z(x,y)] \Phi_k[x,y,z(x,y),\epsilon(x,y,z)] dS \quad (5)$$

Если поверхностные заряды отсутствуют, то в соотношениях (4) и (5) остаются только первые слагаемые. При движении зонда, например, в направлении  $Ox$  имеем

$$I_k(t) = - \int_V v_x \Phi_k[x,y,z,\epsilon(x,y,z)] \cdot \partial \rho(x,y,z,t) / \partial x dV - \\ - \int_V \Phi_k[x,y,z,\epsilon(x,y,z)] d\rho(x,y,z,t) / dt dV - \\ - \int_V v_x \partial \Phi_k[x,y,z,\epsilon(x,y,z)] / \partial x \rho(x,y,z,t) dV - \\ - \int_V v_x \partial \Phi_k[x,y,z,\epsilon(x,y,z)] / \partial \epsilon \cdot \partial \epsilon / \partial x \rho(x,y,z,t) dV. \quad (6)$$

Составляющей тока за счет изменения заряда во времени можно пренебречь вследствие сравнительно медленной релаксации заряда. Интегрирование осуществляется в области локализации поля  $\Phi_k$  и при  $\rho(x, y, z) = \text{const}$  в этой области последние две составляющие индуцированного тока также малы, поэтому можно считать

$$I_k(t) = - \int_V \nabla_x \rho(x, y, z) \Phi_k[x, y, z, \varepsilon(x, y, z)] dV, \quad (7)$$

а индуцированный заряд, в соответствии с (1) или (4)

$$q_k = - \int_V \rho(x, y, z, t) \Phi_k[x, y, z, \varepsilon(x, y, z)] dV. \quad (8)$$

Распределение  $\Phi_k$  в случае зонда цилиндрического сечения с экранированной боковой поверхностью, расположенного над поверхностью слоя, толщина которого равна радиусу сигнального электрода ( $H = R$ ) зависит также от расстояния  $h$  до слоя и его диэлектрической проницаемости  $\varepsilon$ . Размеры области зондирования мало зависят от диэлектрической проницаемости слоя, а чувствительность системы к заряду существенным образом (рис. 1).

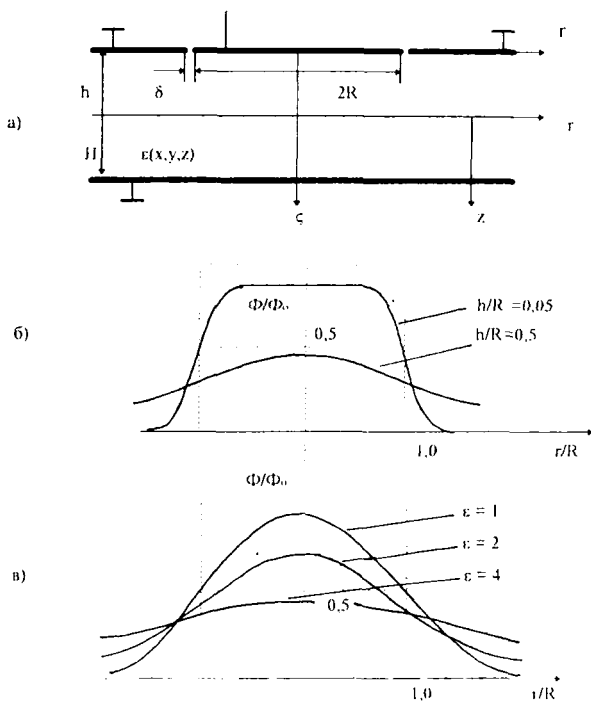
Если линейные размеры сечения сигнального электрода зонда в 2—3 раза больше его расстояния до подложки, то область интегрирования будет определяться в основном, именно этими размерами, а коэффициент передачи системы для поверхностного заряда можно определить следующим образом

$$K \approx (1 + \delta/R)H / (H + \varepsilon h). \quad (9)$$

В случае объемного заряда полезно представление о среднем значении  $\Phi$  в исследуемом слое равном  $\Phi_s/2b$  и, соответственно

$$K \approx (1 + \delta/R)H / 2(H + \varepsilon h).$$

При этом линейные размеры области интегрирования также увеличиваются примерно в 2 раза. Так, если диа-



**Рис. 1.** Зондовая система.

а) — модель, б) — распределение  $\Phi$  при  $\epsilon = 2$ , в) — распределение  $\Phi$  при  $h/H = 0.5$ .

метр зонда 1 мм,  $(h+H) = 0.2$  мм, линейные размеры области интегрирования будут составлять величину 1.5—2 мм.

Экспериментальные установки, использующие явление электростатической индукции применяются как для контроля электрофизических параметров различных материалов, так и для научных исследований. Их применение особенно перспективно в области физики диэлектриков и полупроводников, электрофизике, биофизике и других областях науки и техники. Одним из достоинств устройств с продольным сканированием является их высокая информативность, позволяющая исследовать панораму зарядового или потенциального распределений на траектории переме-

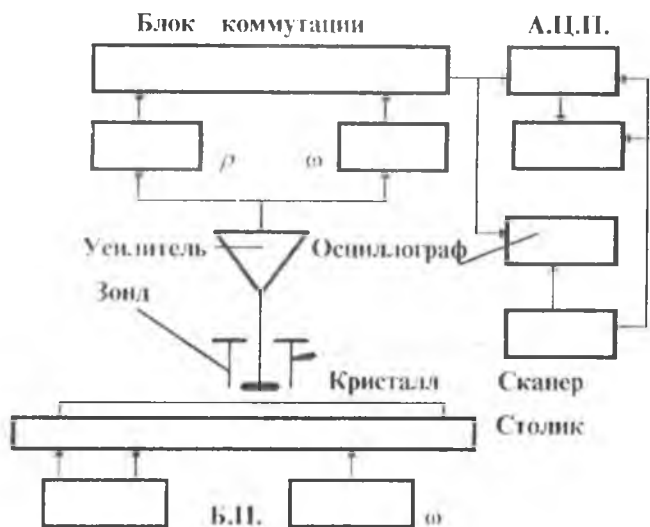


Рис. 2. Структурная схема установки.

щения зонда. Это позволяет исследовать взаимное влияние параметров соседних областей слоя вдоль траектории на распределение заряда, обнаруживать зоны неоднородности и наблюдать на экране осциллографа динамику процессов накопления и релаксации зарядов под действием различных внешних факторов или обрабатывать получаемые результаты с применением соответствующих алгоритмов. Структурная схема одной из таких установок, ориентированной на исследование термостимулированной поляризации в кристаллах представлена на рис. 2.

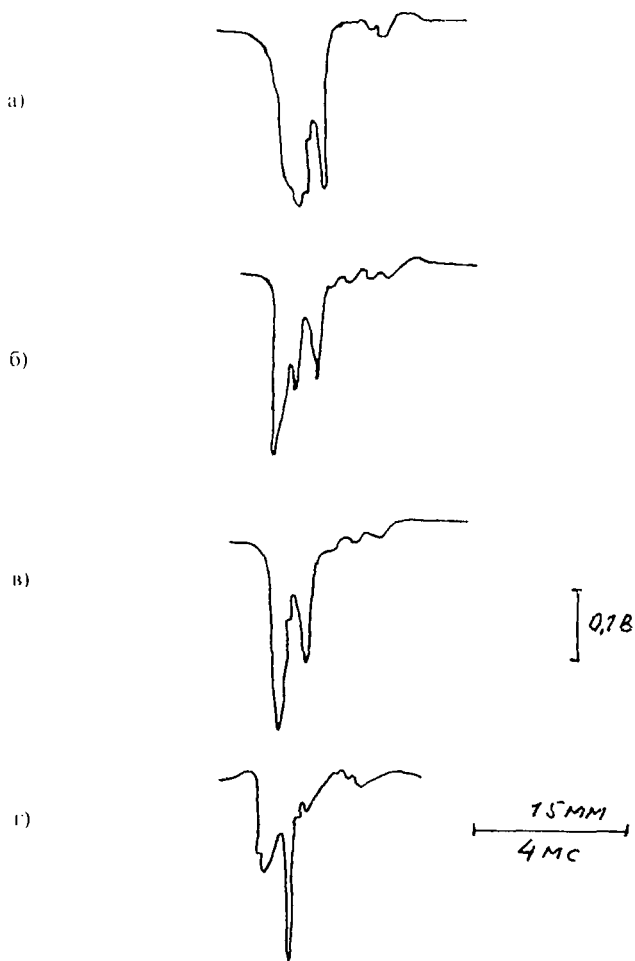
Столлик для образцов содержит бифилярную катушку из никелевого и нихромового проводников. Никелевый проводник используется в качестве термометра сопротивления, а нихромовый проводник служит для нагревания образцов.

Кроме зонда с сканирующим устройством функциональная часть установки содержит усилительные тракты, син-

хронизирующие цепи, источник высокого напряжения с коронирующими системами, столик для расположения исследуемых образцов и другие вспомогательные элементы. Усилительные тракты содержат входную часть и каналы усиления сигналов пропорциональных плотности пространственного заряда и диэлектрической проницаемости образца в области интегрирования. Входное устройство обеспечивает работу при высокоомном (порядка одного тераома) и низкоомном входе (1 МОм). Полоса пропускания канала плотности заряда определяется скоростью сканирования и разрешающей способностью зонда. Как правило, она составляет 2—5000 Гц. Канал усиления сигнала, пропорционального диэлектрической проницаемости, осуществляет также селекцию относительно несущей частоты  $\omega$  в полосе  $\pm 5$  кГц. В качестве датчиков синхронизирующих устройств используются герконы и электромагнитные системы с локализованным полем. Они применяются для синхронизации развертки осциллографа и ЭВМ с сканирующим устройством.

Методика исследования однородности электрических свойств материалов заключается в следующем. Образец помещается на нагревательный столик. Сканирующее устройство обеспечивает перемещение зонда над образцом. Контролируется отсутствие по каналу плотности заряда или фиксируется его распределение, а также сигнал, пропорциональный распределению диэлектрической проницаемости. Затем столик нагревается и на экране осциллографа наблюдаются панорамы плотности заряда и диэлектрической проницаемости на траектории сканирования зонда. Сигналы преобразуются в цифровую форму и обрабатываются на ЭВМ в соответствии с заданными алгоритмами.

Типичные панорамы откликов электроемкостной системы на распределение плотности пространственного заряда в кристаллах кварца показаны на рис. 3. Они зависят от температуры образца и определяются однородностью его электрофизических свойств. Механизм интерпретации получаемых сигналов из-за недостаточности экспериментальных данных пока не создан.



**Рис. 3.** Распределение плотности пространственного заряда в кристалле кварца.

а) — сразу после нагревания до  $150^{\circ}\text{C}$ , б) — через 1 мин, в) — через 2 мин., г) — через 4 мин.

Таким образом, применение электроемкостных систем для исследования панорамы термостимулированных зарядов в различных материалах представляется целесообразным, поскольку обеспечивается возможность установления особенностей их образования, корреляции с электрофизическими неоднородностями в объеме образцов. Предельная пространственная разрешающая способность данного метода ограничивается точностью электромеханических систем и оценивается величиной 0.001 мм. Чувствительность по заряду не менее 0.1 мкКл/м.

Авторы признательны Колодиевой С. В. и Полянскому Е. В. за предоставленные для исследований образцы и полезные дискуссии.

### **Список литературы,**

1. Матвеева И. А., Пронин В. П., Шехтман Л. А. // ЖТФ. 1977. Т. 47. № 1.
2. Пронин В. П. // ЖТФ. 1984. Т. 54. № 8.
3. Пронин В. П. // ПТЭ. 1987. № 3.
4. Пронин В. П., Шевченко В. И. // Дефектоскопия. 1988. № 7.
5. Pronin V. // Journal of Advanced Materials. 1995. № 2. P. 162—170.
6. Смайт В. Электростатика и электродинамика. М.: И. Л. 1954. 604 с.

# СООТНОШЕНИЕ ПРОЧНОСТИ И МОРФОЛОГИИ МЕТАЛЛИЗИРОВАННЫХ АЛМАЗНЫХ ПОРОШКОВ

О. В. Репина, Э. М. Длинных

При выборе абразивного металлизированного алмазного материала используются понятия зернистости, обозначения материала покрытия и степени металлизации. Использование величины прочности на раздавливание по ГОСТ 9206-80 для зерен, подвергнутых специальной физико-химической обработке, затрудняется из-за нестабильности воспроизводимости этой характеристики для разных партий сырья. Например, при металлизации титаном ионно-плазменным методом синтетических алмазных микропорошков наблюдается различие в величине изменения прочности по отношению к исходным ( $\Delta H$ , %) от 2 до 150 %. Результаты для некоторых образцов приводятся в табл. 1.

**Таблица 1**

Изменение прочности на раздавливание ( $\Delta H$ , %) алмазных порошков, металлизированных в одинаковых условиях

	Исходное сырье			
	АС32 315/250	АС32 400/315	АС50 315/250	АС50 630/500
Партия 1	46.7	43.9	9.0	173.9
Партия 2	2.4	32.7	12.5	31.7

Очевидно, что при идентичных параметрах нанесения покрытия причина разброса значений прочности металлизированных алмазов заключается в различии степени совершенства реальных исходных зерен (включения, трещины, дефекты структуры и т. д.), в воспроизводимости распределения совершенных и дефектных частиц от партии к партии. Целью настоящей работы и является определение влияния морфологических дефектов исходных зерен на

прочность металлизированных титаном алмазных порошков АС 630/500.

Исходные порошки АС 630/500, прошедшие предварительную сепарацию по форме зерен (изометричные, игольчатые, пластинчатые) на установке НИАС, поштучно сортировались с помощью микроскопа по основным (преобладающим) дефектам. Отбирались три группы зерен:

1) совершенные, 2) среднего качества (сростки, обломки, точечные включения, непрозрачные со сложной топологией поверхности), 3) “разупрочненные” (дефекты структурной упаковки, спирали, каверны, воронки) (рисунок). Часть зерен оставлялась в контрольных образцах, основная подвергалась последовательному обезжириванию в ацетоне и спирте. Металлизация осуществлялась методом КИБ — конденсации титана, испаренного электрической дугой в вакууме с ионной бомбардировкой — на установке Булат-6 по разработанному техпроцессу. Параметры этапов ионной очистки и нанесения пленки поддерживались постоянными во всех экспериментальных циклах. Прочность на раздавливание измерялась для контрольных и металлизированных порошков согласно ГОСТ 9206-80.

Рассмотренные исходные порошки характеризуются неоднородностью распределения по дефектам разных партий синтезированных алмазов (табл. 2).

**Таблица 2**

Соотношение (%) зерен разной дефектности в двух партиях АС 65 630/500

Преобладающий дефект в зерне	Партия № 3	Партия № 4
Совершенные	1.6	4.7
Непрозрачные со сложной топологией поверхности	41.6	24.4
Сколы	16.7	25.6
Сростки	0.8	—
Точечные включения	9.8	15.1
Каверны, воронки	24.1	20.9
Трещины	5.3	9.3



Рис. Примеры разупрочненных зерен.

В результате металлизации на всех зернах образовалась сплошная пленка титана с хорошей адгезией, макрорельеф алмазов не изменился. Однако при измерении прочности обнаруживаются различия в выделенных трех группах. Пример приводится в табл. 3. Существенное возрастание прочности (на 50—120 %) наблюдается для группы совершенных зерен и незначительное повышение (до 10 %) — для разупрочненных. Причем для алмазов конкретной группы (с однородными дефектами) прочность в ходе металлизации изменяется приблизительно одинаково. Поэтому для партий порошков с близким соотношением групп совершенных, разупрочненных зерен изменение прочности

достаточно стабильное. Вероятной причиной различного изменения прочности при раздавливании для отобранных групп является различие структурно-фазового состояния межфазной границы алмаз-пленка. Известный выход в приповерхностные зоны алмаза при вакуумном нагреве некоторых примесей и адсорбция остаточных газов, вероятно, осуществляется по узлам скопления дефектов, зонам разупорядоченной структуры, что может привести не только к дополнительной концентрации напряжений, но и образованию дополнительных фаз.

**Таблица 3**

Изменение прочности АС 630/500 в результате металлизации титаном, проведенной при одинаковых технологических параметрах

Группа зерен	Прочность, Н			% изменения прочности в результате металлизации
	общей партии исходных зерен	до металлизации	после металлизации	
Среднего качества	37.08	57.8	79.3	37.2
Разупрочненные		68.9	70.6	2.5
Совершенные	107.7	150.5	295	96
Среднего качества		105.7	140	40
Разупрочненные		94.7	100.6	6.2
Среднего качества	115.2	146.2	192.6	31.7
Разупрочненные		100.2	104.7	4.5

Особенно нежелательна в этом случае повышенная температура. Так как в методе КИБ нагрев осуществляется на этапе ионной очистки, то для предотвращения резкого подъема температуры обработка должна проводиться по режиму с коротким импульсом дугового разряда для зерен алмазов, отнесенных к группе разупрочненных.

Таким образом, прочность алмазных синтетических порошков, металлизированных методом КИБ, определяется однородностью партии исходного сырья по дефектам. Для разупрочненных зерен прочность в результате металлизации увеличивается незначительно, для совершенных — более чем на 30—50 %.

# РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ ОБРАЗЦОВ АЛМАЗОВ С ТИТАНОВЫМ ПОКРЫТИЕМ, ПОЛУЧЕННЫМ МЕТОДОМ КИБ

Т. Ф. Горева, О. В. Репина

Изучение фазового состава в системе алмаз-пленка титана приобретает практическое значение в связи с использованием в абразивном инструменте и электронных устройствах. Возможная неоднородность фазового состава обуславливает гетерогенность микроструктуры в пленке, вызывая изменение механических, термических и электронных свойств. Существует ряд публикаций, посвященных исследованию взаимодействия в системе алмаз-титан [1—6]. При длительной, высокотемпературной обработке (выше 700°C более 1 час), как правило, наблюдают образование карбидов и оксидов переменного состава в переходном слое. При жидкофазном спекании в вакууме алмазных порошков с титансодержащими сплавами происходит образование карбидов. В пленках титана на алмазе, полученных магнетронным распылением, взаимодействие с остаточными газами в реакционной камере приводит к образованию различных соединений.

Вероятно, что кроме титана, углерода, кислорода в процессе создания покрытия принимают участие примеси, содержащиеся на поверхности и в зернах алмаза. Известно, [7], что при нагреве в вакууме микропорошков до 400—450°C происходит дополнительная очистка алмазов путем выхода примесей на поверхность. Согласно данным [8, 9] состав крупных включений соответствует среде кристаллизации, следовательно, компоненты металла-растворителя могут взаимодействовать с материалом, конденсирующимся на поверхности алмаза.

Темой настоящего сообщения служат результаты РФА образцов, полученных методом КИБ (конденсации титана, испаренного электрической дугой в вакууме, с ионной бомбардировкой) при разных технологических параметрах, в

частности, напряжениях смещения на подложкодержателе алмазов.

Металлизация алмазных порошков марки АС 80 250/200 осуществлялась методом КИБ на агрегате Булат-6. Материал водоохлаждаемого катода — титан марки ВГП-0. Исходное давление в камере — ниже  $1.2 \cdot 10^{-3}$  Па. Ионная очистка проводилась 4 мин при напряжении смещения ( $U_{см}$ ) 1000 В, токе дугового разряда ( $I_g$ ) 100 А. Нанесение при  $I_g = 100$  А в течение 1 часа в импульсном режиме  $5 \times 4$ ,  $U_{см}$  от 0 до 100 В. Степень металлизации, измеренная по привесу к исходным по контрольным навескам, изменяется в разных циклах от 9.0 до 9.6 %. На алмазах образовалась пленка, полностью повторяющая рельеф кристаллов. Рентгенофазовый анализ металлизированных алмазов проводился на дифрактометре ДРОН-3.0 в медном отфильтрованном излучении при скорости съемки  $2^\circ/\text{мин}$  в интервале углов  $\Theta = 10—44^\circ$ . Образцы для исследования готовились тремя способами: 1) кювета заполнялась пластилином, в который вдавливался металлизированный алмазный порошок, 2) покровное стекло смазывалось вазелином и на него насыпался образец, 3) вазелином наполнялся весь объем кюветы и на него наносился алмазный порошок. Результаты расшифровки дифрактограмм для одного образца, полученного при  $U_{см} = 100$  В, приводятся в табл. 1.

Образец, подготовленный в кювете с пластилином характеризуется большим числом дополнительных линий. Образец на покровном стекле, наоборот, не отражает основные линии компонентов системы алмаз-титан. Поэтому выбирался третий способ подготовки образцов для проведения РФА. Во всех образцах четко наблюдаются линии алмаза и титана. Причем линии титана по мере возрастания абсолютного значения напряжения смещения становятся более четкими, что свидетельствует о малой упорядоченности структуры титана для пленок, полученных без приложения напряжения смещения к подложкодержателю (табл. 2). Линии карбида титана, кроме  $2.49 \text{ \AA}$ , во всех образцах плохо проявляются. Причина этого, вероятно, заключается

Таблица 1

Расшифровка дифрактограмм, снятых при различной подготовке одного образца, полученного при  $U_{см} = 100$  В

Кювета, пластилин		Покровное стекло, вазелин		Кювета, вазелин	
$d, \text{Å}$	$J/J_0, \%$	$d, \text{Å}$	$J/J_0, \%$	$d, \text{Å}$	$J/J_0, \%$
4.17	16	4.15	100	4.16	49
3.75	6	3.75	40	3.75	17
3.58	100	2.555	15	3.69	6
3.32	15	2.488	12	2.559	3
3.14	4	2.322	28	2.491	3
2.558	7	2.232	48	2.348	3
2.492	8			2.287	4
2.38	17			2.279	5
2.325	15			2.251	9
2.281	9			2.248	15
2.232	7			2.224	6
2.065	17			1.263	95
2.052	20			1.250	100
1.985	10			1.235	5
1.800	7				
1.787	12				
1.480	8				

Таблица 2

Результаты расшифровки дифрактограммы образца, полученного без приложения напряжения смещения на этапе нанесения покрытия

$d, \text{Å}$	4.17	3.75	2.561	2.493	2.343	2.272	2.252	2.228	2.065	2.061	1.076
$J/J_0, \%$	56	19	5	8	5	7	16	9	84	100	6

в незначительных количествах карбидов титана из-за сравнительно невысокой температуры, характерной для метода КИБ ( $< 600^\circ\text{C}$ ). Однако почти во всех дифрактограммах идентифицируются линии интерметаллида титан-марганец, четкая характеристика  $\text{TiMn}$ ,  $\text{TiMn}_2$  и  $\text{Ti}_2\text{Mn}_3$  затрудняется наложением линий. Источником марганца является используемый при синтезе алмазов сплав  $\text{Ni-Mn}$ , который в виде

включений входит в состав зерен, а при плохой отмывке частично остается на их поверхности. При воздействии импульсного дугового разряда может осуществляться “вскрытие” включений и взаимодействие с титаном.

Таким образом, покрытие на алмазе, полученное методом КИБ, содержит кроме титана его соединения с марганцем, входящим в состав металла-растворителя. Для выбранного режима металлизации карбидообразование в рентгеночувствительных количествах не происходит, повышение абсолютного напряжения смещения от 0 до 100 В вызывает упорядочение структуры титана.

### Список литературы

1. Чуприна В. Г. Физико-химическое взаимодействие и структурообразование при формировании металлических газотранспортных покрытий на алмазе // Порошковая метал. 1992. № 7. С. 34—40.
2. Алейшин В. Г., Смахнов А. А. и др. Химия поверхности алмаза. Киев: Наук. думка, 1990. 200 с.
3. Кислый П. С., Кушталова И. П. и др. Твердофазное взаимодействие карбидообразующих металлов с алмазами // Композиционные сверхтвердые материалы. Киев: ИСМ АН УССР. 1979. С. 42—43.
4. Стасюк Л. Ф. Взаимодействие алмаза с титаном при высоком давлении // Сверхтвердые материалы. 1984. № 4. С. 33—37.
5. Смахнов А. А., Гонтарь А. Г. и др. Химический состав тонких пленок переходных металлов на синтетическом алмазе // Сб. Физико-химические свойства сверхтвердых материалов и методы их анализа. Киев: ИСМ АН УССР. 1987. С. 13—18.
6. Кебко В. В., Кизиков Э. Д., Кушталова И. П. Исследование условий прочного закрепления алмазных зерен в металлической матрице, содержащей активные компоненты // Сверхтвердые материалы. 1994, № 5/6. С. 32—36.
7. Никитин Ю. И., Полторацкий В. Г. и др. Комплексный метод обработки микропорошков // Влияние химических и физико-химических воздействий на свойства алмазов. Киев: ИСМ АН УССР. 1990. С. 16—19.
8. Воронин Г. А. Исследование внутренних напряжений в кристаллах алмаза // Сверхтвердые и тугоплавкие материалы. Киев: ИСМ АН УССР, 1985. 204 с.
9. Самойлович М. И., Лаптев В. А., Заднепровский Б. И. Внешняя и внутренняя морфология синтетических монокристаллов алмаза // Синтез минералов. Т. 1. М.: Недра. 1987. С. 390—412.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ АЛМАЗНЫХ ПОКРЫТИЙ

А. И. Медовой, П. А. Сотников, С. В. Ланкин

В последние годы потребности в пленочных материалах столь возросли, что в ряде стран создана или создается новая технология металлургического производства. Уникальность свойств непрерывно расширяет сферу их применения. Разработанные многочисленные методы получения пленочных углеродных материалов (аморфных, графитовых, графитоподобных, карбиновых, алмазоподобных, алмазных) [1—6] дали ощутимые результаты в научном и прикладном аспектах, и тем не менее эта область физики полупроводников и диэлектриков пока далека от завершения. В настоящее время уже ясно, что полупроводниковые покрытия углеродной модификации — это материалы новой техники. В связи с этим назрела необходимость более подробной систематизации знаний в данной области исследований. Поэтому настоящая работа посвящена анализу экспериментальных исследований процесса формирования различных углеродных модификаций.

Экспериментальные исследования процесса образования углеродных покрытий проводились на стандартных вакуумных установках ВУП-4 и НВВ. Графит предварительно отжигался до температуры 300°C с последующим охлаждением в инертном газе. Углеродные пленки наносились на стеклянные и медные подложки при давлении инертного газа в вакуумном объеме  $10^{-2}$ — $10^{-3}$  Тор и ускоряющих напряжениях от потенциала зажигания до 1 кВ. Установлено, что карбиновые пленки формируются при силе тока в плазме около 0.5 А, алмазоподобные — до 1 А, алмазные — более 1 А. При плазменном разложении метана, ацетона были также получены прозрачные пленки углерода.

Исследования строения полученных покрытий показали, что пленки гладкие, не содержали видимых пор и инородных включений, имели цвет от темно-серых до прозрач-

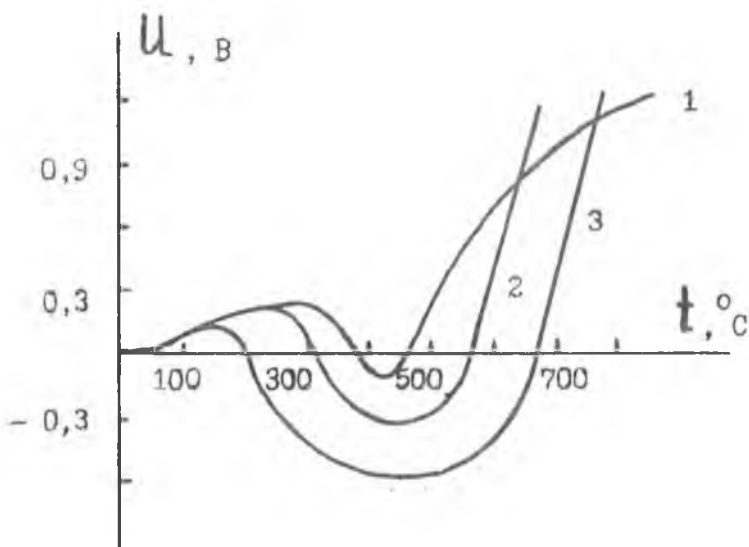


Рис.

ных, удельное электрическое сопротивление менялось от  $10^{-2}$  до  $10^{14}$  Ом·см. Характер формирующей структуры во многом аналогичен в ранее наблюдавшихся пленках. При нагревании таких пленок в вакууме процессы графитизации не наблюдались. Изменения электросопротивления могут быть связаны с изменением структуры ближнего порядка.

Из эффектов переноса исследовалась температурная зависимость термоЭДС пленочных термопар (медь-полупроводниковая модификация углерода), полученная с помощью двухкоординатного самописца и приведенная на рисунке. Цифры у кривых 1, 2, 3 соответствуют первому, второму и третьему нагревам. В процессе нагрева наблюдалась смена знака ЭДС, что качественно объясняется выходом инертного газа и структурными изменениями в пленке.

Проведенные рентгеноструктурные и электрографические исследования выявили, что: у темно-серых пленок проявляются один, два рефлекса графита; у светло-коричневых — рефлексы графита и карбина; у прозрачных пленок — карбина (при нагревании проявляются рефлексы лонсдейлита и чаоита); у прозрачно-серебристых — рефлексы, характерные для лонсдейлита, чаоита, алмаза (карбина). Наблюдаемые закономерности можно объяснить изменением химических связей и возникновением новых базовых состояний.

При исследовании типа связи между атомами углерода в пленках методом рентгено-фото-электронной спектроскопии была обнаружена зависимость цвета пленки от содержания связей  $sp^1$ ,  $sp^2$ ,  $sp^3$ . Было установлено, что с просветлением пленки количество связей  $sp^2$  убывает, т. е. уменьшается содержание графита в покрытиях. Надо отметить, что для всех пленок характерно плотное гало, т. е. в них существует аморфный углерод и субмелкокристаллическая структура. При нагревании размер зерен увеличивается за счет атомов аморфноуглерода.

Таким образом, так называемые алмазоподобные пленки имеют многофазную структуру и ее алмазоподобность увеличивается за счет уменьшения в структуре связей  $sp^1$ ,  $sp^2$ . Термин “аморфно-алмазоподобные” связан с мелкодисперсностью кристаллов и наличием аморфного углерода. Необходимо отметить, что чисто алмазные поликристаллические пленки были получены при катодном распылении графита на установке НВВ, где ток может достигать нескольких А.

Приведенные выше экспериментальные данные о структуре и физических свойствах пленок являются наглядным подтверждением реальности создания промышленных технологий получения полупроводниковых углеродных покрытий любой модификации.

### *Список литературы*

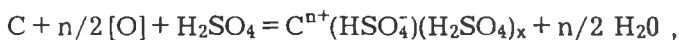
1. БИНТИ № 35 (2433). ТАСС 30.08.89.
2. БИНТИ № 22 (2434). ТАСС 31.05.89.

3. БИНТИ № 35 (2437). ТАСС 26.09.90.
4. *Вавилов В. С.* Алмазные и алмазоподобные пленки // Перспективные материалы. 1995. № 1. С. 73.
5. *Дерягин Б. В., Спицын Б. В. и др.* Синтез кристаллов алмаза на неалмазных подложках // ДАН СССР. 1976. Т. 231 (333). С. 1327.
6. *Чайковский Э. Ф.* Осаждение алмазных пленок из ионных пучков углерода // Кристаллография. 1981. Т. 26. № 1. С. 21.

# АМОРФИЗАЦИЯ ГРАФИТА В ПРОЦЕССЕ ВНЕДРЕНИЯ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ В ПРИСУТСТВИИ ОКИСЛИТЕЛЕЙ

С. Г. Ионов, О. К. Гулиш, А. И. Медовой, Л. А. Скипетрова

Реакция внедрения серной кислоты в графит происходит в присутствии окислителей. Основные закономерности получения соединений внедрения в графит серной кислоты ( $\text{CBГ-H}_2\text{SO}_4$ ) и их свойства установлены Рюдорффом и Гофманом еще в 1938 году [1]. Внедрение серной кислоты в графит можно представить схемой



где С — графит, [O] — окислитель,  $\text{C}^{n+}(\text{HSO}_4^-)(\text{H}_2\text{SO}_4)_x$  — бисульфат графита.

Отличительной особенностью СВГ является наличие целого спектра соединений, различающихся составом и строением. Они называются ступенями. Номер ступени определяется чередованием слоев графита и интеркалята и равен числу графитовых сеток между ближайшими слоями внедренного вещества.

Внедрение всегда происходит упорядоченно, то есть сначала образуются соединения внедрения высших ступеней, а при увеличении времени взаимодействия — низших (1 и 2) [2].

При гидролизе бисульфата графита получается окисленный графит, который при нагревании резко уменьшает свою насыпную плотность, при этом образуется терморасширенный графит (ТРГ). Наименьшей насыпной плотностью обладает ТРГ, полученный из бисульфата графита первой ступени, однако при длительном действии серной кислоты в присутствии окислителя на бисульфат графита первой ступени происходит переокисление графитовой матрицы, что приводит к разрушению кристаллической структуры графита. Электропроводность углеродных материалов — легко измеряемое свойство, позволяющее судить о сте-

пени совершенства их кристаллической структуры и ее изменений вследствие различного рода превращений. После завершения образования первой ступени бисульфата графита концентрацию свободных носителей тока и их эффективную массу можно считать постоянной, при фиксированной температуре эксперимента вклад электрон-фононного взаимодействия также постоянен. Тогда при переокислении графитовой матрицы ее электросопротивление будет возрастать только за счет уменьшения времени релаксации носителей тока, которое происходит при увеличении концентрации дефектов в структуре графита и увеличении доли ковалентной связи.

Для измерения электросопротивления четырехконтактным способом использовалась специальная ячейка, позволяющая проводить эксперимент непосредственно в процессе внедрения. На рис. 1 представлена зависимость электросопротивления от времени внедрения серной кислоты в графит в присутствии бихромата калия.

Временная зависимость электросопротивления на начальном этапе имеет немонотонный характер с рядом максимумов и минимумов, затем начинает монотонно возрастать. Было предположено, что последний минимум перед началом переокисления графитовой матрицы соответствует образованию первой ступени бисульфата графита, а предыдущие минимумы — последовательно образующимся ступеням СВГ. Это предположение хорошо согласуется с результатами работы [3], в которой показано, что с ростом номера ступени электросопротивление СВГ- $\text{H}_2\text{SO}_4$  падает. Максимумы на зависимости  $R(t)$  можно отнести к переходным состояниям между ступенями. Очевидно, что из-за различных размеров графитовых пластинок скорости процесса внедрения серной кислоты в межслоевое пространство в каждом отдельном опыте различны, однако отношение времен образования ступеней СВГ должно быть приблизительно одинаковым, что и было подтверждено экспериментально (табл. 1 и 2).

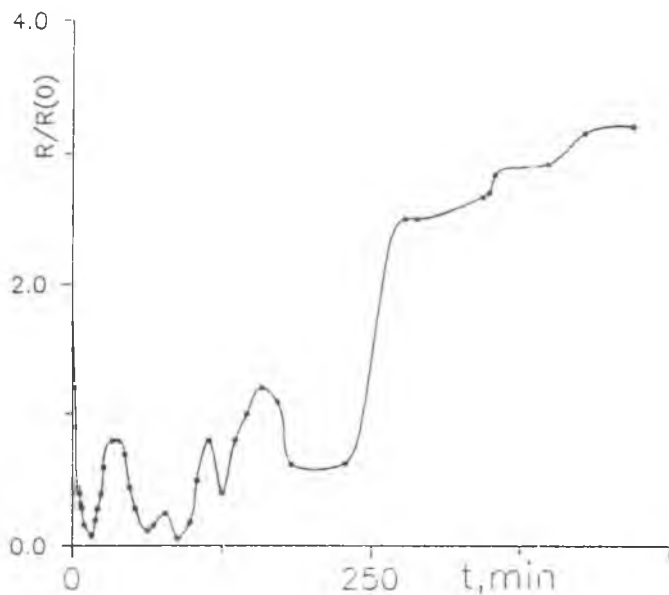


Рис. 1. Зависимость сопротивления графитовой пластинки в процессе внедрения серной кислоты от времени, полученная четырехконтактным методом.

Таблица 1

Время образования чистых ступеней бисульфата графита

Номер опыта	$t_5$ , мин	$t_4$ , мин	$t_3$ , мин	$t_2$ , мин	$t_1$ , мин
1	9	22	59	79	108
2	16	63	88	125	183
3	8	22	50	71	102
4	11	29	—	—	167
5	6	19	38	54	80

Таблица 2

Отношение времен образования чистых ступеней бисульфата графита

Номер опыта	$t_4/t_5$	$t_3/t_5$	$t_2/t_5$	$t_1/t_5$
1	2.4	6.6	8.8	12
2	3.9	5.5	7.8	11.4
3	2.8	6.3	8.9	12.8
4	2.6	—	—	15.2
5	2.5	6.3	9	13.3
Среднее	$2.8 \pm 0.4$	$6.2 \pm 0.3$	$8.6 \pm 0.5$	$12.9 \pm 0.8$

Из таблиц видно, что отношения времен образования чистых ступеней  $\text{СВГ}-\text{H}_2\text{SO}_4$  приблизительно одинаковы. Пропуски значений в таблицах объясняются тем, что соответствующие им ступени не были обнаружены.

Для подтверждения трактовки полученных результатов был проведен рентгенофазовый анализ (РФА) в процессе внедрения серной кислоты в графит и дальнейшего перекисления графита.

Согласно полученным данным РФА, во всех случаях внедрение начиналось с образования высших ступеней (6, 5, 4) бисульфата графита и проходило последовательно через все ступени вплоть до образования  $\text{СВГ}-\text{H}_2\text{SO}_4$  первой ступени. Обнаружить ступени высших порядков (7, 8 и других) не удалось, что, вероятно, связано с высокой концентрацией внедряемого вещества и высокой скоростью реакции, которая не позволяет зафиксировать минимальное внедрение. На рис. 2 показаны рентгенограммы *in situ* одного и того же образца в разное время. Скорости изменения интенсивности пиков, отвечающих (001) графита и (006) бисульфата графита 5 ступени проиллюстрированы на рис. 3 и 4.

Сравнение отношений времен образования чистых ступеней бисульфата графита, наблюдаемых разными методами, проведено в табл. 3. Видно, что несмотря на различную геометрию образцов в различных опытах и, таким образом, разные условия синтеза, результаты этих двух методов хорошо согласуются между собой. Рентгенограмма образца, снятая через десять суток после образования первой ступе-

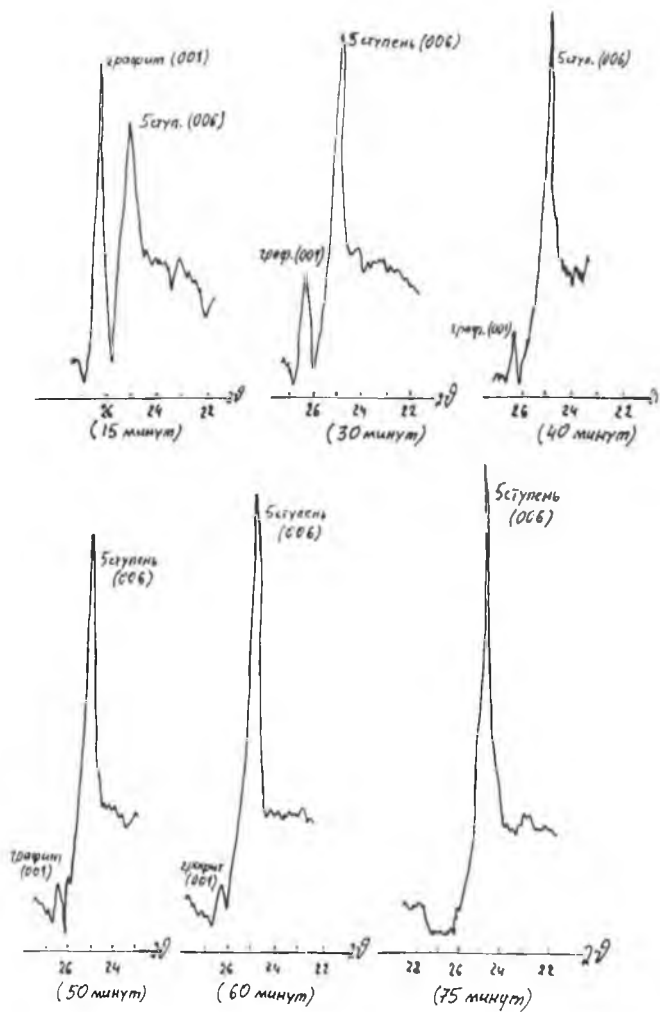


Рис. 2. Изменение интенсивностей (001)-рефлекса графита и (006)-рефлекса 5 ступени бисульфата графита.

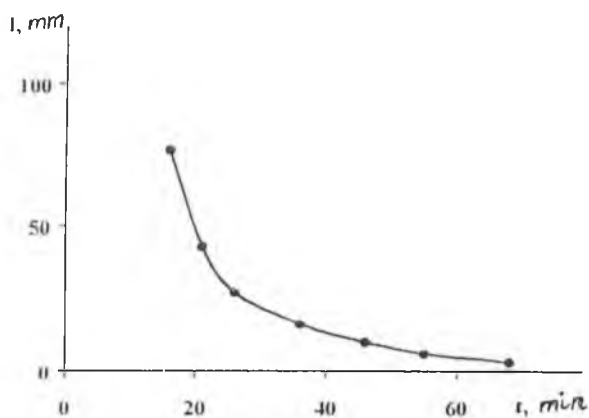


Рис. 3. Изменение интенсивности рентгеновского (001)-рефлекса графита.

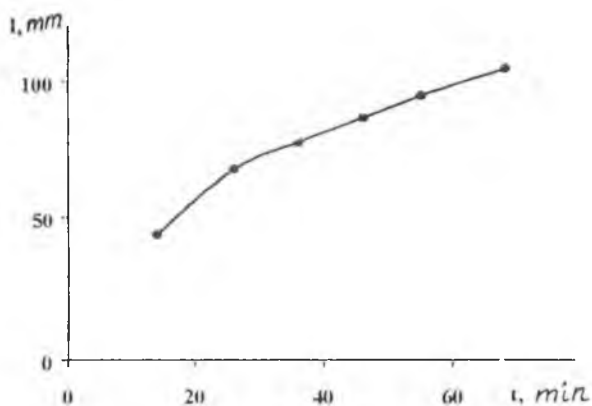


Рис. 4. Изменение интенсивности рентгеновского (006)-рефлекса 5 ступени бисульфата графита.

Таблица 3

Соотношения между временами образования чистых ступеней бисульфата графита, полученных разными методами

Метод	$t_4/t_5$	$t_3/t_5$	$t_2/t_5$	$t_1/t_5$
Измерение электропроводности <i>in situ</i>	2.8	6.2	8.6	12.9
РФА <i>in situ</i>	2.3	4.5	7.5	11.6

ни СВГ- $H_2SO_4$  показала, что образец полностью аморфизирован

### Список литературы

1. Rudorff W., Hofman U. // Anorg. Allg. Chem. 1938. В. 238. № 1. 1—50.
2. Rudorff W. // Z. Physik Chim. 1940. В. 45. № 1—2. 42—68.
3. Кульбачинский В. А., Ланин С. А., Фадеева Н. Е. и др. // Вестн. Моск. Унив. Сер. 2. Химия. 1990. Т. 31. № 1. 37—41.

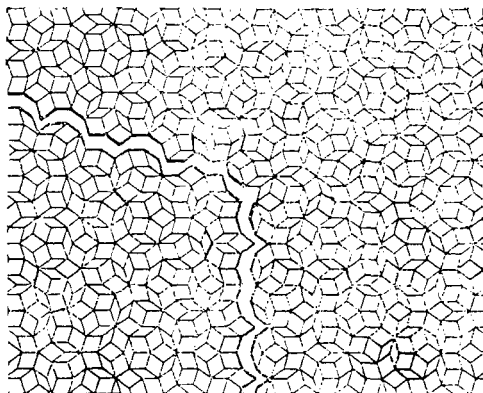
# КАЛИБРОВОЧНАЯ ТЕОРИЯ ДИСЛОКАЦИЙ И ДИСКЛИНАЦИЙ В КВАЗИКРИСТАЛЛАХ

А. И. Мусиенко

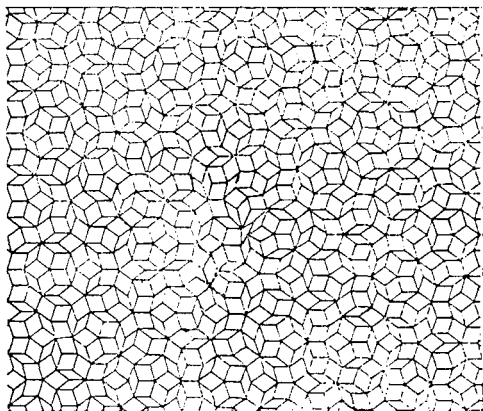
## Введение

В 1984 г. группа исследователей под руководством Шехтмана [1] открыла новый класс твердых тел, названных впоследствии квазикристаллами (иногда в литературе также используется термин “аперiodические кристаллы”). Эти материалы представляют собой металлические сплавы (например,  $Al_{86}Mn_{14}$ ). В отличие от обычных кристаллов квазикристаллы не обладают трансляционной симметрией, но имеют дальний координационный порядок, который, в частности, определяет форму рентгенограмм и электронограмм аперiodических образцов. Эти электронограммы состоят из точечных рефлексов, как и в случае обычных кристаллов, но содержат запрещенные для федоровских групп оси симметрии 5-го, 8-го или 10-го порядков [2]. Еще в 1974 г. возможность существования таких структур была теоретически предсказана в работах Пенроуза [3]. Предложенная им двумерная квазикристаллическая упаковка теперь получила название “мозаика Пенроуза” (см. рис. 1, а, 2, а).

В каком-то смысле квазикристалл можно рассматривать как аналог обычного кристалла, так как все методы и понятия классической кристаллографии имеют соответствия в теории аперiodических кристаллов. Так, например, для квазикристалла можно ввести понятие пространственной группы симметрии [4]) но эта группа значительно сложнее тех, которые используются в классической кристаллографии. В работах В. А. Копчика [4] показано, что группой симметрии аперiodического кристалла является позиционная цветная группа, изоморфная сплетению двух обобщенных цветных групп — точечной и трансляционной (подробнее об этом см. в [4]). Аналогии между кристаллами и квазикристаллами легко объяснимы с позиций так называемой



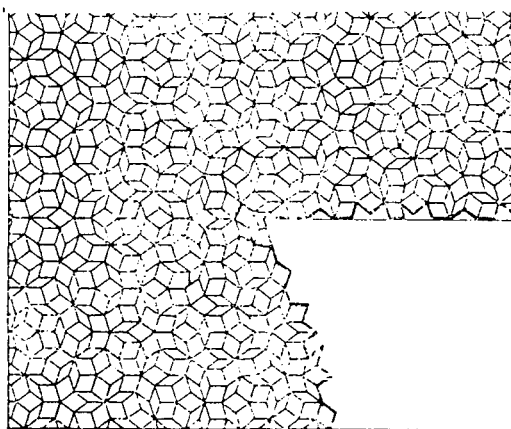
*a*



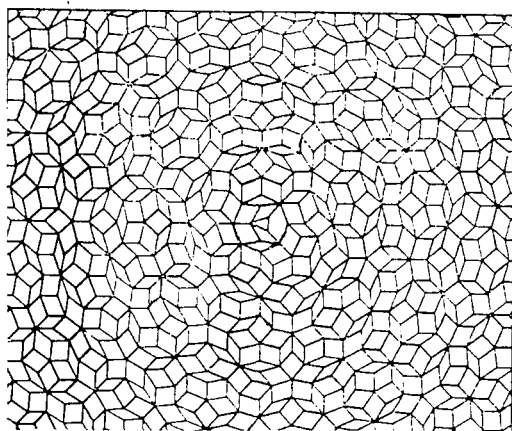
*б*

**Рис. 1.** Дислокация в мозаике Пенроуза с вектором Бюргерса  $\mathbf{b} = (-1, 1, 0, 0, 0)$ .

*a* — исходный квазикристалл (показаны вырезанные части материала); *б* — дислокация в мозаике Пенроуза после склеивания берегов разреза.



*a*



*б*

**Рис. 2.**  $72^\circ$ -дисклинация в мозаике Пенроуза.

*a* — исходный квазикристалл (показаны вырезанные части материала); *б* — дисклинация в мозаике Пенроуза после склеивания берегов разреза.

проекционной модели аperiodического кристалла [5—7]. Согласно этой модели квазикристалл можно рассматривать как результат проекции атомов некоторой полосы  $B$   $r$ -мерного кубического кристалла (так называемого гиперкристалла) на  $d$ -мерную гиперплоскость  $H$ , образующую иррациональный угол с кристаллографическими плоскостями гиперкристалла и параллельную  $B$ . Толщина этой полосы может быть различной и зависит от конкретного случая. Так, одномерный аperiodический кристалл ( $d = 1$ ) можно получить проекционным методом) выбрав двумерный гиперкристалл ( $r = 2$ ) и полосу  $B$  толщины  $a\sqrt{2}$ , где  $a$  — постоянная решетки гиперкристалла. Величина  $r$  называется рангом квазикристаллической обратной решетки. Доказано (см. [8]), что он равен минимальному числу целочисленно независимых векторов, генерирующих эту решетку. В случае мозаики Пенроуза  $d = 2$  и  $r = 5$ , а для 3-мерных аperiodических кристаллов  $r = 6$ .

Очевидно, что в квазикристаллах, как и в обычных кристаллах, могут присутствовать различные дефекты: точечные, одномерные, дефекты упаковки и т. д. Некоторые из этих дефектов весьма своеобразны и не имеют аналогов в классической кристаллографии. Но из теории гомотопий следует [9], что в аperiodических кристаллах возможны только два класса топологических дефектов: дислокации и дисклинации. Отличие подобных дефектов от всех остальных заключается в том, что они характеризуются сохраняющимися величинами — топологическими зарядами (для дислокации это вектор Бюргерса, а для дисклинации — вектор Франка). Такие дефекты можно описывать калибровочно-полевыми методами.

Существует два способа введения топологических дефектов в идеальный квазикристалл [9]. Первый является обобщением классического процесса Вольтерра. Для дислокаций он заключается в том, что из идеального аperiodического кристалла вырезается часть материала. На рис. 1, а этот процесс продемонстрирован на примере мозаики Пенроуза. ( Рис. 1 и 2 взяты из [9] ). В отличие от классического

процесса Вольтерра вырезается не плоскость, а некоторая ломаная поверхность, являющаяся квазикристаллическим аналогом кристаллографической плоскости. Эта поверхность должна быть проекцией обычной кристаллографической плоскости  $r$ -мерного гиперкристалла на гиперплоскость  $H$ . На рис. 1, а вырезаны две такие элементарные поверхности, что отвечает двум отличным от нуля компонентам вектора Бюргерса. Затем берега разреза склеивают. В результате получаем дислокацию в аperiodическом кристалле, показанную на рис. 1, б. Соответственно в случае дисклинации нужно вырезать из квазикристалла клин материала, как показано на рис. 2, а, и склеить ломаные берега разреза. Полученная в результате дисклинация показана на рис. 2, б.

Второй метод введения топологических дефектов в аperiodические кристаллы основан на проекционной модели. Сначала строим классическую дислокацию (или дисклинацию) в  $r$ -мерном гиперкристалле. Она представляет собой одномерный дефект, характеризующийся классическим  $r$ -мерным вектором Бюргерса (в случае дисклинации — вектором Франка). Затем в соответствии с указанным выше правилом полоса  $B$  дефектного гиперкристалла проецируется на параллельную ей  $d$ -мерную гиперплоскость  $H$ . В итоге получаем дислокацию (или дисклинацию) в квазикристалле. Результат, разумеется, получается тот же, что и в первом методе. Из сказанного выше, очевидно, следует, что дислокации и дисклинации в  $d$ -мерных аperiodических кристаллах следует характеризовать  $r$ -мерными векторами Бюргерса и Франка. К настоящему времени теоретические представления о структуре дислокаций в квазикристаллах подтверждены многочисленными экспериментами, в частности, с применением электронных микроскопов высокого разрешения [10, 11].

Таким образом, проблемы топологической классификации и морфологии линейных дефектов (то есть дислокаций и дисклинаций) в аperiodических кристаллах уже достаточно хорошо изучены в мировой литературе. Но в то же

время до сих пор отсутствует полевая теория, описывающая поведение таких дефектов и их взаимодействие с упругими полями. Для дислокаций в обычных кристаллах такая теория была построена А. М. Косевичем [12]. Оказалось, что эта теория аналогична классической электродинамике: дислокации являются аналогами электрических зарядов, а упругие деформации и напряжения — аналогами напряженности и индукции электрического и магнитного полей. Впоследствии Кадич и Эделен [13] разработали калибровочную теорию дислокаций и дисклинаций, также основанную на аналогиях с фундаментальными полевыми теориями — классической электродинамикой и теорией гравитации. Но в их подходе тензоры плотности и потока дислокации оказываются аналогами тензора напряженности электромагнитного поля. Материальным лагранжианом в этой теории является лагранжиан, описывающий упругое поле в бездефектном континууме, тогда как в электродинамике материальным лагранжианом является дираковский лагранжиан, описывающий электрон-позитронное поле без учета электромагнитного взаимодействия.

Однако тщательный анализ динамической теории дислокаций показывает, что дислокация должна рассматриваться как аналог элементарной частицы, обладающей массой. Поэтому, как нам представляется, подход Кадич и Эделена некорректен, так как материальным лагранжианом теории дислокаций должен быть лагранжиан, описывающий частицеподобные объекты — дислокации, а не лагранжиан упругого поля в бездефектной среде. Поэтому в нашей работе [14] мы предложили иной вариант калибровочной теории дислокаций и дисклинаций. Наш подход близок к подходу А. М. Косевича, но отличается от него по ряду признаков: мы строили теорию как калибровочную, используя понятие потенциала, включили в рассмотрение не только дислокации, но и дисклинации, использовали другие методы построения лагранжиана, формулировали теорию в 4-мерном виде, что позволило учесть эффекты, связанные с конечностью скоростей звука и представить все результаты в

компактной форме. Эти эффекты мы называем акусто-релятивистскими (в литературе также используется неудачный термин “псевдорелятивистские”, хотя по своей природе они совершенно аналогичны эффектам специальной теории относительности). К ним относятся, в частности, зависимость полной энергии дислокации от ее скорости, “лоренцевское” (с заменой скорости света на скорость звука) сокращение ширины движущейся дислокации (эти эффекты были обнаружены еще в работах Т. А. Конторовой и Я. И. Френкеля [15]), радиационное трение, действующее на ускоренно движущуюся дислокацию, сила Лоренца, действующая на движущуюся дислокацию со стороны упругого поля и т. д. Наиболее полные обзоры известных акусто-релятивистских эффектов можно найти в работах [16, 17]. В работе [18] мы обобщили результаты [14] на случай кристаллов с многоатомными решетками, то есть кристаллов, содержащих несколько атомов в элементарной ячейке. В настоящей работе предлагается обобщение этих результатов для описания динамики дислокаций и дисклинаций в квазикристаллах.

### **Уравнения несовместности и функция Грина**

Для построения калибровочной теории линейных дефектов в квазикристаллах наиболее удобно воспользоваться континуальным описанием аperiodических кристаллов, разработанным в работах Лубенского [8] (он называет это описание гидродинамическим, хотя этот термин следует признать не совсем удачным). В этом подходе квазикристалл рассматривается как сплошная среда, обладающая квазикристаллической точечной симметрией. В каждой точке этого континуума определяется вектор смещения частиц среды  $u_i$ , где  $i=1, \dots, d$ , и фазонная переменная  $w_j$ , где  $j=1, \dots, r-d$ . Смысл этой последней переменной легко объяснить с помощью проекционной модели. Пусть в  $r$ -мерном гиперкристалле имеется дислокация. Вокруг нее существует некоторое поле  $r$ -мерных смещений атомов гиперкристалла. Эти смещения проецируются на  $d$ -мерную гиперплоскость  $N$ . Компоненты этих смещений, параллель-

ные  $H$ , переходят в обычные (Лубенский [8] называет их "фононными") смещения атомов квазикристалла. Фазонная переменная определяется как величина, пропорциональная компонентам смещений атомов гиперкристалла, нормальным  $H$  (коэффициент пропорциональности может быть произвольным, для простоты будем считать его равным единице). Если эти нормальные  $H$  смещения приводят к выходу атомов гиперкристалла за пределы полосы  $B$  или к попаданию в нее новых атомов, идеальная структура квазикристалла искажается (например, нарушается порядок чередования ромбов в мозаике Пенроуза, как это видно на рис. 1, 2). В результате перехода от дискретного аперриодического кристалла к квазикристаллическому континууму фазонная переменная становится функцией, определенной во всех точках среды. Введем обобщенный вектор смещения  $U_n(x)$ , где  $n = 1, \dots, r$ . Первые  $d$  компонентом этого вектора представляют обычные ("фононные") смещения в точке  $x$ , а остальные  $r - d$  компонентом — значения фазонной переменной в этой точке. Для простоты будем считать, что в рассматриваемом квазикристалле отсутствуют оптические фононы.

Мы будем пользоваться введенными в нашей работе [14] пространственно-временными четырехмерными (для  $d$ -мерного аперриодического кристалла —  $(d + 1)$ -мерными) обозначениями. Они удобны для описания акусто-релятивистских эффектов, связанных с конечностью скоростей звука, и позволяют представить результаты в компактной форме. Поэтому мы также будем различать ковариантные и контравариантные индексы. Всюду далее, если иное не оговорено особо, мы будем обозначать латинскими буквами индексы, принимающие значение от 0 до  $d$ .

Пусть в рассматриваемом квазикристалле имеется дислокация. Мы можем характеризовать ее тем же вектором Бюргерса  $b_i$ , что и исходную дислокацию в гиперкристалле (см. [9]). С дисклинациями дело обстоит сложнее. Напомним, что в обычном 3-мерном кристалле дисклинация характеризуется вектором Франка, определенным следую-

щим образом (см. [19]). В результате обхода вокруг линии дисклинации по замкнутому контуру, проведенному по границам элементарных ячеек, пробный вектор поворачивается на некоторый угол  $\varphi$ . Вектор Франка пропорционален этому углу по абсолютной величине и перпендикулярен плоскости поворота пробного вектора. Дисклинация в  $g$ -мерном гиперкристалле также является одномерным дефектом и характеризуется углом поворота пробного вектора  $\xi$ . Но для того, чтобы фиксировать плоскость поворота в  $g$ -мерном евклидовом пространстве, удобнее задать элемент площади

$$df_{ij} = dx_i dx_j' - dx_j dx_i', \quad (1)$$

где  $dx_i$  и  $dx_j'$  — компоненты векторов  $d\mathbf{r}$  и  $d\mathbf{r}'$ , расположенных в плоскости поворота пробного вектора. Вместо вектора Франка введем тензор Франка  $\Omega_{ij}$ :

$$\Omega_{ij} = \xi df_{ij} / |df_{ij}|. \quad (2)$$

Здесь  $|df_{ij}|$  — площадь элемента (1).

Следуя [14], определим 4-мерный тензор плотности тока дислокаций в квазикристалле

$$J_n^\varphi{}^\lambda(x_\zeta) = \tau^\varphi b_n V^\lambda \delta(x_\zeta - x_\zeta^0), \quad (3)$$

где  $\varphi = 1, \dots, d$ ;  $\tau^\varphi$  — единичный вектор, касательный к линии дислокации,  $b_n$  — вектор Бюргерса,  $V^\lambda = (a, \mathbf{V})$ ,  $\mathbf{V}$  — 3-мерный вектор скорости движения дислокации,  $a$  — произвольная постоянная, имеющая размерность скорости,  $\delta(x_\zeta - x_\zeta^0)$  — дельта-функция Дирака,  $x_\zeta^0$  — координаты дислокационной линии. Аналогично определяется 4-мерный тензор плотности потока дисклинаций:

$$R_\varphi{}^{ij}{}_\beta(x_\zeta) = \tau_\varphi \Omega^{ij} V_\beta \delta(x_\zeta - x_\zeta^0). \quad (4)$$

Здесь  $\tau^\varphi$  — единичный вектор, касательный к линии дисклинации,  $x_\zeta^0$  — координаты дисклинационной линии.

Лагранжиан, описывающий упругие (“фононные”) и фазонные поля и их взаимодействие в квазикристалле, имеет вид [8]:

$$L_0 = \frac{1}{2} \rho \partial_t u_\beta \partial_t u^\beta - \frac{1}{2} c^{\varphi \zeta \beta \xi}(r) \partial_\zeta u_\varphi \partial_\xi u_\beta + \frac{1}{2} \rho_w^{ij} \partial_t w_i \partial_t w^j - \\ - \frac{1}{2} c_w^{ijnr}(r) \partial_j w_i \partial_r w_n + \frac{1}{2} K^{\varphi \lambda i \tau}(r) \partial_\lambda u_\varphi \partial_\tau w_i, \quad (5)$$

где  $\varphi, \zeta, \beta, \xi = 1, \dots, d; i, j, n, r = 1, \dots, r-d; \partial_r \equiv \frac{\partial}{\partial x_r}; \partial_t \equiv \frac{\partial}{\partial t}; \rho$  — плотность аperiодического кристалла,  $c^{\varphi \zeta \beta \xi}(r)$  — тензор модулей упругости, которые, вообще говоря, являются сложными функциями межатомных расстояний  $r$ ,  $\rho_w^{ij}$  и  $c_w^{ijnr}(r)$  — тензоры, описывающие вклад фазонных переменных в энергию квазикристалла,  $K^{\varphi \lambda i \tau}(r)$  — тензор, характеризующий взаимодействие упругих колебаний с фазонными модами. Используя введенное выше понятие обобщенного вектора смещения, запишем лагранжиан (5) в виде:

$$L_0 = -\frac{1}{2} C^{i \lambda j \tau} \partial_\lambda U_i \partial_\tau U_j. \quad (6)$$

Здесь  $\partial_0 \equiv \frac{1}{a} \partial_t$ , обобщенный тензор модулей упругости

$$C^{i \lambda j \tau} = \begin{cases} c^{i \lambda j \tau}(r) & \text{при } i, \lambda, j, \tau = 1, \dots, d; \\ -\delta^{\lambda \tau} \delta^{ij} a^2 \rho & \text{при } \lambda = 0 \text{ (или } \tau = 0) \text{ и } i, j = 1, \dots, d; \\ c_w^{i \lambda j \tau}(r) & \text{при } \lambda, \tau = 1, \dots, d \text{ и } i, j = d+1, \dots, r; \\ -\delta^{\lambda \tau} a^2 \rho_w^{ij} & \text{при } \lambda = 0 \text{ (или } \tau = 0) \text{ и } i, j = d+1, \dots, r; \\ K^{i \lambda j \tau}(r) & \text{при } i = 1, \dots, d \text{ и } j = d+1, \dots, r \\ & \text{(или } j = 1, \dots, d \text{ и } i = d+1, \dots, r). \end{cases} \quad (7)$$

Пусть нам известны фононный и фазонный спектры изучаемого аperiодического кристалла. Введем единую нумерацию для ветвей этих спектров: от 1 до  $r$ . Обобщая результаты, полученные в работе Т. Мура [20], на случай квазикристалла, получаем следующее выражение для фурье-

образа запаздывающей функции Грина основных уравнении теории упругости рассматриваемого аperiodического кристалла:

$$G_{ij}(\mathbf{k}, \omega) = \sum_{q=1}^r e_i^q e_j^q (\rho_q (\omega^2_{q}(\mathbf{k}) - \omega^2))^{-1}, \quad (8)$$

где  $\omega_q(\mathbf{k})$  —  $q$ -я ветвь фононного (или фазонного) спектра,  $\rho_q$  — плотность квазикристалла (для фононных ветвей) или соответствующая данной ветви компонента тензора  $\rho_{ij}^q$  в нормальных координатах (для фазонных ветвей),  $e_i^q$  — орты нормальной системы координат, то есть нормированные на единицу векторы поляризации нормальных мод.

Следуя [14], запишем уравнение несовместности для  $r$ -мерного гиперкристалла (будем считать, что  $r > 2$ ) в континуальном приближении, используя  $(r + 1)$ -мерные (пространственно-временные) обозначения

$$e_{y\dots qfd} e^{g\dots afd} \underset{(r-1) \text{ производная}}{\partial_g \dots \partial_a} \bar{u}_n(z_b) = \frac{1}{a} e_{q\dots yhi} [\bar{J}_n^i{}^h(z_b) + \bar{R}_{nl}^i{}^h(z_b)(z^l - \bar{z}^l)] + \frac{1}{a} \oint_L \bar{C}^{jith} \partial_i \bar{G}_{jn}(z_b - z'_b) V^e e_{y\dots qsm} e^{g\dots asm} \Omega_{ta} e_{f\dots ghe} dl^f. \quad (9)$$

Здесь  $a, b, d, e, f, g, h, i, m, q, s, y = 0, 1, \dots, r$ ;  $e^{g\dots afd}$  —  $(r + 1)$ -мерный символ Леви-Чивиты,  $\bar{u}_n$  — вектор смещения частиц гиперкристаллического континуума,  $z_b$  — координаты точки в гиперкристалле,  $\bar{J}_n^i{}^h$  — тензор плотности потока дислокаций в гиперкристалле,  $\bar{R}_{nl}^i{}^h$  — тензор плотности потока дисклинаций в гиперкристалле,  $\bar{z}^l$  — координаты точки приложения вектора Франка к дисклинационной линии,  $L$  — линия дисклинации в гиперкристалле,  $\bar{C}^{jith}$  — обобщенный тензор модулей упругости гиперкристалла,  $\bar{G}_{jn}$  — функция Грина основных уравнении теории упругости гиперкристалла,  $V^e$  — скорость дисклинации в гиперкристалле. Присутствие в формуле (9) величин, характеризующих динамические свойства гиперкристалла: тензора моду-

лей упругости и функции Грина, не должно вводить в заблуждение. Уравнения несовместности являются исключительно геометрическими соотношениями, их можно рассматривать как определение дислокации и дисклинации. Присутствующие в (9) динамические величины взаимно сокращаются, поэтому мы можем записывать уравнения несовместности, не делая никаких предположений о модулях упругости или плотности гиперкристалла.

В результате проецирования атомов полосы  $B$  на  $d$ -мерную гиперплоскость  $H$  уравнение (9) переходит в следующее уравнение несовместности для  $d$ -мерного квазикристаллического континуума (при  $d = 3$ ):

$$\partial_\gamma \partial_\alpha U_i(x_\zeta) - \partial_\alpha \partial_\gamma U_i(x_\zeta) = \frac{1}{a} e_{\gamma\mu\alpha\xi} (J^\mu_i{}^\xi(x_\zeta) + R^\mu_{i\rho}{}^\xi(x_\zeta)(x^\rho - \bar{x}^\rho) + \frac{1}{a} \oint_L C^{j\beta t\xi} \partial_\beta G_{ji}(x_\zeta - x'_\zeta) V^\delta (\Omega_{t\alpha} e_{\varphi\gamma\xi\delta} - \Omega_{t\gamma} e_{\varphi\alpha\xi\delta}) dl'^\varphi, \quad (10)$$

где  $x_\zeta$  — координаты точки в аperiодическом кристалле,  $e_{\gamma\mu\alpha\xi}$  — 4-мерный символ Леви-Чивиты,  $\bar{x}^\rho$  — координаты точки приложения вектора Франка к дисклинационной линии в квазикристалле,  $G_{ji}$  — функция Грина основных уравнений теории упругости аperiодического кристалла,  $V^\delta$  — скорость дисклинаций в квазикристалле,  $L$  — линия дисклинации. Появление в (10) тензора Франка  $\Omega_{t\alpha}$ , у которого второй индекс принимает значения от 1 до  $d$ , вместо введенного в (2) тензора  $\Omega_{t\gamma}$ , у которого оба индекса  $r$ -мерные, объясняется переходом от  $r$ -мерного гиперкристалла к  $d$ -мерной гиперплоскости.

Используя уравнение (10) и определение функции Грина, мы можем вывести формулы, выражающие упругие (фононные и фазонные) поля линейных дефектов в квазикристалле через функцию Грина, обобщая рассуждения работы [21] на случай аperiодического кристалла. Окончательный результат для дислокаций:

$$\partial_0 U_j(x_\zeta) = \frac{1}{a^2} \int_{\Omega} C^{i\varphi b\delta} e_{\theta\xi\varphi\rho} J_i^{\xi\rho}(x'_\zeta) \partial_\delta G_{bj}(x_\zeta - x'_\zeta) d\Omega'. \quad (11)$$

Здесь элемент объема в 4-мерном пространстве-времени

$$d\Omega' = dV' d(at'). \quad (12)$$

Аналогично для дисклинаций

$$\begin{aligned} \partial_\gamma U_n(x_\zeta) &= \frac{1}{a^2} \int_{\Omega} e_{\nu\varphi\lambda\gamma} C^{j\xi i\lambda} \partial_\xi G_{jn}(x_\zeta - x'_\zeta) R^{\nu i\delta}{}^\varphi(x'_\zeta) (x'^\delta - \bar{x}^\delta) d\Omega' - \\ &= \frac{1}{2a^2} \int_{\Sigma} C^{j\xi i\lambda} \partial_\xi G_{jn}(x_\zeta - x'_\zeta) e_{\rho\lambda\beta\delta} \Omega_{i\gamma} V^\rho df'^{\beta\delta} \delta(x'_\zeta - x_\zeta^0), \quad (13) \end{aligned}$$

где  $\Sigma$  — поверхность образования дисклинации в квазикристалле.

### Лагранжиан и основные уравнения теории

Следуя [14], заменим каждую дисторсию в лагранжиане (6) на сумму дисторсии, созданной внешним упругим полем, и дисторсий (11), (13), порожденных дефектами. Преобразовав получившееся выражение, найдем лагранжиан взаимодействия упругих полей с дефектами

$$L_j = -B_{\gamma i \epsilon} K^{\gamma i \epsilon}. \quad (14)$$

Здесь 4-мерный тензор тока дефектов

$$\begin{aligned} K^{\gamma i \epsilon}(x_\zeta) &= e^{\gamma\varphi\epsilon\beta} (J_\varphi^i{}_\beta(x_\zeta) + R_\varphi^{\mu\beta}{}_\beta(x_\zeta) (\bar{x}_\mu - x_\mu)) + \\ &+ \frac{1}{2} \int_{\Sigma} \Omega^{i\epsilon} V_\varphi e^{\gamma\varphi\beta\xi} \delta(x_\zeta - x'_\zeta) df'^{\beta\xi}, \quad (15) \end{aligned}$$

$B_{\gamma i \epsilon}$  — тензорный потенциал. Обобщенный тензор механических напряжений, равный по определению

$$\sigma_{i\epsilon} = C_{i\epsilon\gamma\lambda} \partial^\lambda U^g, \quad (16)$$

связан с тензорным потенциалом соотношением

$$\sigma_{i\epsilon} = \partial^\nu B_{\gamma i \epsilon}. \quad (17)$$

Полный лагранжиан среды с дефектами

$$L = L_0 + L_{int} + L_m. \quad (18)$$

Здесь  $L_m$  — материальный лагранжиан, характеризующий энергию дефектов без учета их упругого взаимодействия. Для дислокаций этот лагранжиан был найден в нашей работе [22]. Он имеет вид

$$L_m = \frac{i\hbar}{2} (\bar{\Psi}_{j0} \gamma^j \partial_\mu \Psi^{i\mu} - (\partial_\mu \bar{\Psi}_{j0}) \gamma^j \Psi^{i\mu} + m_{00} a \bar{\Psi}_{i0} \Psi^{i0}), \quad (19)$$

где  $i$  — мнимая единица,  $\hbar$  — постоянная Планка, дираковское (релятивистское) сопряжение определено как обычно :

$$\bar{\Psi}_{j\mu} = \Psi_{i\mu}^* \gamma^j, \quad (20)$$

$\Psi_{i\mu}^*$  — функция, комплексно-сопряженная по отношению к  $\Psi_{i\mu}$ ,

$$\gamma^j = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (21)$$

$m_{00}$  — компонент тензора инертной массы дислокации (этот тензор был впервые введен в работе А. М. Косевича [12]),  $\Psi_{i\mu}$  — волновая функция дислокации. Лагранжиан (19) является аналогом дираковского лагранжиана электрон-позитронного поля в электродинамике.

Варьируя потенциалы поля, получаем из (18) уравнения для упругих (фононных и фазонных) полей

$$\partial^\nu \sigma_{g\nu} = \frac{1}{a} C_{g\varepsilon i \lambda} K^{\varepsilon i \lambda}, \quad (22)$$

представляющие собой второй закон Ньютона для частиц квазикристаллического континуума с дислокациями и дисклинациями. Уравнения (10) и (22) полностью описывают поведение упругих полей в дефектном аperiodическом кристалле и аналогичны уравнениям Максвелла в электродинамике (см. [14]).

Используя принцип наименьшего действия, находим из лагранжиана (18) силу, действующую на единицу длины линейного дефекта со стороны упругих (фононных и фазонных) полей

$$f_{\gamma} = \frac{1}{a} \int_{\mathcal{V}} K_{\gamma i \epsilon} \sigma^{i \epsilon} dV. \quad (23)$$

Для дислокации в статическом случае получаем из (23) обобщение силы Пича-Келера для квазикристаллов

$$f_{\gamma} = e_{\gamma \xi \nu} \tau^{\xi} b_{\nu} \sigma^{i \nu}. \quad (24)$$

Здесь все греческие индексы принимают значения от 1 до  $d$ .

Как показал М. Б. Менский [23], калибровочная группа теории является представлением фундаментальной группы пространства, для которого эта теория строится. В работе Мермина [24] (см. также [19]) доказано, что в случае обычного 3-мерного кристалла с дислокациями и дисклинациями фундаментальной группой кристаллической решетки является группа  $SO(3) \triangleright T(3)$ , где  $\triangleright$  символ полупрямого произведения групп. Фундаментальная группа гиперкристалла — это группа  $SO(r) \triangleright T(r)$ . Дислокации и дисклинации в гиперкристалле классифицируются элементами этой группы. Но линейные дефекты в квазикристалле характеризуются теми же векторами Бюргерса и Франка, что и исходные дефекты в гиперкристалле. Это означает, что группа  $SO(r) \triangleright T(r)$  является также фундаментальной группой соответствующего аperiодического кристалла. Следовательно, именно эта группа и есть калибровочная группа изложенной выше теории дислокаций и дисклинаций в квазикристаллах.

Альтернативным предложенному выше способу построения лагранжиана теории является традиционный для калибровочного подхода [25] метод, который заключается в том, что частные производные в материальном лагранжиане (19) заменяются на ковариантные производные, найденные нами в работах [14, 18]:

$$\nabla_{\gamma}\psi_{j\varepsilon} = \partial_{\gamma}\psi_{j\varepsilon} + \frac{1}{4}I^{i\mu}_{j\varepsilon}f_{\eta}\psi_{f\eta}e_{\sigma\nu\mu\gamma}B^{\sigma}_{i^{\nu}}, \quad (25)$$

где  $I^{i\mu}_{j\varepsilon}f_{\eta}$  — генераторы группы  $SO(r) \supset T(r)$  в представлении, действующем в пространстве функций  $\psi_{j\varepsilon}$ . В работе [22] показано, что для дислокаций в кристаллах с многоатомными решетками этот метод приводит к тем же результатам, что и ранее изложенный. Разумеется, это справедливо и для теории линейных дефектов в квазикристаллах, так как все формулы в этом случае совершенно аналогичны тем, которые использовались в [22].

Как было показано в работах [14, 18], калибровочные преобразования потенциала в данной теории имеют вид:

$$G : B_{\gamma i \beta} \rightarrow B'_{\gamma i \beta} = B_{\gamma i \beta} + e_{\gamma \beta \delta \alpha} \partial^{\alpha} \varepsilon_i^{\delta} + \partial^{\nu} \partial^{\alpha} \xi_{\gamma i \beta \nu \alpha}. \quad (26)$$

Здесь  $\varepsilon_i^{\delta}$  — произвольная тензорная функция координат и времени,  $\xi_{\gamma i \beta \nu \alpha}$  — также произвольная функция координат и времени, но антисимметричная по двум последним индексам и удовлетворяющая следующим условиям:

$$\partial^{\nu} \partial^{\alpha} \xi_{\gamma i \beta \nu \alpha} \neq 0, \quad (27)$$

$$\partial^{\gamma} \partial^{\nu} \partial^{\alpha} \xi_{\gamma i \beta \nu \alpha} = 0. \quad (28)$$

Преобразования (26) являются аналогом градиентных преобразований в электродинамике.

Согласно второй теореме Нётер [25], каждому калибровочному преобразованию соответствует некоторый закон сохранения. Преобразования (26) с параметрами  $\varepsilon_i^{\delta}$  приводят к законам сохранения

$$\partial_{\mu}(J^{\mu}_{i^{\nu}} - J^{\nu}_{i^{\mu}}) - R^{\mu}_{i\mu}{}^{\nu} + R^{\nu}_{i\mu}{}^{\mu} = 0. \quad (29)$$

Это аналог закона сохранения электрического заряда в электродинамике, который также следует из второй теоремы Нётер. В отсутствие дисклинаций выражение (29) при  $\nu = 0$  означает, что дислокации не могут обрываться внутри квазикристалла: они должны либо образовывать замкнутые

петли, либо выходить на поверхность аperiodического квазикристалла; а при  $v \neq 0$  оно превращается в уравнение непрерывности для плотности потока дислокаций. При наличии дисклинаций (29) при  $v=0$  означает, что дислокации могут оканчиваться на дисклинациях; а при  $v \neq 0$  оно означает, что движение дисклинаций (при определяемых (29) условиях) сопровождается рождением или уничтожением дислокаций.

Преобразования (29) с параметрами  $\xi_{\gamma i \beta \nu \alpha}$  приводят к аналогичным дисклинационным законам сохранения

$$\partial_{\mu}(R^{\delta}_{i\gamma}{}^{\mu} - R^{\mu}_{i\gamma}{}^{\delta}) = 0. \quad (30)$$

Из сказанного выше видно, что калибровочная теория дислокаций и дисклинаций в квазикристаллах аналогична предложенной в нашей работе [18] калибровочной теории дислокаций и дисклинаций в кристаллах с многоатомными решетками. Этот факт является следствием того, что фазонные переменные описывают внутренние степени свободы в квазикристаллах, появляющиеся вследствие их своеобразной внутренней структуры.

Автор выражает глубокую благодарность профессору В. А. Копцику за предложенную тему и помощь в работе над статьей и О. А. Беляеву за ценные советы.

Работа выполнена при поддержке Конкурсного центра фундаментального естествознания при Санкт-Петербургском государственном университете Госкомвуза РФ, шифр гранта 95-0-7. 0-48.

### Список литературы

1. Shechtman D., Blech I., Gratia D., Cahn J. W. // Phys. Rev. Lett., 1984. V. 53. № 20. P. 1951—1953.
2. Zhang H., Li X. Z., Kuo K. H. // Crystal-Quasicrystal Transitions. New York: Elsevier Science Publishers B.V., 1993. P. 1—12.
3. Penrose R. // Bull. Inst. Math. Appl. 1974. V. 10. № 3. P. 266—271.
4. Koptsik V. A. // Group-Theoretical Methods In Physics. Proc. of the XVIII Int. Colloquium (Lecture Notes in Physics. V. 382). Berlin etc.: Springer Verlag. 1991. P. 588—601.
5. de Bruijn N. G. // Kon. Nederl. Akad. Wetenschap. Proc. 1981. V. A84. № 1. P. 39—66.
6. Kramer P., Neri R. // Acta Crystallogr. 1984. V. A40. № 4. P. 580—587.

7. *Duneau M., Katz A.* // *Phys. Rev. Lett.* 1985. V. 54. № 25, P. 2688—2691.
8. *Lubensky T. C.* // *Aperiodicity and Order. V. 1.* Boston etc.: Academic Press. 1988. P. 199—280.
9. *Bohsung J., Trebin H.-R.* // *Aperiodicity and Order. V. 2.* Boston etc.: Academic Press. 1989. P. 183—221.
10. *Hiraga K., Hirabayashi M.* // *Japan. Journ. Appl. Phys.* 1987. V. 26. № 5. P. L155—L158.
11. *Wang Z. G., Dai M. X., Wang R.* // *Phil. Mag. Lett.* 1994. V. 69. № 5. P. 291—296.
12. *Косевич А. М.* // *УФН.* 1964. Т. 84. № 4. С. 579—609.
13. *Кадич А., Эделен Д.* Калибровочная теория дислокаций и дисклинаций. М.: Мир, 1987. 168 с.
14. *Мусяенко А. И., Коцик В. А.* // *Кристаллография.* 1995. Т. 40. № 3. С. 438—445.
15. *Конторова Т. А., Френкель Я. И.* // *ЖЭТФ.* 1938. Т. 8. № 1. С. 89—95; Т. 8. № 12. С. 1340—1348; Т. 8. № 12. С. 1349—1358.
16. *Хурт Дж., Ломе И.* Теория дислокаций. М.: Атомиздат, 1972. 599 с.
17. *Weertman J., Weertman J. R.* // *Dislocations In Solids. V. 3.* Amsterdam: North-Holland. 1980. P. 1—59.
18. *Мусяенко А. И., Коцик В. А.* // *Кристаллография.* 1996. Т. 41. № 4. С. 586—590.
19. *Владимиров В. И., Романов А. Е.* Дисклинации в кристаллах. Л.: Наука, 1986. 224 с.
20. *Mura T.* *Micromechanics of Defects In Solids.* Dordrecht etc.: Martinus Nijhoff Publ., 1987. 587 p.
21. *Mura T.* // *Phil. Mag.* 1963. V. 8. № 89. P. 843—857.
22. *Мусяенко А. И.* // *Физическая мысль России.* 1996. № 3/4. С. 3—16.
23. *Менский М. Б.* Группа путей: измерения, поля, частицы. М.: Наука, 1983. 319 с.
24. *Mermin N. D.* // *Rev. Mod. Phys.* 1979. V. 51. № 3. P. 591—648.
25. *Коноплева Н. П., Попов В. Н.* Калибровочные поля. М.: Атомиздат, 1980. 240 с.

# УЧЕТ ПОГЛОЩЕНИЯ ИЗ ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ ПРИ ПОИСКЕ НОВЫХ ЛАЗЕРНЫХ СРЕД НА ОСНОВЕ КРИСТАЛЛОВ, АКТИВИРОВАННЫХ ИОНАМИ С ОБОЛОЧКОЙ $d^5$

Т. Ф. Веремейчик, П. В. Конарев

Во многих кристаллах, активированных ионами  $Mn^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ , наблюдается интенсивная широкополосная люминесценция. Однако сведений о получении генерации на этих ионах нет. Вместе с тем из-за особенностей оболочки  $d^5$  можно ожидать уникальных спектрально-генерационных характеристик. Так как по спину  $s$  основное состояние  ${}^6A_1$  отличается от первых метастабильных состояний:  $\Delta s = 1$  для  $a^4T_1$  (слабое поле) и  $\Delta s = 2$  для  $a^2T_2$  (сильное поле), то можно ожидать высоких, а при сильном поле максимальных для ионов с  $d^n$ -оболочками времен жизни. Сочетание столь высоких времен жизни с широкополосной люминесценцией является уникальным. Так как коэффициент пропорциональности энергии терма  $a^2T_2$  от  $D_q$  в два раза превышает наибольшее значение в случае других оболочек, то можно ожидать приблизительно такого же превышения полуширин полос люминесценции.

С другой стороны, есть факторы, препятствующие получению эффекта генерации. Это — перекрывание большей части зазора между состояниями  ${}^6A_1$  и  $a^4T_1$  поглощением из возбужденного состояния  $a^4T_1 \rightarrow {}^4\Gamma$  в слабых полях [1, 2] и обусловленная вышеупомянутой зависимостью большая вероятность безызлучательных переходов  $a^2T_2 \rightarrow {}^6A_1$  в сильных полях. Таким образом, изучение характеристик переходов вверх из возбужденных состояний и самих состояний представляется актуальным.

## Теоретический анализ

**Интенсивностные характеристики.** Особенности оболоч-ки  $d^5$ , как особой полузаполненной  $d$ -оболочки, предостав-ляют возможность оценок относительных интенсивностей ( $I(^4\Gamma)$ ) в максимумах спектра  $a^4T_1 \rightarrow ^4\Gamma$  по их значениям в спектре  $^6A_1 \rightarrow ^4\Gamma$ . Эта возможность существует при относи-тельно слабом низкосимметричном компоненте кристалли-ческого поля и обусловлена преимущественной примесью в состоянии  $^6A_1$ , снимающей запрет на электродипольные переходы  $^6A_1 \rightarrow ^4\Gamma$  ( $\Delta s \neq 0$ ), состояния  $a^4T_1$  [3]. В настоящей работе тип примеси подтвержден соответствием относи-тельных интенсивностей в максимумах экспериментальных спектров  $^6A_1 \rightarrow ^4\Gamma$  и вычисленных для спектра  $a^4T_1 \rightarrow ^4\Gamma$  данных табл. 1.

Вероятность электронно-колебательного перехода  $W_{\Gamma_m \rightarrow \Gamma_n}$  в приближении Франка-Кондона определена как:

$$W_{\Gamma_m \rightarrow \Gamma_n} = P_{\Gamma \rightarrow \Gamma'} \langle \chi(n) | \chi(m) \rangle, \quad (1)$$

где  $P_{\Gamma \rightarrow \Gamma'}$  — вероятность чисто электронного перехода,  $\langle \chi | \chi \rangle$  — интеграл перекрывания колебательных функций в состояниях  $\Gamma_m$  и  $\Gamma_n$ . Использование полуэмпирических па-раметров  $\Omega_{T_1}$ ,  $\Omega_{T_2}$  по методике [4]:

$$P_{\Gamma \rightarrow \Gamma'} = [\Gamma]^{-1} (\Omega_{T_1} a_{T_1} + \Omega_{T_2} a_{T_2}), \quad (2)$$

где  $a_{T_i}$  — квадраты приведенных матричных элементов на многоэлектронных функциях,  $[\ ]$  — размерность представ-ления, позволяет в (1) отчасти учесть и динамическую со-ставляющую кристаллического поля. Точность оценок по методике [4] сил осцилляторов переходов из возбужденных состояний примесных ионов  $Sr^{3+}$  в ряде кристаллов находи-лась в пределах точности определения населенности воз-бужденных уровней. Параметризация интенсивностей для переходов из метастабильного состояния  $a^4T_1$  выполнена в табл. 1.

Далее точности по сравнению с результатами [4] и табл. 1 повышены путем расчета состава собственных функций

**Таблица 1**

Значения коэффициентов  $a\Gamma''$  для переходов из состояний  $a^4T_1(t_{2e}^4)$  примесных ионов с оболочкой  $d^5$  в единицах  $\langle t|x(\Gamma:\Gamma'')|e\rangle$

$\Gamma$	$\Gamma''$	
	$T_1$	$T_2$
$a^4E (t_2^3 \ ^2E e^2 \ ^3A_2)$	2/3	0
$^4A_1 (t_2^3 \ ^4A_2 e^2 \ ^3A_2)$	5/6	0
$b^4T_2 (t_2^3 \ ^2T_1 e^2 \ ^3A_2)$	1/4	3/4
$b^4E (t_2^3 \ ^4A_2 e^2 \ ^1E)$	1/2	1/2
$b^4T_1 (t_2^3 \ ^2T_2 e^2 \ ^3A_2)$	1/4	3/4
$^4A_2 (t_2^3 \ ^4A_2 e^2 \ ^1A_1)$	0	1/2
$c^4T_1 (t_2^3 \ ^3T_1 e^3)$	0	0
$c \ T_2 (t_2^3 \ ^3T_1 e^3)$	0	0

состояний ионов с учетом их перемешивания кулоновским взаимодействием в пределах  $d$ -оболочки оператором  $V_{ee}$  и с другими оболочками оператором  $\alpha l(l+1)$  (табл. 2, 3). Обозначим матрицы собственных функций через  $|k_{ij}\rangle, |k'_{ij}\rangle$  соответственно для термов  $i^4T_1, i^4T_2$ , здесь  $i = a, b, c$  (табл. 1, 2),  $j$  соответствует конфигурациям  $t_2^4e, t_2^3e^2, t_2^2e^3$ .

Тождественная зависимость интенсивностей характеристик переходов  $^6A_1 \rightarrow i^4\Gamma$  и  $a^4T_1 \rightarrow i^4\Gamma$ , где  $\Gamma = T_1, T_2$  (табл. 1) обуславливают справедливость для этих спектров равенства:

$$I(i^4T_1) : I(i^4T_2) = k_{ij} : k'_{ij} \quad (3)$$

Таким образом, при относительно слабой низкосимметричной компоненте из-за соотношений между величинами элементов  $|k_{ij}\rangle, |k'_{ij}\rangle$  (табл. 2) для обоих сравниваемых спектров справедливо:

$$I(a^4T_1) < I(a^4T_2), I(b^4T_1) < I(b^4T_2), I(c^4T_1) \gg I(c^4T_2). \quad (4)$$

При сильном низкосимметричном компоненте из-за преобладающего веса состояний  $t_2^3e^2$  в системе уровней оболочки  $d^5$  сумма вкладов этих состояний в состояние  $^6A_1$  может превысить вклад состояния  $a^4T_1$ . Тогда множителю  $P_{\Gamma \rightarrow \Gamma'}$  в (1) соответствуют изменения  $t_2^3e^2 \rightarrow t_2^{3\pm 1}e^{2\mp 1}$ . В этом случае справедливы равенства:

$$I(i^4T_1) : I(i^4T_2) = \sum_{j \neq 2} k_{ij} : \sum_{j \neq 2} k'_{ij} \quad (5)$$

Таблица 2

Зависимости  $k_{ij} \cdot 10^2$  от значений  $D_q$  ( $\text{см}^{-1}$ ).  
 $B = 700 \text{ см}^{-1}$ ,  $C = 3000 \text{ см}^{-1}$ ,  $\alpha = 90 \text{ см}^{-1}$ . Приведем значения параметров  
 $\psi'(a^4E) = 0.6\psi(a^4E) + 0.4\psi(b^4E)$ ,  $\psi'(b^4E) = 0.4\psi(a^4E) + 0.6\psi(b^4E)$ .  
 Обозначения 1 —  $t_2e$ , 2 —  $t_2^3e^2$ , 3 —  $t_2^2e^3$

$D_q$		400			800			1200		
		1	2	3	1	2	3	1	2	3
${}^4T_1$	a	93	6	1	96	4	1	98	0	2
	b	3	22	75	1	38	60	22	66	32
	c	4	77	19	2	58	40	0	34	66
${}^4T_2$	a	45	33	22	77	13	10	90	5	5
	b	40	60	0	13	86	0	4	96	0
	c	15	7	78	9	1	90	5	0	95

Таблица 3

Вычисленные матрицы  $|k_{ij}|$ ,  $|k'_{ij}| \cdot 10^2$  для ионов  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ .  
 $D_q$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $\alpha$  в  $\text{см}^{-1}$ . Обозначения 1 —  $t_2e$ , 2 —  $t_2^3e^2$ , 3 —  $t_2^2e^3$

		$MgAl_2O_4$			$MnF_2$			$Y_3Al_5O_{12}$						$Al_2O_3$			
								O			T						
		1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	
${}^4T_1$	a	0	0	5	95	96	4	0	3	0	97	98	1	1	98	1	1
	b	71	27	3	3	63	34	25	74	1	2	74	24	2	77	21	
	c	29	69	2	2	33	66	73	26	1	0	26	74	0	22	78	
${}^4T_2$	a	15	20	65	70	19	11	6	2	92	93	3	4	94	3	3	
	b	0	78	22	20	80	0	0	98	2	3	97	0	3	97	0	
	c	84	2	13	10	1	89	94	0	6	4	0	96	3	0	97	
$D_q$		-517			750			-1018			1200			1498			
B		576			750			458			637			771			
C		3177			3255			3532			2541			2659			
$\alpha$		100			76			90			90			90			

а интенсивности связаны неравенствами:

$$I(a^4T_1) > I(a^4T_2), I(b^4T_1) > I(b^4T_2), I(c^4T_1) < I(c^4T_2). \quad (6)$$

Расчет матриц, аналогичных  $|k_{ij}|$ , для тригонального компонента поля [5] показал, что при разумных значениях параметров низкосимметричного искажения  $k_{\alpha_1} \geq 0.9$ . Поэто-

му и в этом случае интенсивности спектра  $a^4T_1 \rightarrow ^4G$  находятся в соотношениях, аналогичных (4):

$$I(a^4T_1) \leq I(a^4T_2), I(b^4T_1) \leq I(b^4T_2), I(c^4T_1) \geq I(c^4T_2). \quad (7)$$

**Частотные характеристики.** Определение частот ( $v_m^{\text{выч}}$ ) в максимумах спектров поглощения из возбужденных состояний путем решения обратной задачи по значениям экспериментальных частот спектра  $^6A_1 \rightarrow ^4G$  в случае оболочки  $d^5$  имеет свои особенности, так как соотношения полуширин полос этих спектров обратны (рис. 1, 2). Преобладание состояний конфигурации  $t_2^3e^2$  и слабая интенсивность полос  $a^4T_1, a^4T_2$  (частота в максимуме  $v_m$ , частота чисто электронного перехода  $v_{\text{чэ}}$  и полуширина полосы  $\delta$  связаны соотношением  $v_m - v_{\text{чэ}} \sim \delta$ ) приводят к справедливости соотношения:

$$v_m^{\text{BC}} \approx v^{\text{выч}}(^4G) - v^{\text{выч}}(a^4T_1, a^4T_2) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \omega_{\alpha} \Delta Q_{\alpha}^2 \quad (8)$$

где  $\omega_{\alpha}$  — частота колебаний,  $\Delta Q_{\alpha}^2$  — квадрат смещения минимумов адиабатических потенциалов. Можно ожидать, что величина поправки составит  $\sim 1000\text{—}1500 \text{ см}^{-1}$ .

Согласно расчету на частотах люминесценции в континууме широкополосного поглощения  $a^4T_1 \rightarrow ^4G$  есть интервалы прозрачности  $\Delta E_i$ , в которых это поглощение отсутствует (рис. 2). Вычисленные зависимости величин  $\Delta E_i$  от параметров  $D_q, V, C$  при  $i = 1, 2, 3, 4$  соответствуют -18, -3, 4.3; -25, 9.3, 5.3; -20, 1.3, 6.6; -20, 13, 9.4. Таким образом, величины  $\Delta E_i$  обратно пропорциональны  $D_q$  и прямо пропорциональны  $V, C$ .

### Сравнение с экспериментом

Для проверки результатов предыдущего раздела рассмотрен ряд кристаллических матриц, для которых установлены способы вхождения и валентные состояния примесных ионов: корунд, шпинель, иттрий-алюминиевый гра-



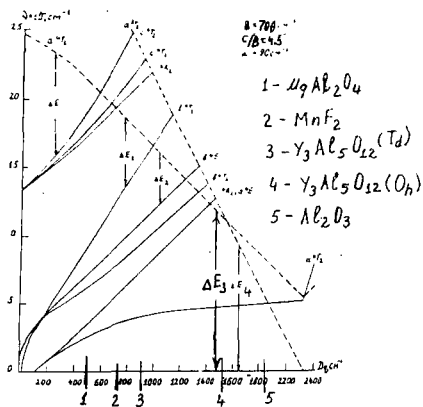


Рис. 2. Зависимость от  $Dq$  частот переходов из возбужденного состояния  ${}^4T_1$  (—) и из состояния  ${}^6A_1$  (---).

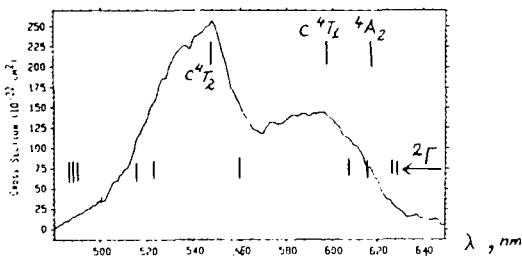


Рис. 3. Спектр поглощения из состояния  ${}^4T_1$  ионов  $\text{Mn}^{2+}$  в шпинели. Указаны вычисленные частоты (l) переходов на термы  ${}^4T_1$  и  ${}^2T_1$ .

В кристалле  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ионы  $\text{Fe}^{3+}$  локализованы в позиции  $\text{C}_3$ . Согласно расчетам схемы уровней первым метастабильным состоянием является  $a^4T_2$  с энергией в  $7866 \text{ см}^{-1}$ , состояние  $a^4T_1$  имеет энергию равную  $9226 \text{ см}^{-1}$ . Вычисленные величины  $I(a^4T_1):I(a^4T_2) = 3.3$ ,  $I(b^4T_1):I(b^4T_2) = 1.3$ . Экспериментальное отношение [6] равно для первого случая 2 и 4 в  $\pi$ - и  $\sigma$ -поляризациях. Второе отношение из-за перекрывания полос в экспериментальном спектре может быть оценено только качественно как соответствующее расчету.

Эти два кристалла по соотношениям  $I(i^4T_1)$  и  $I(i^4T_2)$  представляют случаи относительно слабого низкосимметричного компонента, и, следовательно, интенсивностные характеристики переходов  $a^4T_1 \rightarrow ^4\Gamma$  могут быть получены по спектру  $^6A_1 \rightarrow ^4\Gamma$ .

В кристалле  $\text{MnF}_2$  ионы  $\text{Mn}^{2+}$  локализованы в позиции  $D_{2h}$ . Вычисленные для спектра  $^6A_1 \rightarrow ^4\Gamma$  отношения  $I(a^4T_1):I(a^4A_2) = 1.2$  и  $I(b^4T_1):I(b^4A_2) = 3.1$ . Их экспериментальные значения равны 1.5 и 1.9 [7]. Соответствие можно считать вполне удовлетворительным, так как связь в этом кристалле имеет частично ковалентный характер.

В кристалле  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  ионы  $\text{Fe}^{3+}$  локализованы в позициях  $O_h$  и  $T_a$  с низкосимметричным искажением. Полосы перекрыты между собой, а также краем собственного поглощения [8, 9]. Для позиции  $O_h$  вычисленное соотношение  $I(a^4T_1):I(a^4T_2) = 1$  соответствует экспериментальному. Для позиции  $T_a$  вычисленное значение также равно 1 и соответствует экспериментальному.

Таблица 4

Экспериментальные (1) и вычисленные (2) величины интенсивностей в максимумах полос спектров  $^6A_1 \rightarrow ^4\Gamma$  иона  $\text{Mn}^{2+}$  в кристалле  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ .  
 $\Omega_{T_1} = 15.5 \text{ см}^{-1}$ ,  $\Omega_{T_2} = 8.3 \text{ см}^{-1}$ .  
 \* — данные использованы при определении  $\Omega_{T_1}$ ,  $\Omega_{T_2}$ .

$\Gamma$	1	2
$a^4E, ^4A_1$	24*	
$b^4T_2$	8*	
$b^4E$	7	11.4
$b^4T_1$	<3	2.7
$^4A_2$	}10	4.2
$c^4T_1$		7
$c^4T_2$	<1	0.3

В этих двух рассмотренных кристаллах сильное низкосимметричное искажение приводит к соотношению (6) для полос спектров  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4G$ . Интенсивности этих полос в спектрах  $a^4T_1 \rightarrow {}^4G$ , по-видимому, отвечают соотношению (7).

### Обсуждение

Корреляция вычисленных по спектрам поглощения из основного состояния состава собственных функций и экспериментальных интенсивностей в максимумах полос по ряду кристаллов, количественное соответствие вычисленных и экспериментальных интенсивностей в максимумах полос спектров поглощения из основного и возбужденного состояний ионов  $Mn^{2+}$  в  $MgAl_2O_4$  подтверждают возможность определения относительных величин параметров интенсивностей для спектра поглощения из возбужденного состояния по легко измеряемому спектру поглощения из основного состояния. Эта возможность существует при условии относительно слабой низкосимметричной составляющей кристаллического поля. Из расчетов собственных функций следует, что случаи относительно слабой и сильной низкосимметричных составляющих идентифицируются по соотношениям интенсивностей полос  $i^4T_1$  и  $i^4T_2$  спектра поглощения из основного состояния.

В табл. 5 приведены вычисленные путем оптимизации по матрицам энергии и экспериментальным спектрам поглощения из основных состояний энергии метастабильных уровней и частоты переходов из возбужденных состояний, ограничивающие интервалы прозрачности. На рис. 2 отмечены позиции, соответствующие системам уровней примесных ионов в рассмотренном ряде кристаллов.

В случае кристалла  $MgAl_2O_4$  с учетом (8) и из-за интенсивных (табл. 4) каналов поглощения  $a^4T_1 \rightarrow {}^4A_2$ ,  $a^4T_1 \rightarrow c^4T_2$  эффект генерации неосуществим. Поглощение в этих каналах приводит к уменьшению населенности возбужденного состояния и перепоглощению на частотах люминесценции.

Таблица 5

Вычисленные энергии метастабильных уровней ( $E^{bc}$ ) и энергии уровней, ограничивающие интервалы прозрачности  $\Delta E_i(E^0)$ , в примесных ионах  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  в ряде кристаллов (в  $cm^{-1}$ )

Кристалл	$E^{bc}$	$E^0$	$\Delta E_i$
$MgAl_2O_4$	$a^4T_1$ 20 000	$^4A_2$ 16 100 $c^4T_1$ 16 594 $c^4T_2$ 18 173	$\Delta E$ 1827
$MnF_2$	$a^4T_1$ 19 539	$b^4T_1$ 13 486	$\Delta E_1$ 6053
$MnF$	$a^4T_1$ 19 539	$^4A_2$ 20 655	
$Y_3Al_5O_{12} (O_h)$	$a^4T_1$ 16 092	$b^4E$ 9892 $b^4T_1$ 17 020	$\Delta E^2$ 6200
$Y_3Al_5O_{12} (T_\alpha)$	$a^4T_1$ 10 191 $a^2T_2$ 10 809	$a^4T_2$ 4340 $a^4E, ^4A_1$ 10 684 $b^4T_1$ 12 241 $b^4E$ 13 883	$\Delta E_3$ 5900
$Al_2O_3$	$a^2T_2$ 7866 $a^4T_1$ 9228	$a^4T_2$ 6744	$\Delta E_4$ 7900

В кристалле с системой уровней подобной  $MnF_2$ ,  $Y_3Al_5O_{12}$  (координация  $T_\alpha$ ) наведенное поглощение не препятствует получению генерационного излучения. Однако эффективность, по-видимому, может быть уменьшена из-за слабого перепоглощения на низкочастотном крыле полос  $a^4T_1 \rightarrow ^4A_2$  и  $a^4T_1 \rightarrow b^4T_1$  соответственно. В кристалле граната получена интенсивная люминесценция [9], которая соотнесена с ионами  $Mn^{2+}$  в четверной координации. Из табл. 5 следует, что в диапазоне частот этой люминесценции имеет место интенсивное поглощение  $a^4T_1 \rightarrow b^4T_1$ ,

$a^4T_1 \rightarrow b^4E$  в системе уровней иона шестерной координации. Возможно, что этот фактор и препятствовал получению генерации авторами [9]. В системах уровней, подобных системам в этих кристаллах, интервал прозрачности может быть увеличен примерно в два раза при условии слабого поглощения в канале  $a^4T_1 \rightarrow b^4T_1$  (см., например, табл. 4).

В случае кристаллов  $Al_2O_3$ ,  $Y_3Al_5O_{12}$  (координация  $O_h$ ) очевидна проблема безызлучательных переходов. Во втором кристалле она обусловлена близостью состояний  $a^4T_1$  и  $a^4T_2$ . Этот фактор, по-видимому, и привел к тушению люминесценции для ионов  $Fe^{3+}$  в координации 6 в гранате. Для такого рода систем уровней помимо известных путей снижения вероятностей безызлучательных переходов во внимание может быть принята и максимальная среди  $\Delta E_i$  зависимость их величин от параметров В, С, то есть от ионности связи, степени окисления иона.

### Выводы

Таким образом, в случае кристаллов, активированных ионами с оболочкой  $d^5$ , существует принципиальная возможность получения генерации, перестраиваемой по частоте. Максимальный диапазон перестройки с учетом полуширин полос поглощения из возбужденных состояний (рис. 3) можно оценить приблизительно в  $\sim 5000-7000 \text{ см}^{-1}$ . Увеличение диапазона перестройки, по-видимому, можно ожидать в соединениях с ионным характером связи. Сильные зависимости энергий метастабильных уровней от параметров кристаллического поля предполагают большие возможности в варьировании частотного диапазона генерации. Однако, поиск перспективных соединений связан с обязательными предварительными оценками характеристик наведенного поглощения. В работе показаны также пути использования для этих целей легкоизмеряемых спектров поглощения из основного состояния

### Список литературы

1. Veremeichik T. F. // Phys. Stat. Sol. (b). 1987. V. 144. P. 709.
2. Clausen R., Petermann K. // IEEE. 1988. V. 24. P. 1114.

3. *Леушин А. М.* // ФТТ. 1963. Т. 5. С. 2352.
4. *Веремеичик Т. Ф., Кустов Е. Ф., Макетов Т. К.* // Оптика и спектроскопия. 1986. Т. 61. С. 1259.
5. *Веремеичик Т. Ф., Гречушников Б. Н., Калинин И. Н., Свиридов Д. Т.* // Оптика и спектроскопия. 1974. Т. 36. С. 1125.
6. *Krebs J. J., Maisch W. G.* // Phys. Rev. B. 1971. V. 4. P. 757.
7. *Stout J. W.* // J. Chem. Phys. 1959. V. 31. P. 709.
8. *Веремеичик Т. Ф., Гречушников Б. Н.* Оптика анизотропных сред. Москва. 1987. С. 110.
9. *Мейлман М. Л., Коржик М. В., Кузьмин В. В. и др.* Докл. АН СССР. 1984. Т. 274. С. 576.

# НАСЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ НЕСОВЕРШЕНСТВ В УСЛОВИЯХ ПРОФИЛИРОВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ КАРБИДА КРЕМНИЯ

**В. А. Карачинов**

Карбид кремния, являясь политипным соединением, представляет значительный интерес как материал оптоэлектроники, силовой и СВЧ-техники. Существующие методы профилирования карбида кремния позволяют не только воспроизводимо получать монокристаллы в виде цилиндров, трубок, призм и пластин, но и осуществлять микропрофилирование стандартных подложек, что существенно расширяет области применения материала [1, 2, 3]. Однако приборная реализация и вопросы коммерческой пригодности кристаллов карбида кремния требуют решения задачи повышения их структурного совершенства.

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

## **Сублимационное профилирование**

Профилирование в процессе выращивания монокристаллов кремния, германия, сапфира и др. может приводить к образованию таких дефектов кристаллической структуры как блоки, дислокации, газовые включения. Значительное влияние профилирование оказывает на структуру и распределение дислокаций, а также вызывает образование примесных неоднородностей в кристаллах [4].

При получении профилированных монокристаллов карбида кремния из паровой фазы, когда удастся строго вы-

держивать заданные геометрические размеры кристаллов за счет одновременного контакта со всеми стенками графитового формообразователя, большую роль играют термические и морфологические факторы роста [2].

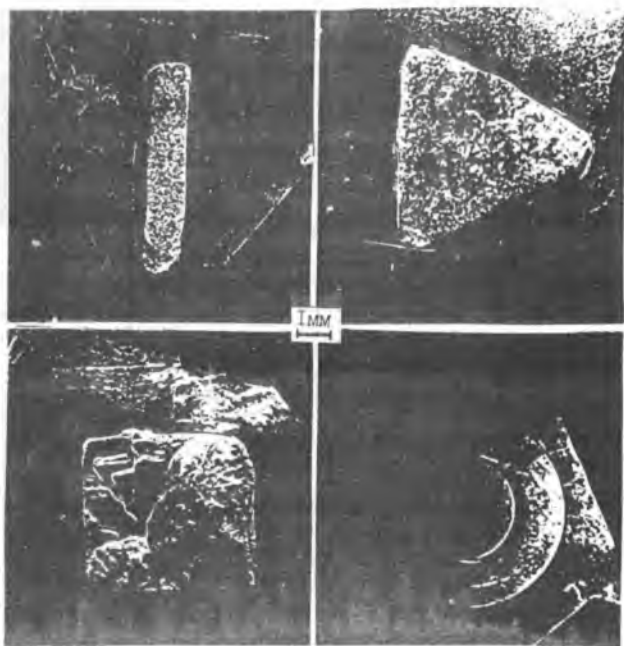
Монокристаллы 6H-SiC выращивались по известной технологии на полярных гранях (0001) C и (0001) Si монокристаллических затравок 6H-SiC при температуре  $T_p = 2400$  K в атмосфере аргона [1]. Для получения необходимых профилей кристаллов использовался графитовый формообразователь.

Проведенные исследования показали, что преобладающими дефектами структуры профилированных кристаллов SiC являются дислокации и блоки (рис. 1).

Важно подчеркнуть, что наиболее часто образование разориентированных блоков наблюдалось при кристаллизации на грани (0001) Si затравки.

Процесс профилирования незначительно (в пределах порядка) изменяет плотность дислокаций и оказывает существенное влияние на характер распределения как по длине кристалла (рис. 2), так и по его диаметру. В наибольшей степени профилирование усиливает неоднородность распределения дислокаций при воспроизведении таких форм как пластины, прямоугольные и треугольные призмы. Основной вклад в формирование дислокационной структуры вносят "торчковые" дислокации: краевые с вектором Бюргерса  $\bar{b} = a/3\langle 11\bar{2}0 \rangle$  и смешанные с вектором Бюргерса, содержащим краевой и винтовой компоненты. Кроме того, наблюдается незначительная плотность дислокаций, лежащих в базисных плоскостях.

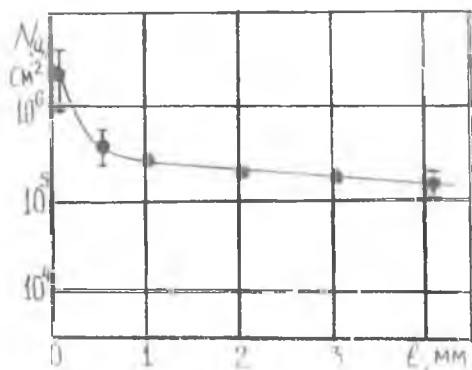
Анализ экспериментальной зависимости распределения плотности дислокаций по длине кристалла (рис. 2), являющейся типичной для воспроизведенных форм, показал, что доминирующими процессами, которые в основном формируют спадающий характер распределения, являются процессы наследования.



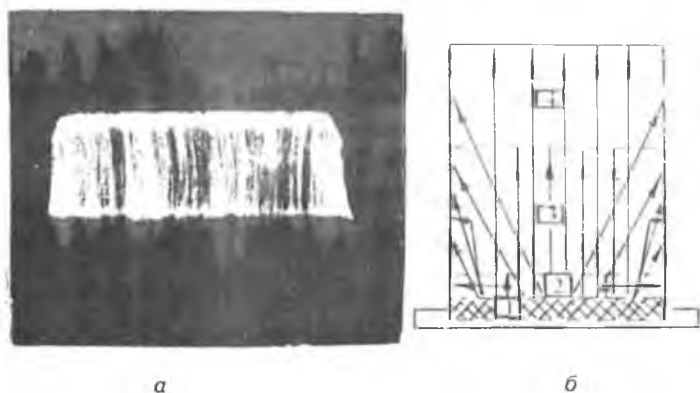
**Рис. 1.** Рентгеновские топограммы профилированных монокристаллов 6H-SiC ((0001) Si,  $T_p \approx 2400$  K,  $CuK_{\alpha}$  00.18).

В целом, наблюдаемая динамика дислокаций достаточно хорошо может быть проиллюстрирована следующей качественной моделью (рис. 3), где:

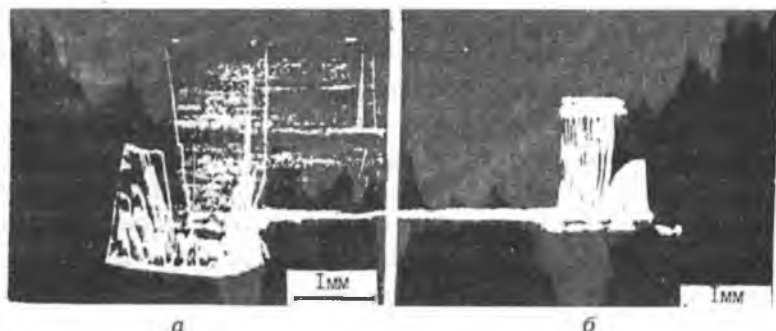
1 — переходная (узкая  $\sim n \cdot 100$  мкм) область затравка-кристалл, являющаяся основным источником дислокаций, их плотность может достигать порядка  $\sim 10^6 - 10^8$  см $^{-2}$ . Протяженность области зависит от многих факторов [5, 6]. Здесь преимущественно наследуются дислокации, прорас-



**Рис. 2.** Изменение плотности дислокаций по длине монокристалла. Эксперимент. (Цилиндр, 6H-SiC, {0001}Si,  $T_p = 2400\text{ K}$ .)



**Рис. 3.** Реальная дислокационная структура и модель процессов наследования дислокаций монокристаллов 6H-SiC. Направление роста {0001}. *a* — рентгеновская топограмма Mo  $K_{\alpha 1}$  00.12, *б* — качественная модель.



**Рис. 4.** Переползание и выклинивание “торчковых” дислокаций (рост на грани (0001) Si).

*а* — рентгеновская топограмма (6H-SiC, цилиндр,  $T_p = 2800$  K); *б* — рентгеновская топограмма (6H-SiC, трубка,  $T_p = 2400$  K;  $Mo\ K_{\alpha}100.12$ ). Показана только одна стенка среза трубчатого кристалла.

тающие из затравочного кристалла, и происходит генерация новых;

2 — область взаимодействия дислокаций (притяжение, отталкивание, аннигиляция), образование кластеров, переползание в базисные плоскости, частичная генерация новых дислокаций. Наследуются наклонные дислокации и кластеры стабильных параллельных дислокаций;

3 — область преимущественного выклинивания наклонных дислокаций, локализованных у боковой поверхности кристалла. Наследуются стабильные параллельные дислокации и отдельные наклонные дислокации;

4 — область преимущественного наследования стабильных параллельных дислокаций.

Рассмотренные процессы, определяющие наследование дислокаций, могут наиболее сильно проявляться в конкретных условиях кристаллизации либо при получении определенной формы кристалла (рис. 4).

Реальный рост кристаллов SiC обычно происходит с генерацией новых дислокаций в любой из областей приведенной модели. Поэтому на произвольном расстоянии от затравки плотность “торчковых” дислокаций будет равна [7]:

$$N_d = N_{до}K^{L/n} + [N_{дс}(1 - K^{L/n})(1 - K)],$$

где:  $N_{до}$  — исходная плотность дислокаций на фронте кристаллизации;  $L$  — произвольное расстояние от затравки;  $N_{дс}$  — плотность вновь образующихся дислокаций;  $K$  — коэффициент наследования дислокаций.

Первый член этого выражения учитывает наследование дислокаций от затравки, второй — вновь возникающих дислокаций в процессе выращивания. Причем, для  $K = 0$  плотность “торчковых” дислокаций постоянна по длине кристалла и равна  $N_{дс}$ . Если условия кристаллизации таковы, что переползание дислокаций незначительно (это условие выполняется, например, при температурах кристаллизации, соизмеримых или чуть больше температуры начала пластической деформации карбида кремния  $T \sim 2000^\circ\text{C}$ ), то они наследуются и выклиниваются в зависимости от угла  $\alpha$  между линией дислокации и направлением роста. Следовательно, при  $0 < \alpha < \pi/2$  дислокации выклиниваются и следует ожидать, что “торчковая” наклонная дислокация выйдет на боковую поверхность при выращивании кристалла на длину  $l = \delta \cdot \text{ctg} \alpha$ .

Необходимо заметить, что на процесс наследования “торчковых” дислокаций при профилировании SiC могут оказывать влияние случайные факторы, например, различного рода включения, поры, большая плотность базисных дислокаций, а также прослойки политипов. Причем контролируемое создание прослоек определенных политипов может служить своеобразным затвором для “торчковых” дислокаций.

Неоднородность распределения дислокаций по сечению (диаметру) кристаллов, очевидно, связана со значительным уровнем и особенностями релаксации термоупругих напряжений в пластинчатых кристаллах SiC, а также кристаллах в виде призм, находящихся в тепловом поле цилиндрического нагревателя. В то же время в трубчатых и цилиндрических кристаллах SiC, являющихся симметричными

безграничными формами, уровень термоупругих напряжений оказывается значительно ниже.

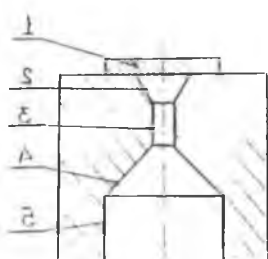
### Сложное сублимационное профилирование

Известно [8], что при выращивании объемных монокристаллов карбида кремния в направлении [0001] наследуется система “торчковых” дислокаций, обладающая значительной стабильностью. Высокая плотность данных дислокаций, выходящих на базисные плоскости, вместе с другими структурными дефектами снижает коммерческую пригодность карбид-кремниевых подложек. Кроме того, отсутствие методов, обеспечивающих воспроизводимое уменьшение плотности дислокаций в кристаллах SiC, ограничивает функциональные возможности приборов силовой электроники на базе этого материала [9].

Отмеченная проблема повышения структурного совершенства кристаллов SiC может быть сведена к задаче управления коэффициентом наследования дислокаций, согласно которой коэффициент наследования для цилиндрического кристалла, растущего в условиях, когда новые дислокации не образуются, а происходит лишь наследование уже имеющихся, может быть определен из выражения [7]:

$$K = 1 - 2 \left[ \frac{\arcsin(\delta/D)}{\pi} - \frac{2\delta\sqrt{D^2 - \delta^2}}{\pi D^2} \right]$$

где:  $\delta = h/\text{tg}\gamma$  — расстояние от дислокации на фронте кристаллизации до боковой поверхности, на которую дислокация выходит;  $D$  — диаметр кристалла;  $\gamma$  — угол между плоскостью, в которой лежат дислокации, и плоскостью поперечного сечения кристалла;  $h$  — ширина зоны пластичности за фронтом кристаллизации. Классическим примером решения этой задачи является известный метод пережима [10]. Но существующие “темные пятна” в технологии получения кристаллов SiC, связанные, например, не только с политипизмом, создают определенную специфику и делают метод пережима только приближенным аналогом.



а



б

**Рис. 5.** Кристаллизационная графитовая ячейка и внешний вид монокристалла SiC, выращенного по методу пережима.

а — структура ячейки (1 — затравка, 2 — обратный конус, 3 — "шейка", 4 — прямой конус, 5 — цилиндрический канал роста): б — монокристалл SiC (фото).

В настоящей работе приводятся результаты экспериментальных исследований дислокационной структуры монокристаллов SiC, при получении которых метод пережима реализовывался в процессе сложного профилирования.

Объемные монокристаллы карбида кремния выращивались на полярных гранях  $(0001)C$  и  $(0001)Si$  затравок 6H-SiC в атмосфере аргона при температуре  $T_p = 2300—2400$  К в кристаллизационной ячейке, изображенной на рис. 5, а.

На рис. 5, б показан внешний вид монокристалла 6H-SiC, выращенного по методу пережима.

Создание обратного конуса на начальной стадии роста кристаллов SiC, согласно рентгенотопографическим измерениям (рис. 6), позволяет эффективно выводить "торчковые" дислокации на его боковую поверхность и уменьшает вероятность прохождения их в область "шейки".

Критическими, с точки зрения наследования дислокаций, являются, в основном, два геометрических параметра: пло-

щадь основания обратного конуса и площадь поперечного сечения “шейки”. С первым параметром связано наследование дислокаций из подложки, со вторым — вероятность прохождения дислокаций через “шейку”. При использовании в качестве затравок пластинчатых монокристаллов SiC, обладающих сильно неоднородной дислокационной структурой, необходимо уменьшать площадь основания обратного конуса. Существующий критерий выбора оптимального диаметра “шейки” при выращивании кристаллов кремния из расплава [10]

не позволяет добиться хорошего воспроизводимого снижения плотности дислокаций в случае получения кристаллов SiC из паровой фазы. Вероятно, это связано как с особенностями ансамбля “торчковых” дислокаций, так и с процессом кристаллизации, в частности, с невозможностью достижения больших скоростей роста из-за малого диаметра “шейки” [11].

Экспериментальные исследования динамики “торчковых” дислокаций показали, что для создания условий эффективного вывода дислокаций диаметр “шейки” при выращивании кристаллов SiC в направлении [0001] не должен превышать  $d_{ш} \leq 1$  мм. Выбор длины “шейки” связан с ее диаметром известным соотношением  $l_{ш} = n d_{ш}$ ; ( $n = 1, 2, 3, \dots$ ). На практике обычно используют “шейки” разумной длины, которая определяется возможностями конкретной технологии.

Степень влияния геометрических размеров профиля канала роста кристаллизационной ячейки хорошо видна из рис. 7. Было установлено, что монокристаллы SiC с тонкой



Рис. 6. Изменение дислокационной структуры в процессе профилирования.

(6H-SiC, рентгеновская топограмма Mo  $K_{\alpha 100.12}$ ).

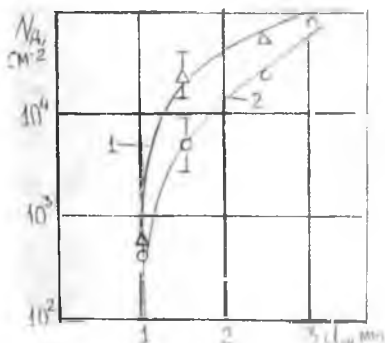


Рис. 7. Экспериментальная зависимость плотности дислокаций от геометрии канала роста.

( $T_p = 2400$  К, аргон, грань (0001)Si); 1 — длина "шейки"  $l_{ш} = 1$  мм; 2 — длина "шейки"  $l_{ш} = 2$  мм.

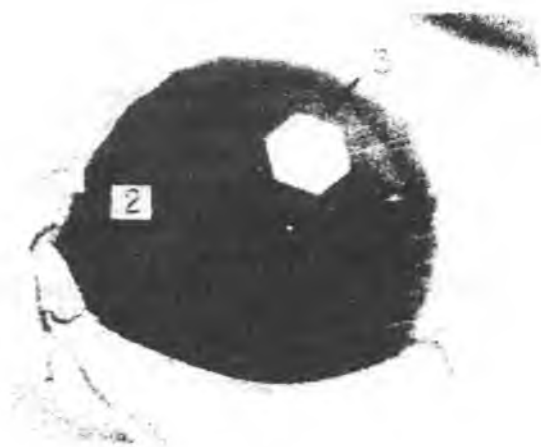
( $d_{ш} < 1$  мм) и длинной ( $l_{ш} > 2$  мм) "шейкой" почти не содержат "торчковых" дислокаций ( $N_d < 10^2$  см $^{-2}$ ). Однако воспроизведение профиля кристалла SiC с такими размерами представляет значительные трудности технологического плана. При создании более толстой "шейки" происходит прорастание дислокаций от затравки. Причем они располагаются по кристаллу неравномерно, образуя скопление в центре, линии дислокации параллельны направлению роста, а увеличение длины "шейки" оказывает не-

значительное влияние на их плотность.

Изменение профиля кристалла SiC в процессе роста сопровождается появлением огранки. Так при выходе на основной диаметр в конусной части кристалл ограняется медленно растущими гранями. Это влечет за собой секториальное распределение азота и, по-видимому, основных компонентов, что вызывает образование напряжений и краевых дислокаций, лежащих в базисных плоскостях секторов с повышенной концентрацией азота. Иногда наблюдалось взаимодействие "торчковых" дислокаций и базисных с образованием сетки дислокаций.

Было обнаружено, что при небольшой протяженности канала роста в области "шейки" (0.5—1 мм) реализуется рост кристалла SiC, приводя к появлению уса с совершенными сторонами (рис. 8).

Данный результат не только подтверждает предположение о роли диффузионного градиента в паре на формирование уса из растущего конуса [12], но и позволяет понять не-



**Рис. 8.** Образование уса.

(Метод пережима.  $T_p = 2400$  К,  $d_{ш} = 1$  мм,  $l_{ш} = 0.5$  мм). 1 — затравка 6Н-SiC; 2 — обратный конус; 3 — ус в области "шейки".

которые аспекты экспериментально наблюдающихся политипных превращений.

Так, анализ структуры кристаллов SiC показал, что в процессе сложного профилирования изменяется их политипный состав. Причем наибольшее влияние на политипные превращения оказывают температура кристаллизации, диаметр "шейки" и полярность грани затравки. В частности, при  $T_p = 2050^\circ\text{C}$  и  $d_{ш} \leq 1$  мм при росте кристаллов SiC на грани (0001)C затравки наблюдается получение политипа 4Н высокого структурного совершенства.

При диаметре "шейки"  $d_{ш} > 1$  мм преимущественно образуются сростки политипов, а в отдельных случаях наблюдается повторение политипа затравки 6Н. Рост кристаллов SiC на грани (0001)Si независимо от диаметра "шейки" сопровождается повторением политипа затравки.

Воспроизводимо наблюдающийся политипный переход 6Н  $\rightarrow$  4Н, по всей видимости, обусловлен особенностями дис-

локационной релаксации, а система обратный конус-“шейка” осуществляет через спирально-дислокационный рост селекцию наиболее устойчивого в данных условиях политипа.

### **Эрозионное профилирование**

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

Проведенные исследования показали, что в условиях действия импульсных тепловых нагрузок, когда ограничивается реализация объемных пластических свойств материала, формируется нарушенный слой, толщина которого и концентрация дефектов в нем зависят как от электрических режимов эрозии, так и от кристаллографического направления. Сложный микрорельеф нарушенного слоя (рис. 9) является результатом наследования приобретенных дефектов роста кристаллов и типичных эрозионных (лунки, сколы, микротрещины). Фактически все известные дефекты роста кристаллов SiC (дислокации, блоки, прослойки политипов, поры и др.) не только влияют на технологические параметры съема материала, но и за счет взаимодействия с эрозионным фронтом проявляют структурную активность. Возникающие при этом эффекты могут дестабилизировать процесс эрозии, локально исказить геометрию фронта, а также вызывать изменения оптических и механических свойств кристаллов.

Известно, что элементарной формообразующей ячейкой в процессах эрозионного профилирования металлов является лунка [13].

Отдельная эрозионная лунка в карбиде кремния может иметь сложное строение, зависящее от многих факторов. Как правило, наблюдались лунки конические или с плоским дном, поверхности которых часто содержали группы микролунок (кратеров) либо гексагональных ямок травления. В определенных условиях проявлялась неполная внешняя огранка лунки, а профиль принимал ступенчатый рельеф.



**Рис. 9.** Структура поверхностного слоя SiC после электроэрозионной обработки (фото).

(6H-SiC, (1120), вода,  $U_{\text{ХХ}} = 0.5$  кВ,  $f = 18$  кГц).

Отмеченные особенности сглаживались внутренним шлаковым заполнением лунок. Геометрические размеры лунок зависели от энергии импульсов и кристаллографического направления (рис. 10). Однако процесс увеличения диаметра эрозионной лунки с ростом энергии импульса быстро достигал насыщения, и одиночные лунки с диаметром более 300 мкм в экспериментах не наблюдались.

В процессе оптических исследований был обнаружен новый тип эрозионного дефекта в карбиде кремния (рис. 11). Из-за внешнего вида дефект получил название ЕFT - "erosion flat thorn" (эрозионная плоская колючка). Как видно из рисунка, ЕFT является протяженным дефектом, локализованным в пределах поверхности кристалла. Его структура базируется на эрозионной лунке, ограниченной лучами (шипами), которые имеют продолжение под поверхностью кристалла.

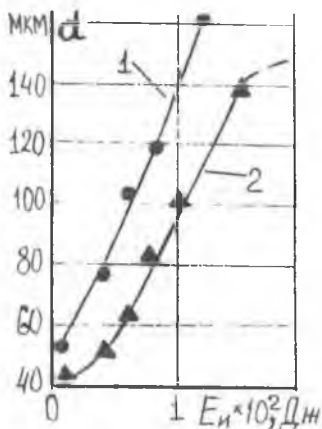


Рис. 10. Зависимость среднего диаметра лунки от энергии импульса.

(эксперимент. 6Н—SiC, трансформаторное масло, медный электрод). 1 — грань (0001)Si, 2 — грань (0001)Si.

Однако на углеродной грани часто присутствовали дефекты с тупыми шипами. Аналогичная картина наблюдалась на грани (0001) Si, но при больших энергиях электрического импульса.

Наиболее активным элементом EFT-дефекта в структурном отношении являются шипы. Может происходить не только ветвление и изгибание шипов, но посредством их осуществляется взаимодействие даже обособленных дефектов (рис. 13). Шипы в процессе роста проявляют чувствительность также по отношению к наследуемым дефектам роста кристаллов SiC. Детальные исследования начальных стадий эрозионного процесса, а также анализ изложенных выше экспериментальных фактов позволили сделать вывод о том, что обнаруженный EFT-дефект образован системой

В экспериментах находили проявление следующие разновидности EFT: полные и фрагментарные.

Фрагментарные EFT содержали ограниченное количество шипов различной длины и часть лунки. Они наиболее часто наследуются от края отверстия или лунки в процессе эрозии кристалла по методу прошивания.

Полные дефекты обособлены и, как правило, наблюдаются на начальных стадиях эрозии.

В ходе экспериментов было установлено, что вероятность возникновения EFT дефектов в значительной степени зависит от электрических режимов процесса (рис. 12). Кроме того, дефекты могут образовываться как на кремниевой, так и на углеродной,

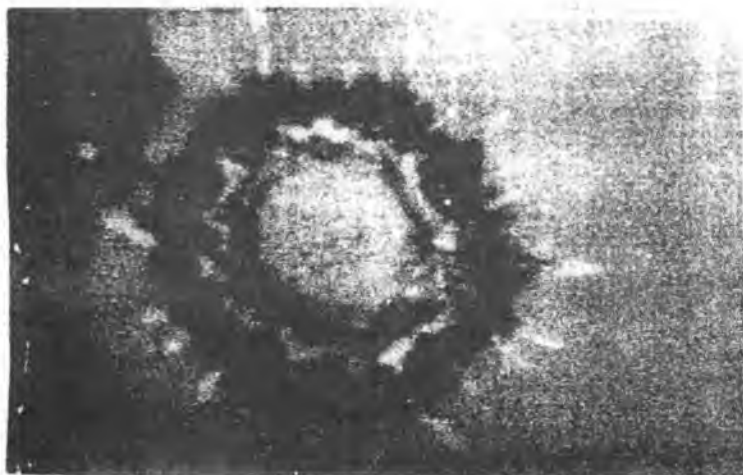


Рис. 11. Полный эрозионный дефект типа EFT в 6H-SiC (фото).  
(электроэрозия в трансформаторном масле, медный электрод, грань (0001)Si)

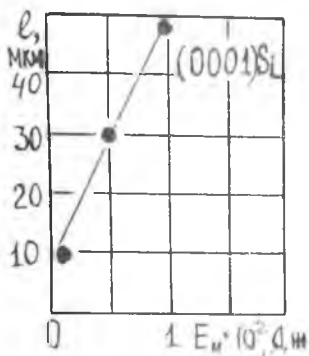


Рис. 12. Экспериментальная зависимость длины шипа ( $l_s$ ) от энергии импульса. (6H-SiC. (0001)Si, трансформаторное масло, медный электрод).

отрицательных нитевидных кристаллов. Зарождение и их рост напрямую связаны с эволюцией жидкой фазы, которая образуется в локальном эрозионном объеме кристалла карбида кремния. Фактически реализуется рост отрицательных нитевидных кристаллов по механизму кристалл-жидкость-пар. Аналогичный механизм для широкого класса материалов с обычным термическим нагревом рассмотрен в [14].

Несмотря на то, что в рамках настоящей работы не проводился анализ химического состава



**Рис. 13.** Взаимодействие обособленных EFT-дефектов в процессе эрозии (фото).

(6H-SiC, грань (0001)Si, трансформаторное масло, медный электрод).

жидкой фазы, можно предположить, что в ее основе лежит кремний, а также металл профилирующего электрода. Это хорошо согласуется с результатами эксперимента, когда в качестве профилирующего электрода использовался SiC, а в эрозионной лунке EFT-дефекта были обнаружены следы расплава.

В заключение необходимо отметить, что кристаллографический характер EFT-дефекта проявляется в преимущественном росте шипа в направлении  $[11\bar{2}0]$  (рис. 11).

### *Список литературы*

1. Левин В. Н., Таиров Ю. М., Траваджян М. Г., Цветков В. Ф. Исследование процесса выращивания монокристаллических слитков  $\alpha$ -SiC из газовой фазы // Изв. АН СССР. Серия Неорганич. материалы. 1978. Т. 14, № 6. С. 1062—1066.
2. Карачинов В. А. Дислокационная структура профилированных монокристаллов карбида кремния политапа 6H // Межвузовский сборник. Новгород: НПИ. 1989. С. 81—86.

3. Баженов О. Г., Карачинов В. А. Эрозионная репликация структур на основе карбида кремния // Письма в ЖТФ. 1996. Т. 22. В. 21. С. 26—29.
4. Rudolph P. Profilzichtung von Cincristallen. Berlin: Akademi-Verlag, 1982. 202 S.
5. Долотов Н. И., Карачинов В. А., Таиров Ю. М. и др. Анизотропия дислокационной релаксации в системе затравка—монокристалл 6Н-SiC // Кристаллография. 1987. Т. 32. В. 2. С. 526—527.
6. Бритун В. Ф. Эволюция реальной структуры кристаллов SiC в процессах роста, пластической деформации и фазовых превращениях // Автореферат канд. дисс. Киев: ИПАН УССР, 1985. 21 с.
7. Монокристаллы корунда в ювелирной промышленности / Под общ. ред. Дерюгина Ю. В. Л.: Машиностроение, 1984. 147 с.
8. Долотов Н. И., Карачинов В. А., Левин В. И. и др. Дислокационная структура монокристаллов карбида кремния в связи с условиями роста и легирования // Тез. докл. VI Всес. конференции по росту кристаллов. Цахкадзор, 1985. С. 131—132.
9. Бакин А. С., Халлин Ц., Кордина О., Янсен В. Исследование коммерческой пригодности карбид кремниевых подложек // Тез. докл. Междунар. семинара “Полупроводниковый карбид кремния и приборы на его основе”. Новгород, 1995. С. 7.
10. Dach W. G. Silicon Crystals Free of Dislocation // J. Appl. Phys. 1958. V. 29. № 4. P. 736—737.
11. Карачинов В. А. Моделирование и исследование процессов массопереноса в кристаллизационных ячейках со сложным профилем канала // Вестник НовГУ. Сер. Естеств. и техн. науки. 1996. № 3. С. 13—16.
12. Hirth J., Pound G. Condensation and Evaporation. Oxford: Pergamon Press, 1963. P. 121—123.
13. Мицкевич Н. К., Некрашевич И. Г. Электроэрозионная обработка металлов. М.: Наука и техника, 1988. 216 с.
14. Гиваргизов Е. И. Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара М.: Наука, 1977. 304 с.

# ДАТЧИКИ РАСХОДА ЖИДКОСТИ И ГАЗА НА ОСНОВЕ ПРОФИЛИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛОВ КАРБИДА КРЕМНИЯ

В. А. Карачинов

## Введение

Высокотемпературная расходометрия газов и жидкостей приобрела актуальное значение в связи с возникшей необходимостью экологического мониторинга окружающей среды, а также с реализацией различных программ по ресурсосбережению [1]. Кроме того, традиционно существующие проблемы точного и надежного контроля скорости нагретых газовых потоков в турбинах, горелках, соплах постоянно требуют совершенствования метрологической базы [2].

Особое место занимают термоанемометрические зондовые методы, включающие портативные технические средства контроля скорости газовых потоков в диапазоне температур  $T = 400\text{—}600^\circ\text{C}$ , которые обеспечивают возможность дистанционного измерения малых и средних скоростей [3].

Однако в условиях высоких температур и агрессивной среды резко сокращается время (до нескольких секунд) нахождения измерительного зонда, изготовленного из традиционных материалов, в активной зоне, что способствует получению недостоверных результатов за счет деградации чувствительного элемента [3].

Как показали исследования, реальную перспективу представляет использование карбида кремния для изготовления первичных преобразователей измерителей скорости. Обладая необходимыми электро- и теплофизическими параметрами, карбид кремния в рамках существующей полупроводниковой технологии позволяет реализовывать термоанемометрические структуры до температур  $\cong 1000^\circ\text{C}$  [4].

Для оптимизации конструкций, технологии изготовления, изучения функциональных характеристик термоанемометрического преобразователя (ТП) требуются натурные экс-

перименты. Но техника высокотемпературных исследований требует серьезных материальных затрат, дефицитного оборудования. Поэтому необходимым этапом исследований является процесс моделирования характеристик ТП в широком диапазоне температур и скоростей потока, результаты которого приведены в настоящей работе.

### Конструкция и принцип работы ТП

Конструкция зонда термоанемометра представлена на рис. 1, где 1 — терморезистор; 2 — кристаллодержатель с токоведущими дорожками; 3 — внешние выводы.

ТП изготавливался на основе пластинчатых монокристаллов карбида кремния политипа 6Н, полученных методом Лели. Профиль гребенчатого типа создавался электроэрозионной либо лазерной резкой с последующими стандартными технологическими операциями.

Кристаллодержатель изготавливался из керамики, а внешние выводы — из ванадия, либо никеля.

Термоанемометр позволяет измерять скорость потока газа с изменяющейся температурой по известному принципу [2, 5], когда отвод тепла набегающим потоком от нагретой поверхности терморезистора изменяет его температуру, а, следовательно, и сопротивление. Таким образом, если, например, заставить ток, текущий через терморезистор, то падение напряжения оказывается пропорциональным скорости потока.

Как видно из рис. 1, зонд содержит три температурных элемента: элемент (а-б) измеряет температуру потока и вырабатывает первый сигнал, пропорциональный этой температуре. Элемент (а-с) измеряет температуру нагревателя, образованного элементом (а-б), и вырабатывает второй сигнал пропорционально этой температуре. Элемент (б-с)

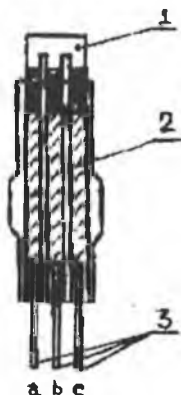


Рис. 1. Конструкция зонда термоанемометра.

измеряет температуру нагретого зонда на некотором расстоянии от нагревателя и вырабатывает третий сигнал пропорционально указанной температуре.

Первый и второй сигналы поступают в схему управления нагревателем, которая регулирует количество тепла, отдаваемого нагревателем, таким образом, чтобы разность температур потока и нагревателя сохранялась неизменной. Первый и третий сигналы вводятся в схему определения скорости, которая вырабатывает четвертый сигнал, пропорциональный скорости потока.

Особенностью конструкции ТП является наличие кондуктивной связи между нагревателем (элемент а-б) и датчиком температуры (элемент б-с). Величина этой связи существенным образом влияет прежде всего на чувствительность датчика температуры, значение рабочего греющего тока, а также на геометрические размеры ТП в целом, которые должны быть минимально возможными для уменьшения коэффициента тепловой инерции ТП.

### Тепловая модель и результаты моделирования

На рис. 2, а приведена тепловая изотропная модель ТП, где заштрихованная область является нагретой зоной. Исходное стационарное уравнение теплопроводности

$$\frac{d}{dx}\left(\lambda_x \frac{dT}{dx}\right) + \frac{d}{dy}\left(\lambda_y \frac{dT}{dy}\right) + q = 0$$

(для изотропного случая  $\lambda_x = \lambda_y$ ) при неоднородном граничном условии второго рода на границе нагретая зона-ТП

$$\lambda_n \frac{dT}{dn} = q_s$$

и граничном условии третьего рода на внешних границах ТП-среда

$$\lambda_n \frac{dT}{dn} = -\alpha(T - T_c)$$

где  $T$  — температура;  $\lambda(x, y, z)$  — компоненты тензора теплопроводности;  $q$  — удельная мощность тепловыделения;  $\alpha$

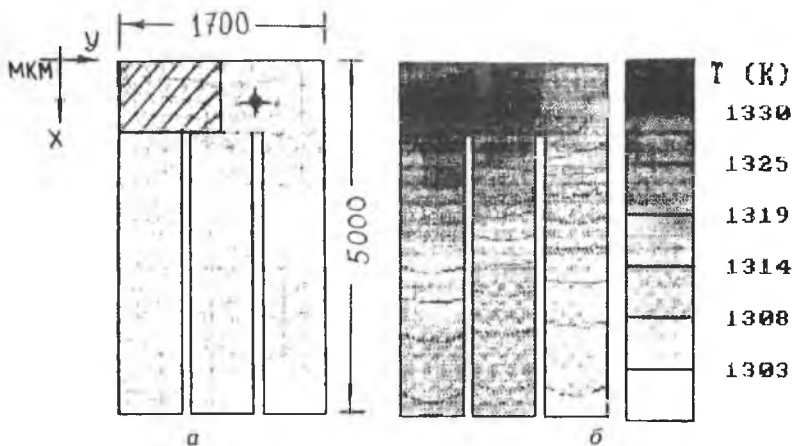


Рис. 2. Результаты моделирования теплового режима ТП.

— коэффициент теплоотдачи,  $T_c$  — температура окружающей среды;  $\lambda_n$  — нормальный компонент тензора теплопроводности;  $q_s$  — поверхностная плотность тепловыделения, решалось методом конечных элементов [7, 8].

В качестве элемента разбиения использовались треугольные элементы (рис. 2, а). Зависимость коэффициента теплопроводности карбида кремния от температуры аппроксимировалась линейной функцией вида  $\lambda = \lambda_0(1 + bT)$ , где  $\lambda_0$  и  $b$  — табличные постоянные [9].

Суммарный коэффициент теплоотдачи, включающий конвективную и лучистую составляющие, определялся из предварительных расчетов в рабочем интервале скоростей газового потока (воздух) вдоль ТП ( $V = 0, 1, \dots, 10$  м/с) для следующих значений перегревов нагретая зона-среда:  $\Delta T = 10^\circ, 30^\circ, 50^\circ, 100^\circ$ .

Была выполнена серия расчетов температурного поля ТП, типичный пример которых представлен на рис. 2, б. Достаточно хорошо видно, что температурное поле носит неоднородный характер и зависит в сильной степени от значения  $\alpha$ . Степень влияния коэффициента теплоотдачи при

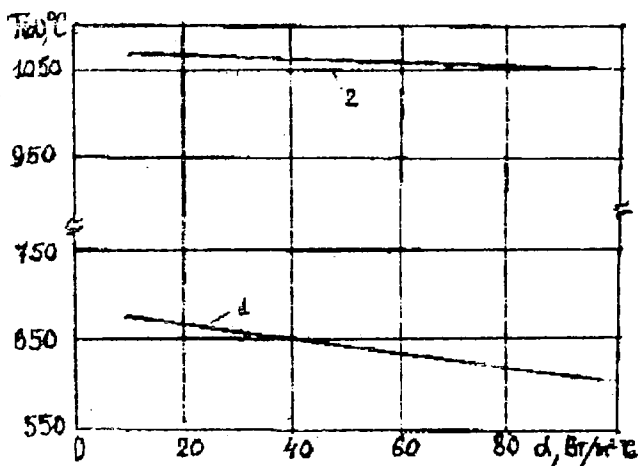


Рис. 3. Зависимость температуры характерной точки ТП от коэффициента теплоотдачи.

1 —  $T_c = 600^\circ\text{C}$ , 2 —  $T_c = 1000^\circ\text{C}$ .

фиксированных перегревах на чувствительность датчика температуры (элемент b-c) оценивалась по температуре характерной точки (\* — рис. 2, a).

Исследования показали, что зависимость температуры характерной точки при изменении  $\alpha$  описывается линейной функцией (рис. 3). При этом наклон характеристики при фиксированных геометрических параметрах тепловой модели ТП зависит от температуры газового потока. Так, с ростом температуры потока наклон уменьшается, а это говорит о том, что датчик температуры теряет чувствительность.

Таким образом, расширение температурного рабочего диапазона ТП при минимальных геометрических размерах прямо связано с величиной кондуктивной связи между нагретой зоной и датчиком температуры. Технические спосо-

бы изменения величины кондуктивных связей общеизвестны и могут быть напрямую реализованы в данном ТП.

### **Список литературы**

1. Горелик Д. О., Конопелько Л. А. Мониторинг атмосферы и источников выбросов. Аэроаналитические измерения. М.: Издательство стандартов, 1992, 432 с.
2. Кремлевский П. П. Расходомеры и счетчики количества: Справочник. Л.: Машиностроение, 1989. 700 с.
3. Москаленко В. О., Туполев В. С. // Тезисы докладов VII Всероссийской научно-техн. конф. "Датчики и преобразователи информации систем измерения, контроля и управления". Крым. 1995. Т. 2. С. 294—295.
4. Карачинов В. А. Тезисы докладов международного семинара "Полупроводниковый карбид кремния и приборы на его основе". Новгород. 1995. С. 72—73.
5. Датчик скорости потока с температурной компенсацией. Патент США № 4135396 МКИ G01 F1/68. 1979.
6. Зенкевич О. Метод конечных элементов в технике. М.: Мир, 1975. 544 с.
7. ELCUT: Научно-производственный кооператив "ТОФ". С.-Петербург. 1992.
8. Burgemeister E. A., Pettenraub E. Thermal Conductivity and Electrical Properties of 6H Silicon Carbide // J. Appl. Phys. 1979. V. 50. № 9. P. 5790—5794.

# ИНТЕГРИРОВАННЫЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ УСТРОЙСТВА

А. С. Сигов, К. А. Воротилов, Е. Ф. Певцов, А. И. Медовой

Уникальные физические свойства сегнетоэлектрических материалов (наличие спонтанной поляризации, переключаемой внешним полем; высокая диэлектрическая проницаемость; пиро- и пьезоэлектрические свойства; нелинейные оптические свойства) позволяют создать на их основе новый класс микроэлектронных устройств для приема, обработки и хранения информации, в которых активным элементом является тонкий слой сегнетоэлектрика [1]. В настоящем докладе коротко изложены основные результаты работ по созданию интегрированных сегнетоэлектрических устройств, проведенных в Московском Государственном институте радиотехники, электроники и автоматики в последние два года.

## **Применение пленок активных диэлектриков в устройствах микроэлектроники.**

### **Исследование процессов формирования**

**Сегнетоэлектрические (СЭ) пленки цирконата-титаната свинца (ЦТС)** являются в настоящее время основным кандидатом для использования в энергонезависимых перепрограммируемых ЗУ, ИК пироприемниках, пьезодатчиках и приборах акустоэлектроники, а также в устройствах оптической обработки информации. Для формирования пленок ЦТС был использован золь-гель метод с использованием алкоколятов металлов [2—4]. Исследование различных методов дегидратации  $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$  показало, что оптимальным для использования в золь-гель технологии является метод взаимодействия  $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$  с уксусным ангидридом, позволяющий наиболее эффективно осуществить дегидратацию в мягких условиях, избежать пиролитического разложения ацетата свинца и повысить устойчивость пленкообразующих растворов во времени. Весьма

перспективным методом, позволяющим существенно упростить методику приготовления пленкообразующего раствора, является электрохимическое растворение титана и циркония в метилцеллозоле при их анодной поляризации. На основании рентгенографических, электронномикроскопических и электрофизических исследований пленок ЦТС показано, что введение в исходный пленкообразующий раствор 10 мол. % избытка свинца по сравнению со стехиометрией обеспечивает компенсацию его потерь при высокотемпературной обработке пленок в ходе их кристаллизации [3].

Для изучения процессов кристаллизации и микроскопической структуры пленок ЦТС был использован метод генерации оптической второй гармоники. Информация о распределении микрокристаллитов в пленке была получена на основе анализа поляризационной и угловой зависимости нелинейного отклика [5, 6].

В настоящее время проводятся работы по изучению особенностей кристаллической структуры пленок ЦТС и динамики процессов кристаллизации в пленках с использованием просвечивающей электронной микроскопии на сколах СЭ структур.

**Исследование процессов формирования пленок, титаната-бария стронция (ТБС).** В последние годы проводятся интенсивные исследования по разработке технологии формирования пленок ТБС для использования в динамических оперативных запоминающих устройствах (ДОЗУ) и монолитных СВЧ интегральных схемах. Основным ограничением на пути повышения степени интеграции современных ДОЗУ является недостаточная удельная емкость используемых диэлектрических материалов, что приводит к необходимости формирования сложных трехмерных конструкций конденсаторного элемента. Использование сегнетоэлектрических материалов с высокой диэлектрической проницаемостью позволяет вернуться к планарным конструкциям конденсаторного элемента и является на настоящий момент единственно возможным путем создания ДОЗУ емкостью 256 Мбит—1Гбит.

Нами изучены вопросы синтеза исходных пленкообразующих растворов из алкоколятов соответствующих металлов и их модификации этилгексановой кислотой. Исследованы процессы кристаллизации пленок ТБС, а также влияние технологии формирования пленок на их электрофизические свойства. Проведено исследование пленок ТБС с различным соотношением Ва/Sr. Изучение морфологии и кристаллической структуры пленок проводилось с использованием методов рентгеноструктурного анализа, электронной микроскопии и генерации оптической второй гармоники. Для исследования электрофизических свойств пленок изучались вольт-фарадные и вольт-амперные характеристики, петли диэлектрического гистерезиса, частотные и температурные зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь [2, 7].

**Получение СЭ пленок титаната-цирконата стронция ( $\text{SrZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ ) и цирконата-станната титана ( $\text{Zr}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{TiO}_4$ ).** Впервые методом золь-гель технологии получены СЭ пленки титаната-цирконата стронция и цирконата-станната титана. Пленки  $\text{SrZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$  обладали достаточно высокой диэлектрической проницаемостью (100—140), малыми потерями ( $\text{tg } \delta = 0.01\text{—}0.02$ ), относительно малой зависимостью емкости от напряжения и температуры, что позволяет рассматривать их в качестве перспективного материала для конденсаторных элементов ПС, а также для применений в электролюминесцентных дисплейных устройствах [2]. Керамика  $\text{Zr}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{TiO}_4$  обычно используется в качестве резонаторных элементов СВЧ устройств. Пленки  $\text{Zr}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{TiO}_4$  были получены из растворов соответствующих алкоксидов металлов (бутилат Sn добавляли в раствор изопропилатов Ti и Zr в метилцеллозольве). Полученные значения диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь ( $\epsilon = 40$ ,  $\text{tg } \delta = 0.007$ ) являются типичными для данного материала. Предварительные исследования этих пленок на частотах до 28 ГГц позволяют рассматривать их в качестве кандидата для использования в СВЧ ИС.

Пленки СЭ со слоистой структурой танталата висмута стронция ( $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ) являются перспективным материалом для СЭ ЗУ в связи с их высокой стойкостью к циклам переключения спонтанной поляризации (до  $10^{14}$  и более циклов переключения). С помощью золь-гель технологии получены первые структуры с заданным фазовым составом и обладающие СЭ свойствами (значение заряда остаточной поляризации составляло около  $4 \text{ мкКл}\cdot\text{см}^{-2}$ , коэрцитивное напряжение  $1.5\text{—}2 \text{ В}$ ).

В тепловых приемниках излучения широко используются пленки на основе тетрааминдифила (ТАФ). Были исследованы технологические процессы их получения с точки зрения применения этих пленок в интегральных многоэлементных устройствах преобразования сигнала [8, 9]. Технология получения пленок ТАФ включала две стадии термического испарения в вакууме. На первом этапе из исходной порошковой навески на подложку с нанесенной металлизацией напылялась пленка толщиной около  $0.1 \text{ мкм}$ , которая затем кристаллизовалась при фиксированной температуре в парах органического растворителя для обеспечения большей плотности зародышеобразования и скорости роста. После этого на полученную пленку ТАФ наносился более толстый слой, который затем тоже кристаллизовался при определенных условиях, обеспечивающих необходимую скорость роста кристаллов. Пленки ТАФ затем подвергались сушке при  $100^\circ\text{C}$  для удаления растворителя и через маску на них наносился верхний электрод. Проведенные исследования морфологической структуры показали, что пленки ТАФ с хорошими пирозлектрическими свойствами (пирокоэффициент около  $4 \text{ нКл}/\text{см}\cdot\text{К}$ ) представляют собой структуру из тонких игольчатых кристаллов, обладающих преимущественной ориентацией относительно подложки.

СЭ пленки поливинилиденфторида (ПВДФ) также обладают достаточно большим значением пирокоэффициента при малой удельной теплоемкости и малой диэлектрической проницаемости. Это в сочетании с хорошей технологичностью делает их особенно привлекательными с точки зре-

ния получения многоэлементных приемников излучения. Для получения пленок ПВДФ применялся метод центрифугирования исходного раствора в метилкетоне [8,9]. Пленки высушивались в парах растворителя при 130°C, а затем кристаллизовались в заданном температурном режиме. После напыления верхнего электрода пленка ПВДФ поляризовалась в электрическом поле с напряженностью 200 В/мкм. Для разделения на отдельные элементы применялись литография и плазмохимическое травление.

Рассчитанные по данным измерений электрофизических свойств значения фактора качества преобразования теплового сигнала в электрический для полученных образцов пленок ТАФ и ПВДФ находятся в пределах 2—10 А/см·Вт. Эти значения соответствуют аналогичным разработкам ведущих в области создания тепловых приемников фирм (Thompson-CSF, GEC-Marconi).

### **Разработка оборудования для нанесения тонких пленок**

Для формирования пленок золь-гель методом используются два основных способа: центрифугирования и осаждения из аэрозольных источников [10]. Для нанесения пленок первым способом разработана специализированная промышленная установка на базе серийного оборудования для нанесения фоторезиста. Помимо этого была продолжена работа по созданию принципиально новой установки для нанесения пленок методом центрифугирования, обеспечивающей минимальные потери наносимого вещества и высокое качество формируемого покрытия (на разработанное устройство подана заявка на изобретение). Недостатком формирования пленок методом центрифугирования является неконформность наносимого покрытия, что требует в ряде случаев, проведения операций планаризации перед нанесением пленки. Для решения этой проблемы проведены работы по разработке установки для осаждения из аэрозольных источников, принцип действия которой во многом сходен с установками для химического осаждения из газовой фазы, но в данном случае осаждение происходит не из паров ме-

таллорганических соединений, а из аэрозольных частиц с наноразмерами и уже сформированными металкислородными связями. Это обеспечивает точное воспроизведение стехиометрии наносимого вещества, низкие температуры формирования оксида, высокое качество формируемого покрытия и конформное воспроизведение топографического рельефа ИС.

### **Исследование и моделирование электрофизических параметров сегнетоэлектрических тонкопленочных структур**

В специально разработанном для исследований комплексе сбора и обработки данных режимы измерений задавались и контролировались с помощью управляемых от микро-ЭВМ усилителей и преобразователей. Для контроля параметров применялись стандартные измерительные средства с нормированными метрологическими характеристиками. Для обмена данными использовался интерфейс GPIB [11].

Для образцов пленок из ЦТС получены зависимости пироэлектрического коэффициента от напряжения предварительной поляризации (пироэлектрический гистерезис) [11]. Показано, что при изменении амплитуды напряжения импульсов поляризации от  $-8$  В до  $+8$  В значения пирокоэффициента изменяются соответственно от  $-2$  нКл/см·К до  $+2$  нКл/см·К. На примере соответствующим образом поляризованных и деполяризованных пленок ЦТС были проведены детальные исследования изменения остаточной поляризации со временем, показана перспективность пироэлектрического метода считывания, поскольку он является неразрушающим [12]. Были проведены экспериментальные исследования макетов устройств памяти с пироэлектрическим считыванием информации, а также устройств со считыванием по разности значения полной или дифференциальной емкости для прямого и обратного хода вольт-фарадной характеристики.

Были проведены работы по исследованию физических процессов в реальных структурах на основе СЭ пленок [13,

14]. Рассмотрено влияние различных факторов (поликристалличности и разориентации направления поляризации, неоднородности поляризации и деполяризующих полей, контактной разности потенциалов и взаимодействия примесных центров в объеме с полем поляризации) на форму петли диэлектрического гистерезиса СЭ пленок. Сравнение модельных предположений и экспериментальных данных показало, что учет взаимодействия поляризации и внутреннего электрического поля позволяет объяснить природу всех основных видов искажений петель диэлектрического гистерезиса реальных СЭ структур.

### **Конструктивные особенности устройств преобразования и хранения информации на основе пленок активных диэлектриков**

Проведены работы по оптимизации технологического маршрута изготовления СЭ конденсаторного элемента ИС [15]. В частности, с целью повышения плотности компоновки элементов СЭ ЗУ проанализирована возможность изготовления вертикальной конструкции СЭ конденсатора и транзистора с использованием вольфрамовых “заклепок”.

Наряду с устройствами энергонезависимой памяти на сегнетоэлектрических конденсаторах, были рассмотрены и другие принципы организации памяти на сегнетоэлектриках. Предложена электрическая схема и конструкция микроэлектронного устройства памяти с электрической записью и пироэлектрическим считыванием на основе сегнетоэлектрической пленки, соединенной с МДП-структурой, схема и конструкция устройства, где пироэлектрический гистерезис применяется для компенсации неоднородности чувствительности тепловых приемников излучения.

Были рассмотрены также аспекты создания интегральных многоэлементных приемников инфракрасного излучения на основе пироэлектрических пленок. Поскольку основным условием повышения чувствительности таких приемников является их хорошая тепловая изоляция от несущей конструкции, значительная часть исследований была посвящена технологическим проблемам изготовления таких пле-

нок и совмещения процессов их создания с технологией микроэлектронных приборов. Был предложен базовый метод получения теплоизолированных структур, который основывается на оригинальном методе микромашиной технологии с вытравливанием буферного вспомогательного слоя из-под пленки. В итоге были разработаны несколько вариантов получения пироэлектрических пленок на мембранах толщиной не более 1–2 мкм.

### Список литературы

1. *Petrovsky V. L., Sigov A. S.* Integrated ferroelectric structures for Information storage and CCD microprocessor devices. // *Microelectronic Engineering*. 1995. V. 29. PP. 11–18.
2. *Vorotilov K. A., Yanovskaya M. I., Solovjeva L. I. et al.* Ferroelectric capacitors for Integrated Circuits. // *Microelectronic Engineering*. 1995. V. 29. PP. 41–44.
3. *Соловьева Л. И., Обвинцева И. Е., Яновская М. И. и др.* Сегнетоэлектрические пленки цирконата-титаната свинца, полученные золь-гель методом с использованием алкоколятов металлов. // *Неорганические материалы*. 1996. Т. 32. № 7. С. 866–874.
4. *Валеев А. С., Воротилов К. А.* Золь-гель технология в устройствах микроэлектроники. // *Труды III Всероссийской научно-технической конференции с международным участием "Актуальные проблемы твердотельной электроники и микроэлектроники"*. Дивноморское, 8-13 сентября 1996 г., Таганрог, 1996. С. 15–16.
5. *Акципетров О. А., Воротилов К. А., Клишкин Д. А. и др.* Генерация второй оптической гармоники в тонких пленках сегнетоэлектрических керамик. // *ФТТ*. 1996. Т. 38. Вып. 10. С. 3101–3107.
6. *Aktsipetrov O. A., Vorotilov K. A., Klimkin D. A. et al.* Optical second harmonic generation of thin leadzirconate-titanate ferroelectric films. // *Ferroelectrics*. 1996. V. 183. P. 215.
7. *Petrovsky V. I., Sigov A. S., Vorotilov K. A. et al.* Sol-gel BST films: preparation, microstructure, and properties. // *Material Research Society Spring Meeting*, 1996, April 8–12, San Francisco, California, USA. Abstracts. P. 343 (T7.11).
8. *Pevtsov E. Ph., Maletto M. I., Petrovsky V. I. et al.* Pyroelectric properties of thin ferroelectric films and their applications for integrated circuits. // *Microelectronic Engineering*. 1995. V. 29. P. 97–100.
9. *Орлова Е. В., Поспелова М. А., Елкин Е. Г. и др.* Интегральные многоэлементные приемники излучения. // *Тез. докл. международной конференции "Фотонные системы экологического мониторинга"*, 8–12 декабря 1996 г. С. 60.
10. *Vorotilov K. A., Petrovsky V. I., Vasiljev V. A.* Spin coating process of sol-gel silica films deposition: effect of spin speed and processing temperature. // *J. Sol-Gel Science and Technology*. 1995. V. 5. P. 173–183.
11. *Pevtsov E. Ph., Petrovsky V. I., Sigov A. S.* Combined electrophysical measurements of ferroelectric films // *Materiaux et composants piezo-pyro-ferroelectriques: Resumes des Journees d'etudes* 19–20 mars 1996, Limoges, France. P. P6A.

12. *Petrovsky V. I., Pevtsov E. Ph., Sigov A. S. et al.* Ferroelectric thin films for nondestructive readout memory, // *Material Research Society Spring Meeting*, 1996, April 8–12, San Francisco, California, USA. Abstracts. P. 345 (T7. 24).
13. *Petrovsky V. I., Pevtsov E. Ph., Sigov A. S.* Experimental study and modelling of switching processes in ferroelectric thin films. // *Microelectronic Engineering*. 1995. V. 29. P. 149–152.
14. *Melnikov A. A., Sigov A. S., Vorotilov K. A.* Modeling of thermal fields in multilayer semiconductor structures // *Material Research Society Spring Meeting*, 1996, April 8–12, San Francisco, California, USA. Abstracts. P. 404 (W8. 41).
15. *Sigov A. S., Petrovsky V. I., Pevtsov E. F. et al.* Fundamental properties and some applications of sol-gel ceramic thin films. // *NATO ASI Series* (Ed. Auciello O. and Waser R). 1995. V. 284. P. 427–437.

# ЭЛЕКТРОЕМКОСТНЫЕ МЕТОДЫ ПАНОРАМНОЙ ДЕФЕКТОСКОПИИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

В. П. Пронин

Панорамную дефектоскопию диэлектрических полупроводниковых и композиционных материалов, независимо от физической природы дефектов, можно осуществить с помощью электроемкостных методов [1—6]. Наряду с традиционным подходом к анализу электроемкостных систем и их применению на основе решения соответствующих интегральных уравнений [1] получило развитие другое направление, связанное с полевыми представлениями [2], значительным образом расширяющее сферы применения этих систем, включая и возможности измерения распределений электростатических зарядов и полей в неоднородной диэлектрической среде с конечным значением ее электрической проводимости.

При рассмотрении таких систем предполагается достаточно высокая степень локализации области измерений и, следовательно, обнаружение сравнительно небольших по протяженности дефектов, что достигается выбором конструкции измерительных электродов и методикой обработки результатов. В работе [5] рассмотрен общий подход к решению задачи, когда поле в системе электродов и исследуемого материала возбуждается посредством различных источников поля: объемных, поверхностных, линейных и точечных зарядов, а также с помощью электродов с источниками напряжения. Этот подход позволяет создать также математическое обеспечение для акустических методов зондирования [7, 8]. Кроме того электроемкостные методы относятся к многопараметровым, то есть на отклик измерительной системы одновременно влияют несколько характеристик исследуемого объекта — диэлектрическая проницаемость, проводимость, толщина, рельеф поверхности, рас-

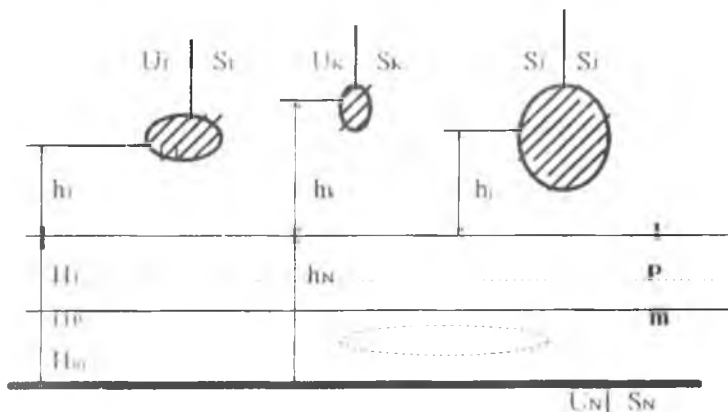


Рис. 1. Система проводников с кусочно-однородными диэлектриками.

пределение электрических зарядов и другие [9]. Это определяет правильность интерпретации экспериментальных результатов, а в некоторых случаях учет всех параметров является необходимым.

Ниже рассматриваются основные особенности электроемкостных систем, основанные на полевых представлениях о процессах электростатической индукции в системе проводников и исследуемых диэлектрических, полупроводниковых или композиционных объектов, анализируются возможности технического решения проблемы и приводятся некоторые экспериментальные результаты.

### Общие вопросы

Квазистатическое поле в исследуемой локальной области возбуждается либо вследствие электризации материала в поле коронного разряда, либо термостимулированным распределением заряда, либо соответствующими электродами электроемкостной системы, подключенными к генераторам напряжения радиочастотного (низкочастотного) диапазона. Оно может быть обусловлено и одновременным действием указанных факторов (рис. 1).

Индукцируемый на сигнальном электроде зондовой системы заряд, зависящий от источников поля и параметров среды, определяется на основании формулы Грина [9] следующим образом [5]:

$$q_k = \sum_{j=1, j \neq k}^N \epsilon_0 \epsilon_j U_j \int_{S_j} \frac{\partial \Phi_k}{\partial n_j} dS_j - \int_V \rho \Phi_k dV - \sum_{\rho=1}^m \int_{S_\rho} \sigma_\rho \Phi_{k\rho} dS_\rho, \quad (1)$$

где  $\epsilon_p$  — относительная диэлектрическая проницаемость  $p$ -го слоя,  $U_j$  — напряжение на  $j$ -м электроде,  $\Phi_k$  — поле в системе, создаваемое  $k$ -м электродом,  $\sigma_p$  — поверхностная плотность заряда на  $p$ -й границе раздела слоев,  $\rho$  — объемная плотность заряда.

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

Поле  $\Phi$  удовлетворяет уравнению Лапласа в кусочно-однородной среде и соответствующим граничным условиям [5]:

$$\nabla(\epsilon \nabla \Phi) = 0; \quad \Phi|_{s_k} = 1; \quad \Phi|_{s_j, j \neq k} = 0; \quad \epsilon'_p \frac{\partial \Phi'}{\partial n'} = \epsilon''_p \frac{\partial \Phi''}{\partial n''}. \quad (2)$$

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

Таким образом, индуцированный на  $k$ -м электроде электроемкостной системы заряд зависит от результирующего поля, возникающего за счет действия всех источников. При наличии как поверхностных, так и объемных распределений плотности заряда возникают значительные сложности в разделении информации о них в получаемом электрическом отклике. Однако большой практический интерес представляют эти задачи и по отдельности: источниками поля являются электроды с заданными потенциалами и по-

поля являются электроды с заданными потенциалами и поверхностные распределения заряда; априори известно, что поле создается в системе объемными зарядами при минимальном влиянии других источников поля. Теоретические и экспериментальные аспекты в такой постановке связаны в первую очередь с определением поля  $\Phi$  в соответствии с краевой задачей (2), имеющей частные решения для определенных, сравнительно простых, квазистатических электрических систем. К ним, в частности, относятся системы двух параллельных электродов со слоистой средой между ними и параллельными же границами раздела, а также система копланарных электродов, расположенных над исследуемой однородной диэлектрической или полупроводящей средами. Возможны различные их вариации, представляющие собой математические модели электроемкостных измерительных зондовых систем, преобразующих пространственные изменения электрофизических параметров исследуемых слоев во временные функции индуцируемого заряда или тока при бесконтактном сканировании поверхности материала.

Отклик в цепи зондовой системы кроме электрофизических параметров — плотности заряда (поверхностного и объемного), диэлектрической проницаемости и проводимости содержит информацию и о не менее важных характеристиках — толщине, рельефе, расстоянии от зонда до поверхности, степени полимеризации, отверждении и некоторых других свойствах объекта, опосредованно влияющих на отклик системы.

Электрическая емкость между электродами  $S_3$  и  $S_0$  не зависит от того, какой электрод имеет отличный от нуля потенциал, поэтому

$$C_{S_3 S_0} = U_0 \int_{S_0} \epsilon \epsilon_0 \frac{\partial \Phi_{S_3}}{\partial n_{S_0}} dS_0 = -U_0 \int_{S_3} \epsilon_0 \frac{\partial \Phi_{S_0}}{\partial n_{S_3}} dS_3. \quad (3)$$

В пренебрежении зазором  $\delta$  она определяется как емкость плоского конденсатора со слоистой средой и в данном случае равна (см. рис. 2, а)

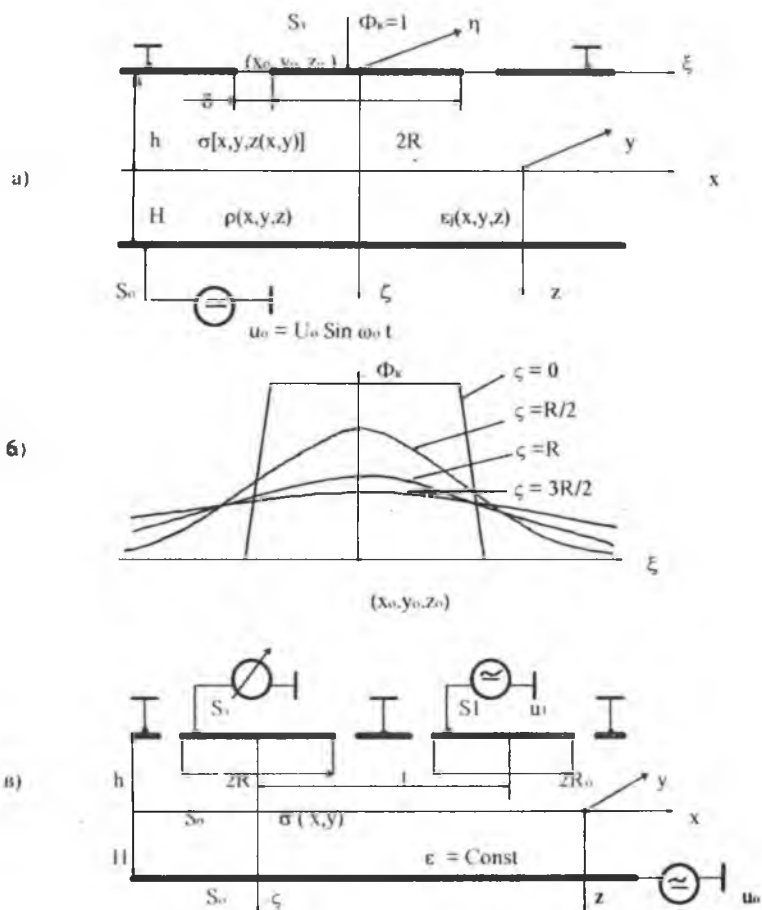


Рис. 2. Зондовые системы: параллельные электроды (а), распределение поля  $\Phi_k$  (б), система электродов с продольным и поперечным полями.

$$C_{S_3S_0} = C_{S_0S_3} = \frac{\pi \epsilon \epsilon_0 R^2}{H + \epsilon h}.$$

Выражение емкости копланарных электродов значительно сложнее и ее зависимость от расстояния  $h$  не монотонная [4].

Если источники напряжений  $u_1$  и  $u_0$  обеспечивают в системе квазистатические поля, изменяющиеся во времени по гармоническому закону ( $u_1 = U_1 \sin \omega_1 t$  и  $u_0 = U_0 \sin \omega_0 t$ ), а на границе раздела диэлектриков имеется заряд с плотностью  $\sigma(x, y) = \text{const}$ , то ток, индуцированный в цепи измерительного электрода, можно выразить следующим образом:

$$i_{S_3} = U_0 \frac{\epsilon \epsilon_0 \pi R^2 \omega_0}{H + \epsilon h} \cos \omega_0 t - \left( U_0 \frac{dC_{S_3S_0}}{dt} \right) \sin \omega_0 t + U_1 \omega_1 C_{S_3S_0} \cos \omega_1 t + \\ + \left( U_1 \frac{dC_{S_3S_1}}{dt} \right) \sin \omega_1 t - \sigma \int_{S_0} \frac{d}{dt} \Phi_{S_3} dS_\sigma - \int_{S_0} \Phi_{S_3} \frac{d\sigma}{dt} dS_\sigma. \quad (4)$$

Второе и четвертое слагаемые обусловлены изменением емкостей, как вследствие перемещений электродов, так и за счет изменения параметров среды, а последнее слагаемое учитывает временное изменение плотности поверхностного заряда, например, в результате его релаксации или термостимулирования.

### Определение однородности электрических свойств слоя и поверхностного заряда

Из соотношения (4) следует возможность одновременного определения нескольких параметров. Так, в простейшем случае (см. рис. 2, а) при  $\sigma = \text{const}$  (в области зондирования),  $\rho = 0$ ,  $\delta = 0$  и  $\Phi_{S_k} = H/(H + \epsilon h)$  индуцированный на зондовом электроде заряд будет

$$q_{S_k} = \bar{q} + \tilde{q} = \frac{\pi H R^2}{H + \epsilon h} \sigma + \frac{\pi \epsilon \epsilon_0 R^2}{H + \epsilon h} V_0 \sin \omega_0 t. \quad (5)$$

Измерение постоянной и переменной составляющих индуцированного заряда позволяет получить два независимых

делению кроме плотности заряда и других параметров — толщины слоя  $H$ , диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  и расстояния  $h$  от зонда до слоя.

Параметры  $\sigma$ ,  $\epsilon$ ,  $H$  и  $h$  являются функциями пространственных координат, причем имеют место усредненные их значения в некоторой области зондирования, определяемой размерами зонда  $R$ , толщиной слоя  $H$  и расстоянием  $h$  (она равна  $4-6 R$  при  $H = h = R$ ).

Обычно индуцированный на электроде зонда заряд преобразуется в переменное напряжение либо за счет периодического изменения расстояния до слоя  $h = h_0 + \Delta h \sin \Omega t$ , либо входной емкости индикатора  $C_{вх} = C_0 + \Delta c \sin \Omega t$ , либо вследствие сканирования  $C_{S_3 S_0} = f(x, y)$ . Все эти варианты могут использоваться при панорамной дефектоскопии диэлектриков, но наиболее предпочтительным является сканирование. Так, в одномерном случае  $\sigma = \sigma(x, t)$  и  $\epsilon = \epsilon(x)$ , например, при  $H = h = R = \text{const}$ , напряжение на входной емкости индикатора будет состоять из постоянной  $\bar{U}$  и переменной  $\tilde{U}$  составляющих, измеряя которые можно составить систему двух уравнений

$$\bar{U} = \frac{\pi R^2 \sigma(x, t)}{[1 + \epsilon(x)]C}, \quad \tilde{U} = \frac{\pi R^2 \epsilon \epsilon_0}{[1 + \epsilon(x)]C} U_0. \quad (6)$$

Решением этой системы являются

$$\sigma(x, t) = \frac{\epsilon_0 U_0 \bar{U} C}{\epsilon_0 U_0 \pi R^2 - \tilde{U} R C}, \quad \epsilon(x) = \frac{\bar{U} C}{\epsilon_0 U_0 \pi R^2 - C \tilde{U}}. \quad (7)$$

При измерении индуцированного в цепи измерительного электрода тока для этого случая имеем

$$I(t) = I_0 + \bar{I}_1 + \bar{I}_2, \quad (8)$$

где

$$I_0 = \frac{\pi R^2}{1 + \varepsilon(x)} \left[ \frac{\partial \sigma(x, t)}{\partial x} v_x - \sigma(x, t) \frac{v_x}{1 + \varepsilon(x)} \frac{\partial \varepsilon}{\partial x} + \frac{d\sigma(x, t)}{dt} \right];$$

$$\tilde{I}_1 = \frac{\pi \varepsilon_0 R}{[1 + \varepsilon(x)]^2} U_0 v_x \frac{\partial \varepsilon}{\partial x}; \quad \tilde{I}_2 = \frac{\pi \varepsilon_0 R}{1 + \varepsilon(x)} U_0 \omega_0. \quad (9)$$

Измеряя амплитуду тока  $\tilde{I}_1$  получим

$$v_x \text{grad } \varepsilon = \tilde{I}_1 \frac{[1 + \varepsilon(x)]^2}{\pi \varepsilon_0 U_0 R}.$$

Следовательно

$$I_0 = \frac{\pi R^2}{1 + \varepsilon(x)} v_x \text{grad } \sigma - \frac{R \tilde{I}_1}{\varepsilon_0 U_0} \sigma(x, t) + \frac{\pi R^2}{1 + \varepsilon(x)} \frac{d\sigma(x, t)}{dt}. \quad (10)$$

Изменение заряда во времени обусловлено проводимостью диэлектрического или полупроводникового слоя.

При панорамной дефектоскопии слоя можно воспользоваться априорной информацией о некоторых параметрах ( $H$  и  $h$ ) и распределением поверхностного заряда  $\sigma(x, t)$  в начальный момент времени. Это позволяет упростить процесс исследования панорамы электрических свойств слоя. Например, если в начальный момент времени  $\sigma(x) = \text{const}$ , то даже без возбуждения в системе переменного квазистатического поля можно найти распределения  $\varepsilon(x)$  и удельной проводимости  $\gamma(x)$ . Действительно, в соответствии с соотношением (9), в начальный момент ток в цепи сигнального электрода пропорционален распределению градиента диэлектрической проницаемости

$$I_0 = \frac{\pi R^2}{[1 + \varepsilon(x)]^2} \sigma(x, t_0) v_x \text{grad } \varepsilon. \quad (11)$$

Через некоторое время  $t$ , в результате неоднородной проводимости слоя на поверхности будет распределение заряда  $\sigma(x, t_1) \neq \text{const}$ , и измеряемый ток содержит информацию не только о распределении  $\varepsilon$  на данной траектории, но и о плотности заряда, значение которой определяется удельной проводимостью

$$I_0' = \frac{\pi R^2}{1 + \varepsilon(x)} \left[ v_x \text{grad } \sigma(x, t_1) - \sigma(x, t) \frac{v_x}{1 + \varepsilon(x)} \text{grad } \varepsilon \right]. \quad (12)$$

То есть, чем больше отличается проводимость слоя в данной области от некоторого его среднего значения, тем больше градиент плотности заряда.

Для оценки электрических свойств слоя можно воспользоваться и соотношениями (7). Измеряется распределение плотности поверхностного заряда в различные моменты времени  $t_0$  и  $t$

$$\begin{aligned} \sigma(x, t_0) &= \left( \frac{\pi R^2}{\bar{U}C} - \frac{\tilde{U}R}{\varepsilon_0 U_p \bar{U}} \right)^{-1}, \\ \sigma(x, t) &= \left( \frac{\pi R^2}{\bar{U}_1 C} - \frac{\tilde{U}R}{\varepsilon_0 U_0 \bar{U}_1} \right)^{-1}, \\ \varepsilon(x) &= \left( \frac{\varepsilon_0 \pi R U_0}{C U} - 1 \right)^{-1}. \end{aligned} \quad (13)$$

Разность плотности заряда в любой области траектории, отнесенная к интервалу времени  $\Delta t = t - t_0$  определится  $\Delta\sigma/\Delta t = G(x)\Delta U$ , где  $G(x)$  — проводимость слоя.

$$G(x) = \frac{\varepsilon_0 U_0 C}{\pi R^2 \varepsilon_0 U_0 \tilde{U}(x) R C \Delta t}. \quad (15)$$

Удельная, усредненная по области зондирования  $S$ , проводимость будет

$$\gamma(x) = \frac{\Delta\sigma H}{\Delta t \Delta U S} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}. \quad (16)$$

Следовательно, могут быть определены панорамы электрических свойств слоя диэлектрической проницаемости и удельной проводимости, а также распределение плотности поверхностного заряда.

Возбуждение продольного к слою переменного квазистатического электрического поля с помощью копланарных электродов позволяет увеличить функциональные возмож-

ности данного метода и, кроме указанных параметров, можно определить толщину слоя и расстояние от слоя до зонда.

### Акустическое зондирование диэлектриков

Акустическое зондирование применяется для исследования распределения объемного заряда и неоднородностей в материалах [7, 8]. В этом случае имеют место все компоненты электрического поля и справедливо соотношение (1), поскольку кроме предполагаемого распределения объемного заряда, присутствуют поверхностные заряды на границах раздела диэлектрик-металл и неоднородностях, а между контактными электродами может действовать напряжение, приложенное извне. Суть метода заключается в том, что исследуемый кристалл помещается между двумя электродами и возбуждается акустическая волна, распространяющаяся от одного электрода к другому. Как правило, реализуется режим измерения индуцированных зарядов и токов при заземленном измерительном электроде системы (рис. 3, а)

$$q_k = - \int_{S_0} \Phi_{S_0} \sigma_{S_0} dS_0 - \int_{S_k} \Phi_{S_k} \sigma_{S_k} dS_k - \int_V \rho \Phi_k dV - \int_{S_0} U_0 \epsilon \epsilon_0 \frac{\partial \Phi_k}{\partial n_0} dS_0. \quad (17)$$

Ток в цепи равен

$$\begin{aligned} i(t) = & \int_{S_0} v \sigma_0 \operatorname{grad} \Phi_{S_0} dS_0 + \int_{S_0} \Phi_{S_0} \left( \frac{d\sigma_{S_0}}{dt} v \operatorname{grad} \sigma_{S_0} \right) dS_0 + \\ & + \int_{S_0} \frac{\partial \Phi_{S_0}}{\partial \epsilon} \frac{d\epsilon}{dt} \sigma_{S_0} dS_0 + \int_{S_k} v \sigma_{S_k} \operatorname{grad} \Phi_{S_k} dS_k + \\ & + \int_{S_k} \Phi_{S_k} \left( \frac{d\sigma_{S_k}}{dt} + v \operatorname{grad} \sigma_{S_k} \right) dS_k + \int_{S_k} \frac{\partial \Phi_{S_k}}{\partial \epsilon} \frac{d\epsilon}{dt} \sigma_{S_k} dS_k + \quad (18) \\ & + \int_V \Phi_k \left( \frac{d\rho}{dt} + v \operatorname{grad} \rho \right) dV + \int_V \rho v \operatorname{grad} \Phi dV + \int_V \rho \frac{\partial \Phi}{\partial \epsilon} \frac{d\epsilon}{dt} dV + \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \int_{S_0} \frac{dU_0}{dt} \epsilon \epsilon_0 \frac{\partial \Phi}{\partial n_0} dS_0 + \int_{S_0} U_0 \epsilon \epsilon_0 \frac{d}{dt} \left( \frac{\partial \Phi}{\partial n_0} \right) dS_0 + \\
& + \int_{S_0} U_0 \epsilon_0 \frac{\partial \Phi}{\partial n_0} \mathbf{V} \text{grad } \epsilon dS_0 = i_\sigma + i_p + I_{U''}.
\end{aligned}$$

Здесь первые шесть слагаемых определяют составляющие индуцированного тока, обусловленные зарядами на границах раздела образца с электродом возбуждения акустической волны и измерительным электродом.

Они возникают вследствие пространственного изменения плотности поверхностного заряда, поля  $\Phi_k$ , временного изменения плотности заряда и диэлектрической проницаемости в процессе перемещения акустической волны в образце со скоростью  $v$

При наличии в объеме неоднородностей (поверхностей раздела диэлектриков) будут иметь место такие же составляющие индуцированного тока. Пространственное расположение неоднородностей преобразуется во временное изменение индуцированного тока. Следующие три составляющие отображают распределение объемного заряда в диэлектрике, а также изменение диэлектрической проницаемости в области расположения объемного заряда. Три последних составляющих возникают при подаче на электроды напряжения от внешнего источника.

Компоненты индуцированного тока — результат накопления и релаксации заряда, наличия зоны деформации образца и ее перемещения. Механизм локального возмущения связан с изменением электрических свойств диэлектрика в зоне деформации и плотности заряда, поэтому разделить такую информацию не представляется возможным. Тем не менее, объемное распределение заряда — достаточно плавная функция координат, поверхностные и поляризационные заряды сконцентрированы на границах раздела, и за счет соответствующей обработки электрического сигнала можно определить вклад каждой из составляющих.

В одномерном случае образец плоскопараллелен, возбуждается плоская протяженная деформация с длительностью фронта  $\delta$  (или короткий импульс), распространяющаяся в образце со скоростью  $v$  в направлении  $Ox$ . При таких предположениях соотношение (18), записанное для плотности тока, примет вид

$$\begin{aligned}
 j = & \int_{S_0} V \sigma_{S_0} \frac{\partial \Phi_{S_0}}{\partial x} dS_0 + \int_{S_0} \Phi_{S_0} \left[ \frac{d\sigma_{S_0}}{dt} + V \frac{\partial \sigma_{S_0}}{\partial x} \right] dS_0 + \int_{S_0} \frac{\partial \Phi_{S_0} d\varepsilon}{\partial \varepsilon dt} \sigma_{S_0} dS_0 + \\
 & + \int_{S_k} V \sigma_{S_k} \frac{\partial \Phi_{S_k}}{\partial x} dS_k + \int_{S_k} \Phi_{S_k} \left[ \frac{d\sigma_{S_k}}{dt} + V \frac{\partial \sigma_{S_k}}{\partial x} \right] dS_k + \int_{S_k} \frac{\partial \Phi_{S_k} d\varepsilon}{\partial \varepsilon dt} \sigma_{S_k} dS_k + \\
 & + \int_V \Phi \left[ \frac{d\rho}{dt} + V \frac{\partial \Phi}{\partial x} \right] dx + \int_V \rho V \frac{\partial \Phi}{\partial x} dx + \int_V \rho \frac{\partial \Phi d\varepsilon}{\partial \varepsilon dt} dx + \quad (19) \\
 & + \int_{S_0} \frac{dU_0}{dt} \varepsilon \varepsilon_0 \frac{\partial \Phi}{\partial n_0} dS_0 + \int_{S_0} U_0 \varepsilon \varepsilon_0 \frac{d}{dt} \left[ \frac{\partial \Phi}{\partial n_0} \right] dS_0 + \int_{S_0} U_0 \frac{\partial \Phi}{\partial n_0} V \frac{d\varepsilon}{dx} dS_0.
 \end{aligned}$$

Если образец однороден, напряжение  $U_0$  на  $S_0$  отсутствует, объемный и поверхностный заряды пространственно разнесены или могут быть исключены из рассмотрения зоны неопределенности, расположенными на краях образца, в этом соотношении будут компоненты плотности тока, обусловленные лишь объемным зарядом в диэлектрике и изменением диэлектрической проницаемости

$$j = \int_0^H \Phi \left( \frac{d\rho}{dt} + V \frac{\partial \rho}{\partial x} \right) dx + \int_0^H \rho V \frac{\partial \Phi}{\partial x} dx + \int_0^H \rho \frac{\partial \Phi}{\partial \varepsilon} \frac{d\varepsilon}{dt} dx. \quad (20)$$

В некоторых диэлектриках изменение диэлектрической проницаемости за счет деформации незначительно и, поэтому, последним интегралом в (20) можно пренебречь. В процессе одного цикла измерений распределение объемного заряда можно считать неизменным, и ток определяется только плотностью заряда  $\rho$  и ее изменением в области деформации

$$j = V \int_0^H \left( \Phi \frac{\partial \rho}{\partial x} + \rho \frac{\partial \Phi}{\partial x} \right) dx. \quad (21)$$

Каждую из составляющих плотности тока можно представить в виде компонентов, определяемых зоной деформации, переходной и невозмущенной зон образца

$$j \left( \frac{\partial \Phi}{\partial x} \right) = \int_0^{vt} V \tilde{\rho}(x) \frac{\partial \Phi}{\partial x} dx + \int_{vt}^{vt+\delta} V \tilde{\rho}'(x) \frac{\partial \Phi}{\partial x} dx + \int_{vt+\delta}^H V \rho(x) \frac{\partial \Phi}{\partial x} dx,$$

$$j \left( \frac{\partial \rho}{\partial x} \right) = \int_0^{vt} V \Phi \frac{\partial \tilde{\rho}}{\partial x} dx + \int_{vt}^{vt+\delta} V \Phi \frac{\partial \tilde{\rho}'}{\partial x} dx + \int_{vt+\delta}^H V \Phi \frac{\partial \rho}{\partial x} dx, \quad (22)$$

где  $\tilde{\rho}(x)$  — плотность заряда в зоне деформации,  $\tilde{\rho}'(x)$  — плотность заряда в переходной зоне,  $\Phi(x)$  — распределение аппаратной функции.

Заметим, что в общем случае, при зависимости диэлектрической проницаемости материала от механического воздействия должны учитываться все составляющие, а под аппаратной функцией понимается распределение  $\Phi$  в образце с учетом этой зависимости.

Проиллюстрируем это простым примером. В области  $[x_1, x_2]$  внедрен заряд постоянной объемной плотности  $\rho(x) = \text{const}$  (рис. 3, б). В этом случае  $\Phi(x) = kx = x/H$ , так как  $k = E(x) = \Phi/H$ , а  $\Phi|_{x=H} = 1$  и  $\Phi|_{x=0} = 0$ . Предположим переходную зону (или зону деформации при коротком импульсе возбуждения) достаточно узкой по сравнению с  $H$ . На основании соотношений (17) и (21) для одномерного случая имеем

$$q = \left( S \int_0^H \rho x dx \right) H^{-1} = \left( S \int_{x_1}^{x_2} \rho x dx \right) H^{-1} \approx S \delta^2 \frac{\rho \delta}{2H},$$

$$i = \left[ S V \int_{x_1}^{x_2} \left( \rho + \frac{\partial \rho}{\partial x} x \right) dx \right] H^{-1} \approx \left\{ S V \delta \left[ \rho \delta + \left( \frac{\partial \rho}{\partial x} \right) \frac{\delta}{2} \right] \right\} H^{-1}, \quad (23)$$

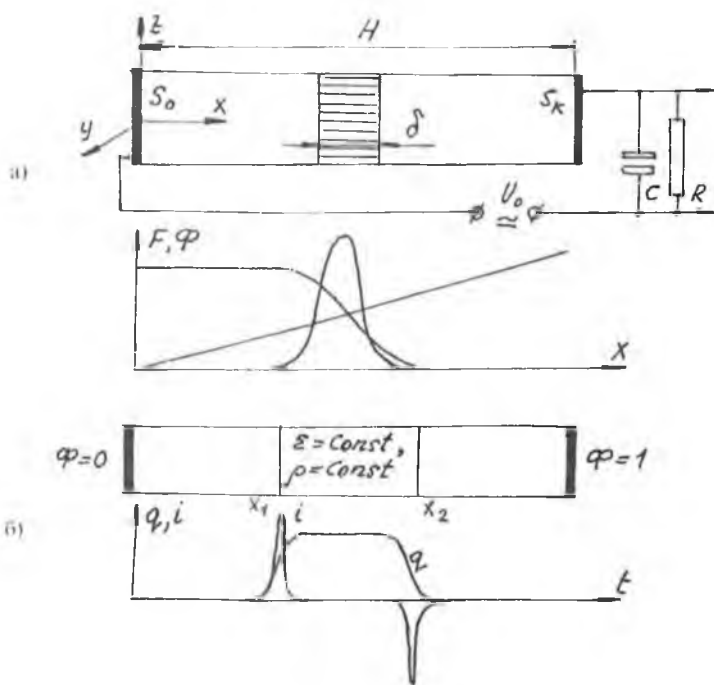


Рис. 3. Акусто-электронная система: схема, распределение деформаций и аппаратной функции  $\Phi$  (а); отклик системы по заряду и току при возбуждении короткого акустического импульса.

где  $S$  — площадь, на которой возбуждается акустическая волна, и  $\delta$  — размер зоны деформации.

То есть, индуцированный на сигнальном электроде заряд пропорционален распределению плотности объемного заряда в образце, а индуцированный ток — сумме плотностей объемного заряда и его приращению за счет увеличения  $\rho$  в области деформации. Зондирование протяженным и коротким импульсами дает различные отклики системы.

## Особенности аппаратурной реализации электроемкостных систем

Наиболее общий случай применения и, соответственно, реализации электроемкостных систем описывается соотношением (1) или соотношениями, полученными из него для индуцированного тока (см., например, [5]). В цепи сигнального электрода зонда обычно измеряется напряжение, которое создается действием переменных гармонических составляющих на электродах системы и параметрической модуляцией, возникающей вследствие пространственного изменения расположения электродов исследуемого материала или за счет изменения емкости входной цепи индикатора. Входное сопротивление усилителя может быть емкостным или активным. В зависимости от этого выходные напряжения в низкочастотной области спектра будут содержать информацию либо о распределении плотности заряда при сканировании слоя зондом, либо о распределении градиента плотности заряда. Действительно, если поле в системе возбуждается с помощью поверхностного заряда с плотностью  $\sigma(x, t)$  и электрода, на котором расположен исследуемый материал, и действует напряжение  $u = U_0 \sin \omega_0 t$ , причем толщина материала постоянна, а  $\epsilon = \epsilon(x)$ , имеет место

$$U = \frac{HS_k K}{C[H + \epsilon(x)h]} \sigma(x, t) + \frac{\epsilon(x)\epsilon_0 S_k K_0}{C[H + \epsilon(x)h]} v_0 \sin \omega_0 t, \quad (24)$$

или в случае резистивного входа усилителя

$$U' = \frac{HS_k K R_{вх}}{H + \epsilon(x)h} v \text{grad} \sigma(x, t) + \frac{\epsilon(x)\epsilon_0 S_k R_{вх} K_0}{H + \epsilon(x)h} v_0 \omega_0 \cos \omega_0 t, \quad (25)$$

где  $v$  — скорость сканирования,  $K$  и  $K_0$  — коэффициенты передачи усилительных трактов,  $\sigma(x, t)$  и  $\epsilon(x)$  — усредненные по области зондирования величины.

Для повышения чувствительности системы к выявлению неоднородностей целесообразно использовать компенсационный метод, заключающийся в том, что на электрод  $S_0$  подается напряжение, полярность которого обеспечивает ком-

$$C_{S_k S_k} / C h = 0, C_{S_k S_1} / C h = 0$$

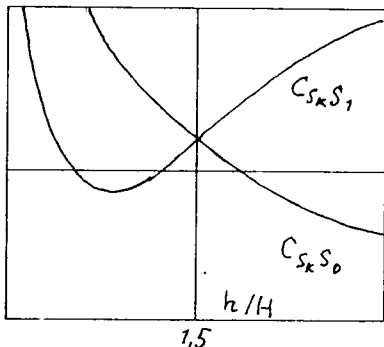


Рис. 4. Изменение емкости между зондовым и возбуждающими электродами при  $\epsilon = 2$ .

Дополнительное квазистатическое поле в системе может возбуждаться также с помощью копланарного зонду электрода, подключенного к генератору гармонического напряжения  $u_1 = U_1 \sin \omega_1 t$ . В зависимости от расстояния между зондом и исследуемой поверхностью характер изменения емкости между зондом и возбуждающими квазистатические поля электродами различен (рис. 4), что позволяет получать дополнительную информацию об исследуемом слое. То есть в этом случае можно определить одновременно панорамы плотности поверхностного заряда, диэлектрической проницаемости слоя и его толщины, а также проводимости.

На зондовом электроде  $S_k$  будет действовать напряжение сложного спектрального состава, определяемое поверхностным зарядом и изменениями парциальных квазистатических полей на частотах  $\omega_1$  и  $\omega_0$ . Это определяет полосы пропускания соответствующих усилителей. Наименьшая частота усилителя канала плотности заряда и его градиента зависит от скорости (частоты) сканирования (обычно она

пенсацию заряда, индуцированного на  $S_k$  действием среднего значения  $\sigma(x)$  в начальный момент времени  $t$ .

Величина этого напряжения, в соответствии с (24) определяется по формуле

$$U = \frac{H\sigma(x, t)}{\epsilon(x)\epsilon_0}$$

При  $H = 1 \text{ мм}$ ;  $\sigma = 10 \text{ мкКл/м}$  и  $\epsilon = 2$ ,  $U = 50 \text{ В}$ . В областях материала, имеющих повышенную проводимость, баланс нарушается, и отклик системы будет отличаться от нуля.

составляет 2—20 Гц) и разрешающей способности (до 0.1 мм). При этих характеристиках диапазон воспроизводимых данным усилителем частот составляет 2—2000 Гц. Частоты квазистатических полей выбираются от 100 кГц до 1 МГц, так что спектры сигналов значительно разнесены, и селекция информации на несущих частотах  $\omega_1$  и  $\omega_0$  должна осуществляться в полосе частот порядка 5 кГц.

При исследовании однородности электрических свойств сравнительно низкоомных материалов (удельное сопротивление меньше 100 Ом·м) поверхностный заряд релаксирует быстро, и применение аппаратуры, реализующей структурную схему, изображенную на рис. 5 лишено смысла, так как теряется информация о толщине слоя и его диэлектрической проницаемости, а определяющим параметром является проводимость. В этом случае структурная схема приборов уп-

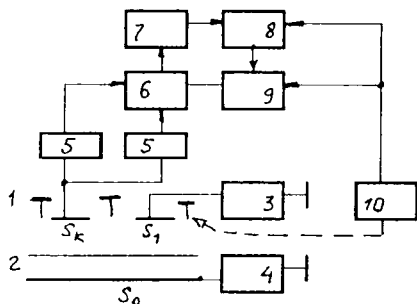


Рис. 5. Структурная схема установки для определения четырех параметров системы:

1 — зонд, 2 — слой, 3, 4 — генераторы частот  $\omega_1$  и  $\omega_0$ , 5 — усилители, 6 — блок преобразования и коммутации, 7 — АЦП, 8 — ЭВМ, 9 — устройство отображения информации, 10 — сканер.

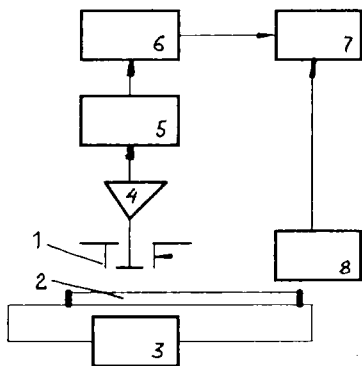


Рис. 6. Структурная схема установки для исследования низкоомных материалов:

1 — зонд, 2 — слой, 3 — источник напряжения, 4 — усилитель, 5 — АЦП, 6 — ЭВМ, 7 — устройство отображения информации, 8 — сканер с устройствами синхронизации.

рощается (рис. 6). Через слой проходит электрический ток, и устанавливается распределение потенциала с особенностями в зонах неоднородностей по проводимости, которые преобразуются во временную функцию индуцированного в цепи зонда тока. При однородном материале отклик будет представлен двумя разнополярными короткими импульсами при нахождении зонда на краях образца. Если в материале имеются неоднородности, то они отображаются также в виде импульсов разной величины и длительности, расположенных между крайними.

Конструкции зондов определяются решаемой задачей. Простейший из них цилиндрический проводник с экранируемой боковой поверхностью и открытым торцом, обращенным к слою. Даже в этом случае поле  $\Phi$  выражается в виде рядов. Для экспресс-оценки, однако, не обязательно применять очень точное распределение потенциала  $\Phi$ . С хорошим приближением коэффициент передачи по заряду такой зондовой системы (см. рис. 2) выражается простой формулой [9].

$$K \approx \left(1 + \frac{\delta}{R}\right) \frac{H}{H + \epsilon h}$$

Погрешность ее применения не более 1% при следующих вариациях параметров электростатической системы:  $2 < \epsilon < 6$ ;  $0.1 R < h$ ;  $H < 0.2 R$ ;  $0.1 R < \delta < 0.2 R$ .

Разрешающая способность зондов зависит существенно от размеров сигнального электрода, его расстояния до слоя и толщины последнего. Как правило, она не превышает 0.1 мм, хотя обнаруживаемые одиночные неоднородности могут иметь и значительно меньшие размеры в зависимости от чувствительности усилительных каналов. Типичные панорамы распределений при различных режимах индикации представлены на рис. 7.

### Выводы

1. Электроемкостные методы обладают широкими возможностями панорамной дефектоскопии диэлектрических,

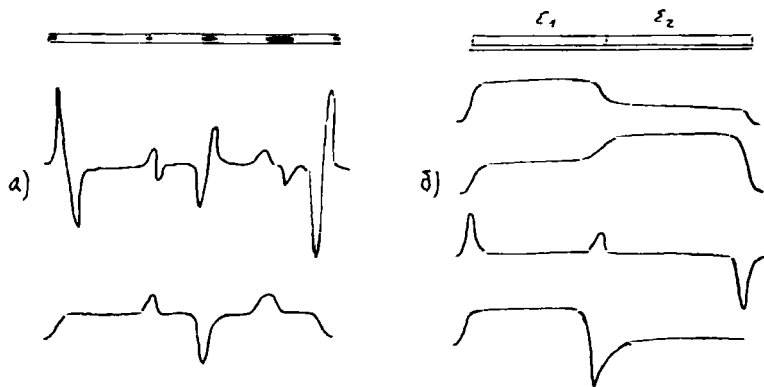


Рис. 7. Отклики электроемкостной системы:

а — при токовом режиме исследования низкоомного слоя и зарядовом (с неполной компенсацией); б — при исследовании двух кусочно-однородных одинаково заряженных слоев в зарядовом и токовом режимах индикации, а также через некоторое время, когда  $\sigma_2 = 0$  соответственно.

полупроводниковых и композиционных материалов в значительном диапазоне изменения удельной проводимости ( $10^{-15} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1} — 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ ) и позволяют исследовать распределения диэлектрической проницаемости, рельефа поверхности слоя и его толщины, проводимости, а также процессы накопления и релаксации заряда под действием различных внешних факторов.

2. Разрешающая способность и чувствительность систем зависит, в основном, от поперечных размеров сигнального электрода зонда, его расстояния до слоя и толщины последнего. Увеличение разрешающей способности связано с уменьшением чувствительности. Возможны различные конструкции зондовых электродов, определяемые выполняемыми интегральными преобразованиями.

3. Предлагаемый математический аппарат для описания электроемкостных систем распространяется на акустоэлектрические преобразователи, используемые при исследовании распределений пространственного электрического

заряда и обусловленного им поля в кристаллах и диэлектриках.

4. Наиболее перспективны многопараметровые электроемкостные системы, которые позволяют одновременно определять кроме плотности заряда, диэлектрическую проницаемость слоя, его толщину, рельеф поверхности и проводимость, а также расстояние от зонда до поверхности слоя. Такая реализация позволяет исключить ошибочную интерпретацию электрических откликов системы, а при решении некоторых практических задач является единственно возможной.

5. В зависимости от проводимости исследуемого материала используются различные модификации электроемкостных систем. При исследовании высокоомных диэлектриков и полупроводников поле возбуждается кроме поверхностного распределения заряда с помощью электродов с действующими на них гармоническими напряжениями радиочастоты. В случае низкоомных материалов релаксация заряда происходит быстро и, поэтому, используется модификация, в которой применяется стационарный ток, создающий соответствующее распределение потенциала вдоль слоя с особенностями в областях расположения неоднородностей.

### Список литературы

1. Матис И. Г. Электроемкостные преобразователи для неразрушающего контроля. Рига: Зинатне, 1982. 302 с.
2. Митсеева И. А., Пронин В. П., Шехтман Л. А. // ЖТФ. 1977. Т. 47. № 17. С. 1389—1396.
3. Арсентьев Ю. Д., Грищенко В. Л., Пронин В. П. и др. // Дефектоскопия. 1981. № 15. С. 79—84.
4. Пронин В. П., Шевченко В. И. // Дефектоскопия. 1988. № 12. С. 117—123.
5. Пронин В. П. // ЖТФ. 1984. Т. 54. № 18. С. 1479—1487.
6. Пронин В. П. // ПТЭ. 1987. Т. 5. С. 184—186.
7. Розно А. Г., Громов В. В. // Письма в ЖТФ. 1979. Т. 5. В. II. С. 648—651.
8. Eisenmenger W., Haardt M. // Solid state communications. 1982. V. 41. № 12. P. 917—920.
9. Pronin V. P. // Journal of advanced materials. 1995. № 2. P. 162—170.
10. Смайт В. Электростатика и электродинамика. М.: ИЛ. 1954. 604 с.

# ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛИ В СИСТЕМАХ КОНТРОЛЯ И ДИАГНОСТИКИ АТОМНЫХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ

А. И. Трофимов, С. А. Виноградов, М. А. Трофимов,  
С. И. Минин, Г. В. Радченко

Важнейшими элементами систем контроля и диагностики ядерных реакторов являются измерительные преобразователи. Характерные условия работы измерительных преобразователей в ядерных энергетических установках — высокая температура и воздействие радиационных облучений. Это накладывает ограничения на применение многих измерительных преобразователей, успешно работающих в других отраслях промышленности. Основные преимущества пьезоэлектрических измерительных преобразователей: высокая чувствительность и жесткость, высокая надежность и необыкновенно большой диапазон конструктивных возможностей. Кроме того, пьезоэлектрические преобразователи имеют высокую радиационную стойкость.

Проведены исследования по изучению воздействия на пьезоэлектрические преобразователи реакторных излучений. Установлена возможность надежного использования пьезоэлектрических преобразователей на основе пьезокерамики ЦТС при флюенсе тепловых и быстрых нейтронов  $1.9 \cdot 10^{13}$  и  $1.2 \cdot 10^{13}$  нейтр./см<sup>2</sup> вплоть до достижения  $2.7 \cdot 10^{19}$  и  $1.62 \cdot 10^{18}$  нейтр./см<sup>2</sup> соответственно [3]. При проведении экспериментальных работ выявлено достаточно быстрое уменьшение эффективности преобразователя в начальный период облучения при флюенсе тепловых и быстрых нейтронов  $1.9 \cdot 10^{13}$  и  $1.2 \cdot 10^{12}$  нейтр./см<sup>2</sup>. Троекратное снижение эффективности наблюдается при флюенсе тепловых нейтронов  $(0.6—0.8) \cdot 10^{19}$  нейтр./см<sup>2</sup> (соответствующий флюенс быстрых нейтронов составляет  $(0.4—0.5) \cdot 10^{18}$  нейтр./см<sup>2</sup>, полученная плотность дозы  $\gamma$ -излучения  $(1.4—1.8) \cdot 10^{18}$  Гр). Эти результаты получены в России для пьезо-

керамики ЦТС и за рубежом для пьезокерамики аналогичного класса [7]. Полный выход пьезопреобразователей из строя наступает после 400 ч облучения, что соответствует флюенсу тепловых и быстрых нейтронов  $2.7 \cdot 10^{19}$  и  $1.62 \cdot 10^{18}$  нейтр./см<sup>2</sup>. Выход из строя сопровождается резким снижением электрического сопротивления пьезоэлектрического преобразователя. Под воздействием  $\gamma$ -излучения на пьезокерамику происходит снижение диэлектрической проницаемости и тангенса диэлектрических потерь при дозе облучения  $5 \cdot 10^9$  Р. Электрическое сопротивление после облучения уменьшается почти в 2 раза. Пьезомодуль после максимальной дозы облучения уменьшается в среднем на 5—10 % [7].

Таким образом, пьезоэлектрические материалы можно отнести к числу радиационноустойчивых материалов. Они могут применяться для контроля параметров в активной зоне реактора вплоть до достижения флюенса тепловых и быстрых нейтронов  $2.7 \cdot 10^{19}$  и  $1.62 \cdot 10^{18}$  нейтр./см<sup>2</sup> соответственно. На их основе авторами разработана серия измерительных систем для контроля и диагностики параметров ядерных реакторов, большинство из которых внедрено для атомной промышленности. Некоторые из них показаны ниже.

В ходе длительной эксплуатации ядерных реакторов под действием интенсивных нейтронных потоков и тепловых полей происходит деформация элементов конструкций, поэтому возникает необходимость в оперативном контроле геометрических параметров реакторов.

На рис. 1 приведены характерные профили искривления технологических каналов (ТК) реактора типа РВМК. Профиль представляет собой трехмерную кривую. Начало и конец кривой соответствуют точкам закрепления ТК [4, 5]. В геологии накоплен большой опыт измерения искривления буровых скважин.

Создано большое количество измерительных средств. Однако разработанные в геологии приборы нельзя применять для измерения искривлений ТК ядерных реакторов,

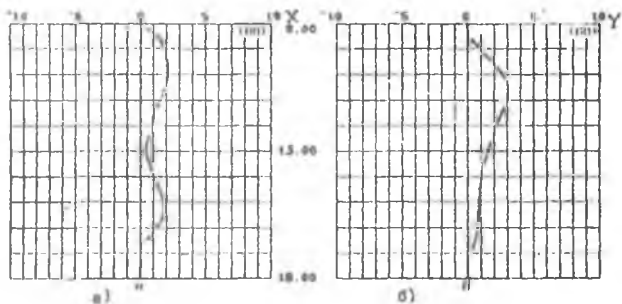


Рис. 1. Профили искривления технологических каналов.

т. к. они имеют малый диаметр и специфические условия работы. Один из способов измерения искривлений ТК ядерных реакторов был выполнен на жидкостном методе. В установившемся состоянии поверхность жидкости 2 занимает строго горизонтальное положение и образует с осью прибора (если прибор 1 занимает наклонное положение) угол отклонения прибора от вертикали. Разность измерения высоты столба жидкости фиксируется пьезоэлектрическими измерительными преобразователями 3, 4.

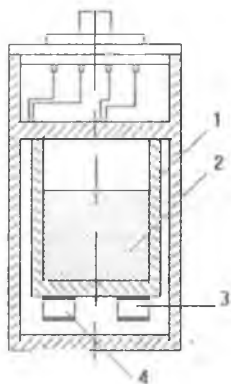


Рис. 2. Устройство прибора для измерения искривления ТК.

Электрический сигнал передается на вторичный измерительный прибор. Устройство прибора для измерения искривления ТК показано на рис. 2.

В технологических каналах ядерных реакторов проводится пе-



**Рис. 3.** Принципиальные конструктивные схемы диаметромеров с пьезоэлектрическими преобразователями

риодический контроль измерения диаметра как непосредственно технологического канала, так и графитовой колонны. Датчики измерения диаметра выполнены также на основе ультразвукового метода с пьезоэлектрическими измерительными преобразователями. На рис. 3 приведены принципиальные конструктивные схемы диаметромеров с пьезоэлектрическими преобразователями [5]. Диаметромер содержит корпус с обтекателем 1 (рис. 3, а), центрирующие устройства 3, 7, разнесенные по высоте корпуса 1 и выполненные в виде контактных опор 3 на упругой подвеске 2, пьезоизлучатели–приемники 6, размещенные в корпусе 1 плоскостью излучения к стенке трубы 4. Измерение осуществляется посредством ультразвуковой локации между пьезоэлементами и стенками трубы через жидкость 5.

Время распространения ультразвука от правого и левого пьезоизлучателей до стенок трубы и обратно, с поправкой на расстояние между пьезоизлучателями, соответствует

диаметру трубы. На рис. 3, б показана схема конструкции дальномера, в котором ультразвуковая волна отражается от обратной поверхности контактного щупа 8, размещенного на упругой ресоре 9. На рис 3, с показана схема конструкции датчика измерения диаметра ТК реакторов, с использованием упругих сильфонных камер 10. Датчик отличается высокой надежностью и точностью.

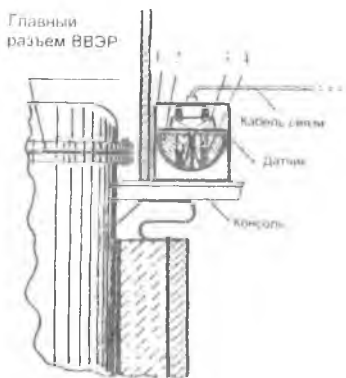


Рис. 4. Схема прибора для измерения

отклонения от горизонтали главного разъема реактора типа ВВЭР.

Для реакторов ВВЭР отклонения от горизонтали главного разъема разрабатываются стационарные устройства контроля негоризонтальности главного разъема на основе использования пьезокерамических материалов. На рис. 4 показана схема прибора для измерения отклонения от горизонтали главного разъема реактора типа ВВЭР. Прибор выполнен в виде сообщающихся сосудов 3 с гидротрансформатором 2 и пьезоэлементами 4. Корпус прибора установлен на консоли, жестко закрепленной на корпусе реактора. Сигнал от датчика поступает на пульт управления реактором. Таким образом, получена возможность постоянного оперативного контроля состояния корпуса реактора [1, 6].

Для получения оперативной достоверной информации о состоянии металла и сварных швов оборудования АЭС служат автоматизированные системы ультразвукового контроля. В качестве измерительных преобразователей в них служат также пьезоэлектрические преобразователи. Основным направлением повышения информативности и достоверности ультразвукового контроля в настоящее время является

создание систем контроля, обеспечивающих не только получение информации о наличии (отсутствии) внутренних дефектов об их виде, размерах, координатах залегания, но и регистрацию этой информации в виде документа с одновременной выдачей заключения о качестве. Это позволяет решать следующие задачи:

- определение информативных параметров сигналов;
- прием и выделение полезных сигналов на фоне помех различного вида;
- селекция дефектов и определение их координат;
- выдача сообщения и документации по результатам контроля.

Из этого перечня задач видны многообразие и сложность функций системы контроля.

Разрабатывается также новый метод технической диагностики на основе магнитных явлений в пьезоэлектриках [8]. Между пьезоэлектрическим излучателем и контролируемой средой помещается пьезоэлемент. При распространении по пьезоэлементу упругих колебаний вокруг него создается электромагнитное поле, которое изменяется при изменении величины и формы амплитуды ультразвукового импульса. Проведенные расчеты и эксперименты показали, что отклик магнитного поля на величину отраженной волны ультразвукового импульса представляет собой информативный параметр и может быть использован при определении корреляционной связи с характеристикой прочности выбранного конструкционного материала.

Решение основных задач ультразвукового контроля - повышение информативности контроля и достоверности регистрации результатов контроля невозможно без использования цифровой обработки сигналов с помощью ЭВМ. На рис. 5 показана упрощенная структурная схема автоматизированной системы контроля с ЭВМ. Верхний уровень иерархии представляет ЭВМ, которая задает режим работы блокам, находящимся на нижнем уровне, в соответствии с основным алгоритмом контроля, определяемым объектом контроля. Кроме того, ЭВМ осуществляет обработку данных



**Рис. 5.** Упрощенная структурная схема автоматизированной системы контроля с ЭВМ.

контроля с определением параметров дефектов, визуализацию процесса контроля в виде условной развертки трубы, накопление и долговременное хранение данных контроля, восстановление результатов контроля по архивным данным, а также тестирование отдельных узлов системы. Эффективное обнаружение импульсных сигналов в условиях высокой интенсивности выбросов помех осуществляется методами, основанными на различии статистических свойств огибающих напряжения помех и суммарного напряжения сигнала и помех. Статистическая обработка в общем виде предусматривает выявление дефекта по результату суммирования (накопления) сигналов при ограниченном числе посылок зондирующих импульсов. Высокой эффективностью при выделении сигнала на фоне помех обладает метод совпадений. В этом случае для фиксации дефекта, наряду с

требованием непрерывности следования сигналов, необходима также их синхронность. Метод совпадения используется для снижения влияния помех, слившихся с сигналом, на точность фиксации момента его прихода. Результат измерения времени распространения колебаний выводится на цифровое табло только в том случае, если в двух последующих посылках интервал между началами сигнала соответствовал интервалу между зондирующими импульсами. Оценка интервалов и их совпадение производится с помощью цифровых элементов. Точность сопоставления 0.5 мкс.

Статистическая обработка информации влияет на технические характеристики системы. Количество анализируемых посылок определяет минимальную длительность контроля.

Таким образом, на основе пьезоэлектрических преобразователей создан целый комплекс измерительных систем для контроля и диагностики параметров ядерных реакторов, большинство из которых внедрено на атомных электростанциях.

### *Список литературы*

1. Трофимов А. И. Применение пьезоэлектрических материалов в атомной технике // Международная научно-практическая конференция "Пьезоэлектрические приводы и датчики". Обнинск, 1993 г.
2. Трофимов А. И. Контроль и диагностика ЯЭУ // Сборник научных трудов кафедры АКид, ОИАТЭ. Обнинск, 1993.
3. Трофимов А. И. Пьезоэлектрические измерительные преобразователи в атомной технике. М.: Энергоатомиздат, 1983.
4. Трофимов А. И. Техника измерения искривлений технологических каналов ядерных реакторов. М.: Энергоатомиздат, 1961.
5. Трофимов А. И., Виноградов С. А. Техника измерения искривления и диаметра технологических каналов ядерных реакторов. Обнинск, 1994 г.
6. Трофимов А. И. Приборы контроля ядерных реакторов. ОИАТЭ. Обнинск, 1991.
7. Поздняков Н. Н., Журавлева Н. С. Влияние внешних воздействий на микроструктуру и свойства пьезокерамики. Ростовский университет. 1985.
8. Трофимов А. И., Кашаев Ю. Г. Новый метод технической диагностики на основе магнитных явлений в пьезоэлектриках. Сборник научных трудов кафедры АКид, ОИАТЭ. Обнинск, 1993.

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

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

Прогресс, достигнутый за последние годы в области выращивания крупных монокристаллов алмаза с заданными свойствами, открывает новые перспективы для применения данного материала в высокотехнологических областях науки и техники.

Значительных успехов в выращивании кристаллов методом температурного градиента добились исследовательские группы Де Бирс, Сумитомо и Дженерал Электрик, использующие аппараты типа “Belt”, которые оснащены мощным прессовым оборудованием (усилие пресса ~ 300 МН, масса более 200 т).

В Сибирском отделении РАН разработана серия беспрессовых установок высокого давления “разрезная сфера” (БАРС). В основе конструкции аппаратов лежат известные разработки сферического многопуансонного блока и беспрессового легко раскрывающегося гидростата. Принципиальная конструкция сферического многопуансонного аппарата со всесторонним гидравлическим приводом была предложена Б. Платеном [1]. Сферический блок состоит из шести пирамидальных секторов-пуансонов с усеченными вершинами и кубической рабочей камерой в центре. Блок, покрытый герметичной оболочкой, помещается в сосуд высокого гидростатического давления, под действием которого пуансоны перемещаются к центру, сжимая рабочее тело. Главным достоинством этой конструкции является равномерное трехосное сжатие с помощью идентичных по форме, равнопрочных пуансонов.

Не менее важными являются разработки Н. Каваи двухступенчатых конструкций многопуансонного блока [2]. В них количество пуансонов внешней ступени равно числу

граней правильных многогранников, вписанных в сферу, а количество пуансонов внутренней ступени равно числу вершин полости, образованной усеченными пуансонами внешней ступени. Такие конструкции обеспечивают автоматическое центрирование и синхронность перемещения пуансонов к центру, а также боковую поддержку основания внутренних пуансонов. Последняя крайне необходима для пуансонов из таких хрупких материалов, как твердые сплавы на основе карбида вольфрама. Н. Каваи предложил пять основных типов двухступенчатых конструкций: 4/4-тетраэдр, 6/8-октаэдр, 8/6-куб, 12/20-икосаэдр, 20/12-додекаэдр, где в числителе — количество пуансонов во внешней ступени ( $n_e$ ), в знаменателе — количество пуансонов внутренней ступени ( $n_i$ ), а через дефис — форма рабочей камеры.

С целью обоснования выбора оптимальной конструкции двухступенчатого многопуансонного блока проведен теоретический анализ эффективности этих конструкций [3, 4]. Сравнение проводили по величине коэффициентов эффективности усилия, передаваемого пуансонами в направлении к центру сферы, а также по величине полезного объема рабочей камеры.

Усилие, создаваемое внешней ступенью ( $F_e$ ), пропорционально сумме площадей проекции основания пуансонов:

$$F_e = k_e 4\pi R^2 P,$$

где  $k_e$  — коэффициент эффективности внешней ступени,  $R$  — радиус сферы,  $P$  — внешнее гидростатическое давление. Усилие, создаваемое внутренней ступенью ( $F_i$ ), пропорционально сумме площадей проекции основания внутренних пуансонов:

$$F_i = k_i F_e,$$

где  $k_i$  — коэффициент эффективности внутренней ступени. Усилие, создаваемое двухступенчатой конструкцией ( $F_{ei}$ ) равно:

$$F_{ei} = k_{ei} 4\pi R^2 P,$$

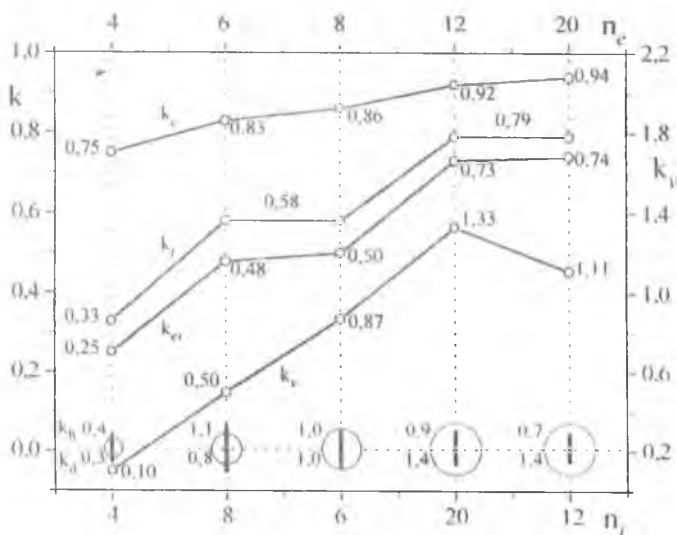


Рис. Зависимость эффективности “разрезной сферы” от числа пуансонов внешней ( $n_e$ ) и внутренней ( $n_i$ ) ступеней.

$k$  — коэффициенты эффективности по усилию:  $k_e$  — внешней ступени,  $k_i$  — внутренней ступени,  $k_{ei}$  — двухступенчатого блока.  $k_u$  — коэффициенты эффективности по полезному объему,  $k_h$  и  $k_d$  — по высоте и диаметру последнего.

где  $k_{ei} = k_e k_i$  — коэффициент эффективности двухступенчатой конструкции.

Все эти коэффициенты определяются из простых геометрических соотношений элементов соответствующих многогранников и секторов сферы. Из расчетов, представленных на рисунке, следует, что эффективность внешней ступени возрастает от 75 до 94 % с увеличением числа пуансонов от 4 до 20. Эффективность внутренней ступени намного ниже: от 33 до 79 %, соответственно. А общая эффективность двухступенчатой конструкции падает до 25 % в блоках типа 4/4 с тетраэдрическим рабочим объемом, но

достигает 73—74 % в блоках типа 12/20 и 20/12 с рабочим объемом в форме икосаэдра и додекаэдра, соответственно.

Главным критерием общей эффективности многопуансонного блока является величина полезного объема ( $V_u$ ), в котором создается необходимые для роста Р, Т-параметры. Поскольку трубчатый нагреватель является наиболее технологичным, следует принять, что полезный объем ограничен цилиндром, оптимально вписанным в многогранник рабочего объема ( $V_0$ ):

$$V_u = t_u V_0 = t_u t_v a_0^3 = t_u t_v (S_0 / t_s)^{3/2},$$

где  $S_0$  — поверхность многогранника рабочего объема,  $t_u$ ,  $t_v$ ,  $t_s$  — коэффициенты пропорциональности  $V_u$ ,  $V_0$ ,  $S_0$  ребру  $a_0$  этого многогранника. При заданном давлении в рабочем объеме ( $P_0$ ):

$$S_0 = F_0 / P_0 = k_0 F_{ei} / P_0,$$

где  $F_0$  — усилие, прилагаемое непосредственно к рабочему телу, которое составляет лишь часть усилия, создаваемого двухступенчатой конструкцией, поскольку оно расходуется также на взаимную боковую поддержку внутренних пуансонов в области, прилегающей к рабочим граням. Теоретически оценить величину коэффициента  $k_0$  трудно, но в первом приближении можно принять, что он является постоянным для разных типов двухступенчатых конструкций. Тогда

$$S_0 = k_0 k_{ei} 4\pi R^2 P / P_0,$$

$$V_u = t_u t_v (k_0 k_{ei} / t_s)^{3/2} (4\pi R^2 P / P_0)^{3/2} = \\ = 44.55 t_u t_v (k_{ei} / t_s)^{3/2} R^3 (k_0 P / P_0),$$

$$V_u = k_u R^3 (k_0 P / P_0),$$

где  $k_u$  — коэффициент эффективности двухступенчатых конструкций по полезному объему.

Из результатов расчета  $k_u$ , представленных на рисунке, следует, что многопуансонный блок типа 4/4 имеет самую низкую эффективность  $k_u = 0.10$ . Наиболее эффективными

являются блоки типа 12/20 и 20/12 с  $k_u = 1.33$  и 1.11, соответственно.

Однако на выбор оптимальной конструкции многопуансонного блока существенное влияние оказывают и многие другие факторы, определяющие прочность пуансонов (массивная поддержка, устойчивость), степень сложности технологии и трудоемкости изготовления пуансонов (прессформы, количество обрабатываемых плоскостей), а также технологичность изготовления и монтажа рабочего тела и деформируемых уплотнений. Высокая стоимость изготовления твердосплавных пуансонов для конструкций типа 12/20 и 20/12 делает их эксплуатацию нерентабельной. Поэтому конструкции с рабочим объемом в форме додекаэдра и икосаэдра не используются, несмотря на значительное превосходство в эффективности. Тип 8/6 имеет почти на 75 % больший полезный объем, чем тип 6/8.

Таким образом, можно заключить, что оптимальной конструкцией сферического двухступенчатого многопуансонного блока является тип 8/6 с кубической формой рабочей камеры.

Прототипом конструкции гидростата, не требующего применения тяжелого прессового оборудования, послужил гидростат, рекламированный в 60-х годах фирмой Бародженикс. Он состоит из разъемного в горизонтальной плоскости сферического корпуса и разъемной в диаметральной плоскости муфты. Имелся и пример размещения сферического многопуансонного блока в подобном корпусе, скрепленном байонетным замком [5].

В Институте геологии и геофизики и СКТБ монокристаллов СО АН СССР были проведены работы по конструированию технологичного в изготовлении и простого в эксплуатации аппарата. Были разработаны и испытаны несколько вариантов опытных образцов аппаратов с осевым усилием до 500, 1500 и 2000 тс. [3, 4]. В качестве наиболее перспективного образца можно рекомендовать установку БАРС-300 [6, 7, 8], достаточно апробированную в процессе

освоения современных технологий выращивания монокристаллов алмаза массой до нескольких карат [9, 10].

В состав установки БАРС-300 входят: аппарат высокого давления, смонтированный на специальном основании с механизмом раскрытия-закрытия, насосная станция с пультом управления гидросистемой и блок контроля давления и автоматического регулирования температуры в рабочей камере. Основные технические характеристики установки следующие:

Номинальное осевое усилие .....	2000 тс
Давление масла .....	2 кбар
Диаметр многопуансонного блока.....	300 мм
Количество пуансонов (внешних/внутренних) ..	8/6 шт
Масса твердого сплава .....	4.2 кг
Рабочий объем в режимах роста алмаза .....	10—15 см <sup>3</sup>
Габариты аппарата с насосной станцией.....	2.2×1.0×1.2 м
Общая масса .....	2.8 т

Основное внимание сосредоточим на тех особенностях конструкции, которые позволяют существенно упростить технологию эксплуатации и значительно сократить производительные потери времени при перезарядке установки.

Аппарат высокого давления представляет собой сферический многопуансонный блок, помещенный в разъемный в горизонтальной плоскости корпус с упорными фланцами, скрепляемыми двумя раздвижными полумуфтами скобового типа.

Многопуансонный блок диаметром около 300 мм состоит из восьми внешних стальных пуансонов и шести внутренних твердосплавных пуансонов с ребром рабочей грани около 25 мм и ребром основания 45 мм.

Нижний полукорпус закреплен на столе основания, а верхний полукорпус связан с нижним посредством горизонтального шарнира. Каждый полукорпус имеет автономную полость для масла, ограниченную внутренней сферической поверхностью корпуса и полусферическим резиновым чехлом, герметически закрепленным к его торцу [11] и уплотненным в плоскости разъема полукорпусов металлическим

кольцом [12]. Поэтому в закрытом состоянии “разрезная сфера” полностью покрыта резиновым чехлом, а при раскрытии аппарата имеется свободный доступ к многопуансонному блоку.

Коаксиальный силовой электроввод с внутренним водяным охлаждением, расположенный в центральной части нижнего полукорпуса [13], позволяет избавиться от дополнительного силового электроввода и шины на верхнем полукорпусе. Система каналов для перепуска масла из полости нижнего полукорпуса через соединительный шарнир в полость верхнего полукорпуса [14] исключает необходимость подсоединения к последнему дополнительного капилляра высокого давления. Все основные подводы (электротокка, масла, воды) расположены в нижнем неподвижном полукорпусе, что обеспечивает практически полную безопасность и простоту эксплуатации аппарата.

Характерными особенностями конструкции муфты являются тщательно рассчитанные и выполненные галтели и внутренний фигурный прилив, который почти в полтора раза увеличивает толщину стенки в средней части муфты, значительно уменьшая изгибающие моменты и упругие деформации в последней. Внутренний прилив вполне вписывается в ответные скосы фланцев без особого ущерба для их прочности.

Наконец, следует отметить систему автоматического раскрытия-закрытия аппарата. Раздвижение полумуфт до освобождения фланцев полукорпусов производится с помощью небольшого гидравлического цилиндра, закрепленного на столе основания. На конце поршня цилиндра имеется шестерня, связывающая неподвижную нижнюю рейку на столе основания с верхней рейкой, закрепленной на середине нижнего торца ведущей полумуфты. Применение “бегущей” шестерни с передаточным числом 2:1 дает возможность вдвое сократить необходимый ход поршня гидравлического цилиндра. Перемещение другой, ведомой полумуфты осуществляется с помощью двух пар реек по бокам на нижних торцах полумуфт. Рейки связаны шестернями, оси

которых закреплены на столе основания. Раскрытие аппарата путем поворота верхнего полукорпуса вокруг оси шарнира производится с помощью второго такого же гидроцилиндра, закрепленного на середине верхнего торца ведущей полумуфты, а конец поршня связан с верхним полукорпусом. Соответствующие режимы работы гидроцилиндров (до 65 атм) и насоса высокого давления (до 2000 атм), обеспечивающих раскрытие и закрытие аппарата, а также подъем и снятие гидростатического давления, действующего на многопуансонный блок, задаются на пульте управления гидросистемой установки.

Многопуансонные аппараты уступают аппаратам "Бэлт" по величине сжимаемого объема, но и имеют ряд несомненных преимуществ. Эксплуатация многопуансонного аппарата не требует тяжелого прессового оборудования. Пуансоны работают в режиме сжатия. Нагрузка рабочей ячейки осуществляется по трем направлениям, что минимизирует ее деформацию. Конструкция позволяет легко изменять геометрию и ориентацию ячейки в пространстве, а также выращивать кристаллы алмаза в широком интервале  $P$ ,  $T$ -параметров. Длительность экспериментов в сотни часов обеспечивается эффективной системой охлаждения многопуансонного блока.

Опытные установки БАРС, прошедшие 7-летний цикл эксплуатации, позволили решить проблему роста крупных высококачественных монокристаллов синтетического алмаза на оригинальной отечественной технике высоких давлений.

### **Список литературы**

1. Платен Б. // В кн.: Современная техника сверхвысоких давлений. М.: Мир. 1964. С. 191—216.
2. Kawai N., Endo S. // *Rew. Sci. Instrum.* 1970. V. 41. № 8. P. 1178—1181.
3. Малиновский И. Ю., Рат Э. Н. // В кн.: Экспериментальные исследования по миннералогии. 1975. Новосибирск. С. 139—143.
4. Малиновский И. Ю., Годовиков А. А., Рат Э. Н. // В кн.: Экспериментальная петрология высоких давлений. Новосибирск, 1981. С. 4—31.
5. Бобровнический Г. С., Максимов Л. Ю. Приборы и техника эксперимента 1971. № 2 С. 220—223.

6. Малиновский И. Ю., Ран Э. Н., Годовиков А. А. Устройство высокого давления. Авт. св. СССР. 1980. № 782213.
7. Malinovsky I. Yu., Shunn Ya. I., Ran E. N. et al. Phase transformation at high pressures and temperatures: application of geophysical and petrological problems // Abstract Conf. 1989. Misasa, Japan. P. 12.
8. Малиновский И. Ю., Пальянов Ю. Н., Шурип Я. И. и др. // В сб.: Перспективы применения алмазов в электронике и электронной технике. М.: Энергоатомиздат, 1991. С. 35—36.
9. Пальянов Ю. Н., Малиновский И. Ю., Борздов Ю. М. и др. // ДАН СССР. 1990. Т. 315. № 5. С. 1221—1224.
10. Пальянов Ю. Н., Хохряков А. Ф., Борздов Ю. М. и др. // Геология и геофизика. 1997. Т. 38. № 5. С. 54—78.
11. Шурип Я. И., Ран Э. Н., Малиновский И. Ю. Сосуд высокого давления. Авт. св. СССР № 1635367. 1990.
12. Шурип Я. И., Ран Э. Н., Малиновский И. Ю. Затвор сосуда высокого давления. Авт. св. СССР № 1558126. 1989.
13. Шурип Я. И., Ран Э. Н., Малиновский И. Ю. Устройство высокого давления. Авт. св. СССР № 1630061. 1990.
14. Шурип Я. И., Ран Э. Н., Малиновский И. Ю. Сферический сосуд высокого давления. Авт. св. СССР № 1635368. 1990.

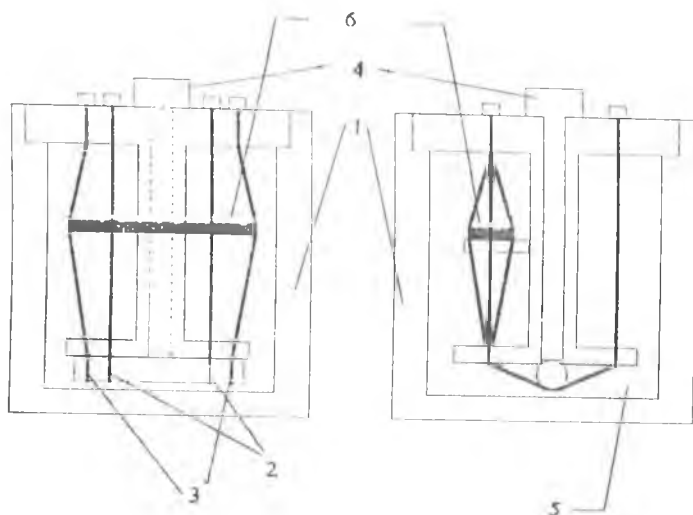
# ЯЧЕЙКА ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ МАТЕРИАЛА В ПРОЦЕССЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ И В АГРЕССИВНЫХ СРЕДАХ

С. Г. Ионов, О. К. Гулищ, А. И. Медовой, Л. А. Скипетрова

Применение стандартного четырехзондового метода измерения электросопротивления при изучении кинетики реакций, идущих с изменением размеров образца, невозможно из-за разрушения адгезионного слоя контактных электродов при расширении образца. Кроме того, при использовании стандартной методики для изучения кинетики процесса реакции необходимо удалить образец из сферы реакции, закрепить его в ячейке и произвести замер. При выемке образца из реактора может происходить его гидролиз, окисление, разложение, то есть необратимые изменения, что вносит существенную ошибку в получаемые результаты.

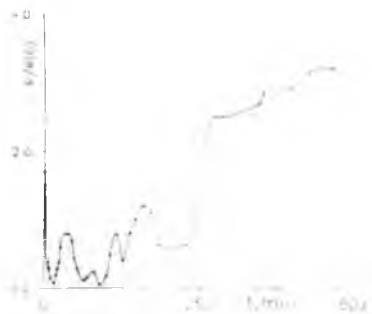
Для изучения изменения электропроводности графита в процессе внедрения серной кислоты в межслоевое пространство графита была сконструирована специальная ячейка (рис. 1).

Корпус ячейки 1 изготовлен из тефлона, контакты: токовые 2 и потенциальные 3 представляют из себя жгуты, свитые из тонкой платиновой проволоки с выводами 4 на крышке реактора, выполненной также из тефлона. Благодаря применению оригинального механизма натяжения платиновых контактов, образец б — пластинка из предварительно подготовленного графита жестко укреплялась, что обеспечивало хороший контакт в течение всего эксперимента и, в то же время, не препятствовало расширению графита в направлении тригональной оси в процессе реакции внедрения. Электропроводность измерялась четырехконтактным методом на постоянном токе. К двум токовым контактам подключался источник питания постоянного тока Б5-49. Для исключения термоэлектродвижущей силы, все



**Рис. 1.** Ячейка для исследования электропроводности СВГ с  $H_2SO_4$  в процессе внедрения.

1 — корпус ячейки, 2 — токовые контакты, 3 — потенциальные контакты, 4 — механизм натяжения, 5 — раствор окислителя, 6 — образец.



**Рис. 2.** Зависимость сопротивления графитовой пластинки в процессе внедрения серной кислоты от времени, полученная четырехконтактным методом.

измерения проводились при двух противоположных направлениях тока. Величина тока варьировалась от 1 до 30 мА. Сила тока измерялась цифровым прибором Ш4313 с точностью  $\sim 0.01\%$ . Напряжение измеряли цифровым прибором Ш300 также с точностью  $\sim 0.01\%$ .

На рис. 2 представлены результаты измерения электропроводности графита в процессе внедрения серной

кислоты. Из рисунка видно, что не прерывая хода реакции и не извлекая образец из реакционной смеси, можно контролировать процесс внедрения молекул  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в графит.

# СОХРАНЕНИЕ ЗАРЯДА ЛЕЙДЕНСКИМИ БАНКАМИ И ЭЛЕКТРЕТНЫЙ ЭФФЕКТ

В. Х. Козловский

При работе с лейденскими банками отмечалась их способность в течение длительного времени сохранять электрический заряд. Цитируем:

“Лейденские банки, представленные на рисунке (рис. 2), являются открытыми сосудами из обычного флинтгласа, которые в очень сухом состоянии я обнаружил изолирующими электричество с удивительным совершенством... Если к крышке добавлена трубка для предотвращения проникновения воздуха во внутренность сосуда, то изоляция может быть настолько совершенна, что потеря может быть не больше, чем один процент всего заряда в три или четыре дня.” [1].

Таким образом, время релаксации заряда в банке составляет около года, герметизация банки еще более повышает ее способность сохранения заряда.

“Некоторые стекла в холодном состоянии являются изумительно хорошими изоляторами. Сэр У. Томсон сохранял электрические заряды в герметически запаянных колбах в течение нескольких лет.” [2].

Такое время сохранения заряда не согласуется со временем релаксации, если исходить из опубликованных данных по проводимости и диэлектрической проницаемости стекла. Согласно данным [3], удельное сопротивление стекла заключено в пределах  $10^{11}$ — $10^{15}$  Ом·см, диэлектрическая проницаемость составляет 5—10, то есть при их максимальных значениях время диэлектрической релаксации составляет  $10^3$  с. Несколько большее значение удельного сопротивления приводится в [4] —  $10^{17}$  Ом·см без поправки на поляризацию материала в поле, которая приводит к значениям [3]. Таков же верхний предел удельного сопротивления согласно данным [5, 6]. Однако время релаксации  $10^5$  с все же

на два-три порядка меньше времени сохранения заряда лейденской банкой. Отметим, что величина  $10^{17}$  Ом·см не является пределом возможности измерений, так как для плавленого кварца находим величину  $5 \cdot 10^{18}$  Ом·см [3]. Поскольку лейденские банки под наименованием шаровых электретов возвращаются в практику технических и физических разработок [7, 8], то целесообразен анализ их способности сохранения заряда

Причина существенного расхождения времен сохранения и релаксации заряда может быть усмотрена в особенностях распространения внесенного заряда и некоторых диэлектриках. Кулоном было установлено, что по поверхности исследованных им диэлектриков заряд распространяется на конечное расстояние от заряженного тела. Это проявлялось в том, что если длина шелковых нитей, на которых подвешивалось заряженное тело, превышала длину распространения заряда, то рассеяние происходило только через атмосферу и не зависело от числа нитей. Такое поведение распространяющегося заряда было предположено обусловленным действием на заряды сил сухого трения, характеризующихся минимальным ненулевым усилием, приводящим заряды в движение [9]. Это минимальное усилие может быть связано с пробивной напряженностью прилегающей к диэлектрику газовой среды, значение которой может быть снижено сравнительно с пробивной напряженностью газа в объеме [10]. Таким же может быть механизм распространения заряда в диэлектрике при определенном виде молекулярной структуре [11]. Тогда внутри диэлектрика заряд будет распространяться на конечное расстояние от места его внесения, и, если размеры диэлектрика достаточно велики, то выхода заряда из диэлектрика не будет происходить.

Эти представления можно сформулировать математически как задачи о движении заряда вдоль оси цилиндра по его поверхности и в его объеме. Не меняя качественной стороны явления, можно рассмотреть движение заряда по плоскости вместо движения по поверхности нити. Предпри-

ный Кулоном расчет движения по математической прямой привел к расходящимся интегралам и подвергся критике со стороны издателя трудов Кулона. Однако результат — квадратичная зависимость длины распространения от величины заряда — корректен.

### Распространение заряда по плоскости диэлектрика согласно пробивному механизму

Рассмотрим распространение свободного заряда по плоской поверхности диэлектрика, на которую нанесен свободный заряд. Размер области поверхности диэлектрика принимается более значительным области, занимаемой зарядом, тогда величина и форма области поверхности не будут иметь значения. Используем условие равновесия заряда на плоскости, аналогичное сформулированному Кулоном для равновесия на прямой линии: тангенциальная компонента напряженности во всех точках перемещения заряда равна напряженности поверхностного пробоя. Начальный заряд полагаем сосредоточенным с постоянной поверхностной плотностью  $\sigma_0$  на узкой прямоугольной полосе ширины  $L$  (рис. 1). На краях полосы в точках обрыва плотности напряженность бесконечно велика (см. ниже), здесь возникают пробои. По установлении равновесия профиль плотности спадающий на краях полосы и принимается линейным по координате, так что график распределения заряда трапецидальный (рис. 2). Ось  $x$  проведена в плоскости диэлектрика перпендикулярно длинной стороне заряженного прямоугольника, а начало совмещено с одной из вершин трапеции. Ширина области спадающей плотности обозначается  $l$ , так что от исходного положения заряд перемещается на  $l/2$ . Ширина полосы непереместившегося заряда обозначается  $a$ , диэлектри-

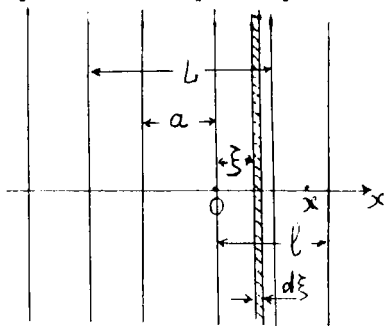


Рис. 1. Нанесенный заряд на поверхности диэлектрика.

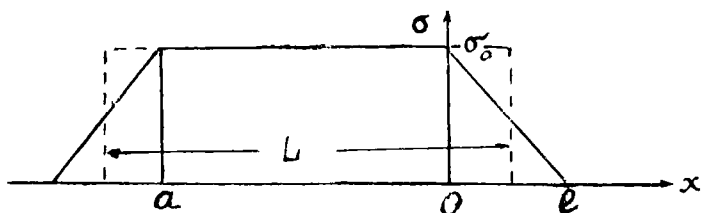


Рис. 2. Распределение заряда по ширине полосы.

ческая проницаемость  $\epsilon$ . Математическое выражение изменения плотности заряда с расстоянием есть

$$\sigma = \sigma_0 \left(1 - \frac{x}{l}\right), \quad (1)$$

обоснование которому представляется расчетом напряженности. Для определения напряженности в точке  $x$  участка спадающей плотности разлагаем полосу на узкие полоски ширины  $d\xi$  (на рис. 1 такая полоска, отстоящая от начала на  $\xi$ , заштрихована), которые можно рассматривать как прямые линии, и суммируем (интегрируем) поля всех прямых на заряженной полосе, пренебрегая полем противоположного участка спадающей плотности. При этом полоска, проходящая через рассматриваемую точку  $x$ , исключается (интеграл в смысле главного значения) — если бы эта точка находилась над плоскостью, то находящаяся под ней полоска не вносила бы вклада в касательную составляющую поля. Если учесть отраженный в диэлектрике заряд, который при расположении исходного заряда плоскости совмещается с ним, то исходная плотность должна быть уменьшена в  $(\epsilon + 1) / 2$  раз [12]. Таким образом, действующее вдоль плоскости поле представляется выражением

$$E = \frac{\sigma_0}{\pi\epsilon_0(\epsilon + 1)} \int_{-a}^0 \frac{d\xi}{x - \xi} + \frac{\sigma_0}{\pi\epsilon_0(\epsilon + 1)} \lim_{\delta \rightarrow 0} \left[ \frac{1}{l} \int_0^{x-\delta} \frac{l-x}{x-\xi} d\xi - \frac{1}{l} \int_{x+\delta}^l \frac{l-x}{\xi-x} d\xi \right]. \quad (2)$$

Расчет приводит к результату

$$E = \frac{\sigma_0}{\pi \epsilon_a (\epsilon + 1)} \left[ \ln \frac{x+a}{x} + \frac{l-x}{l} \ln \frac{x}{l-x} + 1 \right]. \quad (3)$$

Для  $x \ll a$  (3) переходит в

$$E = \frac{\sigma_0}{\pi \epsilon_a (\epsilon + 1)} \left[ \ln \frac{la}{x} + \ln \frac{1}{1 - \frac{x}{l}} - \frac{x}{l} \ln \frac{\frac{x}{l}}{1 - \frac{x}{l}} \right]. \quad (4)$$

В крайних точках перемещения заряда  $x=0$  и  $x=l$  напряженность имеет значение

$$E(0) = E(l) = \frac{\sigma_0}{\pi \epsilon_a (\epsilon + 1)} \ln \frac{la}{l} \quad (5)$$

В средней точке величина под логарифмом удваивается, но поле от этого меняется незначительно и сохраняет приблизительное постоянство в интервале  $0-l$ , чем оправдывается выбор зависимости плотности от координаты. Если плотность испытывает обрыв, то есть  $l=0$ , то напряженность в месте обрыва бесконечна, при  $l>0$  имеет конечную величину и при некотором значении  $l$  не превышает пробивной напряженности. Это значение можно определить из условия

$$\frac{\sigma_0}{\pi \epsilon_a (\epsilon + 1)} \ln \frac{2la}{l} = E_{\text{пр}} \quad (6)$$

Выражая  $\sigma_0$  через общую величину заряда на единицу длины в поперечном направлении

$$\sigma_0 = \frac{Q}{L}, \quad (7)$$

находим

$$\frac{l}{2la} = \exp \left[ - \frac{\pi \epsilon_a (\epsilon + 1) L E_{\text{пр}}}{Q} \right], \quad (8)$$

причем при  $l \ll L$  в левой части равенства с достаточной точностью можно заменить  $a$  на  $L$ . Правая часть как функ-

ции заряда возрастает, проходит через точку перегиба и приближается к горизонтальной асимптоте, но до точки перегиба ее конфигурация близка к параболической. Если потребовать, чтобы парабола проходила через точку перегиба, то (8) аппроксимируется выражением

$$\frac{l}{L} = -0.3 \left[ \frac{Q}{\epsilon_s(\epsilon + 1)LE_{np}} \right]. \quad (9)$$

Это выражение будет действительно до точки перегиба для значений

$$Q < \frac{\pi}{2} \epsilon_s(\epsilon + 1)LE_{np}, \quad (10)$$

когда также и перемещение заряда невелико.

Таким образом, квадратичный закон зависимости длины растекания от величины заряда действителен и для рассмотренной модели.

Можно отметить, что

$$\frac{Q}{\epsilon_s(\epsilon + 1)L}$$

представляет собой созданную нанесенным зарядом напряженность над плоскостью, так что длина растекания заряда до поверхности диэлектрика, согласно пробивному механизму, определяется отношением напряженности над плоскостью к напряженности поверхностного пробоя.

### **Распространение заряда в объеме диэлектрика согласно пробивному механизму**

Для движения заряда в объеме диэлектрика посредством пробивного механизма условия менее благоприятны, чем для движения по поверхности, так как в точках обрыва плотности заряда напряженность остается конечной, так что пробоев может не происходить, поэтому в работах Кулона с достаточным основанием движение в объеме диэлектрической нити не принималось во внимание. Оценим величину области локализации заряда в объеме цилиндра радиуса  $r$  однородно заряженного с объемной плотностью  $\rho$ ,

локализованной на длине  $\lambda$ . Ось цилиндра принимаем за ось абсцисс, начало помещаем на плоскости, разграничивающей заряженную часть и незаряженную. Поле в начале координат от диска толщины  $d\xi$ , абсцисса которого есть  $\xi < 0$ , представляется выражением [13]

$$dE = \frac{\rho d\xi}{2\epsilon_0\epsilon} \left( 1 + \frac{\xi}{\sqrt{\xi^2 + r^2}} \right), \quad (11)$$

а напряженность, создаваемая всей заряженной частью, есть

$$E = \frac{\rho}{2\epsilon_0\epsilon} \int_{-\lambda}^0 \left( 1 + \frac{\xi}{\sqrt{\xi^2 + r^2}} \right) d\xi = \frac{\rho}{2\epsilon_0\epsilon} (\lambda + r + \sqrt{\lambda^2 + r^2}). \quad (12)$$

При условии  $r \ll \lambda$  напряженность представится как

$$E = \frac{\rho r}{2\epsilon_0\epsilon}. \quad (13)$$

Плотность  $\rho$  выражается через полный заряд

$$\rho = \frac{Q}{\pi r^2 \lambda} \quad (14)$$

и при достижении покоя  $E = E_{np}$ , тогда

$$\lambda = \frac{Q}{2\pi\epsilon_0\epsilon r E_{np}}. \quad (15)$$

Примем  $Q = 10^{-11}$  Кл (заряд проводящего шарика радиуса 1 см при напряжении 10 В является максимальным проникающим в нить зарядом в опытах Кулона),  $E_{np} = 10^6$  В/м,  $\epsilon = 10$ ,  $2r = 10^{-4}$  м, тогда  $\lambda = 3 \cdot 10^{-4}$  м = 0.3 мм.

Если объемный заряд сосредоточен в шаре радиуса  $R$ , то условие, что напряженность на границе шара равна пробивной напряженности, приводит к значению радиуса шара

$$R = \sqrt{\frac{Q}{4\pi\epsilon_0\epsilon E_{np}}}$$

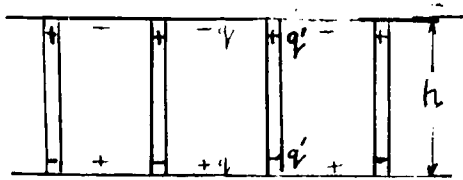
При тех же численных значениях исходных величин получается  $R = 0.1$  мм.

Таким образом, объемный заряд может быть локализован в достаточно малом объеме и практически не распространяется посредством пробивного механизма. Уменьшение со временем заряда лейденской банки обусловлено его движением по ее поверхности, а если отверстие банки снабжено трубкой достаточной для достижения равновесия заряда величины, то рассеяние происходит только вследствие контакта заряда с атмосферой.

### Электретный эффект

Можно отметить, что электреты, получающиеся из расплавленного карнаубского воска со смолой в коронном разряде с острия [14], также являются разновидностью лейденской банки, где роль стенок играет затвердевший воск. Электреты, полученные применением плоских электродов [15], также являются особого рода лейденскими банками — биполярными. Время сохранения заряда электретами также составляет несколько лет, и можно предположить общность механизмов сохранения заряда в этих объектах. Представление о закреплении внесенных зарядов на глубоких уровнях [6] означает неспособность зарядов покинуть их самостоятельно. Чтобы закрепленный заряд пришел в движение, необходимо приложение определенной силы, тогда уход иона с места закрепления будет являться локальным пробоем [7]. Для описания движения такого заряда могут быть использованы представления Кулона о движении заряда в диэлектрике. К собственным зарядам эти представления не относятся, но движение таковых может не приводить к полной централизации внесенного заряда [8].

Это может быть показано посредством расчета модели диэлектрика, проводимость которого является структурно упорядоченной, и движения зарядов, совершающегося по определенным путям, согласно представлениям [18, 19]. Такими приемом прямолинейные проводящие отрезки, соединяющие противоположные поверхности диэлектричес-



**Рис. 3.**  
Структура с  
каналированной  
проводимостью.

кой пластины (рис. 3). Согласно расчету [20] дипольный момент цилиндра длины  $h$  в поле  $E$ , параллельном оси, приблизительно равен

$$p \approx \epsilon_s h^3 E. \quad (16)$$

Сосредоточенные вблизи концов заряды на основании (16) равны

$$q' = \epsilon_s h^2 E, \quad (17)$$

а их число на  $1 \text{ м}^2$  поверхности пластины обозначим  $n'$ . Там же расположены нанесенные заряды  $q$  в числе  $n$  на  $1 \text{ м}^2$  поверхности, тогда создаваемое всеми зарядами поле в диэлектрике определяется по формуле плоского конденсатора

$$\epsilon_s \epsilon E = nq - n'q' \quad (18)$$

На основании (16) и (18) напряженность представится соотношением

$$\epsilon_s \epsilon E = \frac{nq}{1 + \frac{n'h^2}{\epsilon}}. \quad (19)$$

Если толщина диэлектрика много больше расстояния между проводящими путями, то единицей в знаменателе можно пренебречь и пользоваться следующим выражением суммарной плотности заряда

$$\sigma = \epsilon_s \epsilon E = \frac{\epsilon nq}{n'h^2}. \quad (20)$$

Для весьма тонких образцов ( $1000 \text{ \AA}$ ) имеет место  $n' > n$ , так как величина  $n'$  определяется атомной структурой и

может приближаться к числу атомов на  $1 \text{ м}^2$  поверхности, такая плотность зарядов не создается внешним источником. Однако для более толстых образцов может оказаться  $n' < n$ , как следствие разрывов проводящих путей, а при некоторой промежуточной толщине эти числа примерно равны. Для численной оценки положим  $\epsilon = 10$ ,  $q = 10^{-19}$  Кл,  $h = 10^{-6}$  м,  $n' = n$ , тогда получается  $\sigma = 10^{-6}$  Кл/м<sup>2</sup>. Эта величина соответствует нижнему пределу заряда электрета.

Для оценки влияния толщины на число проводящих путей примем, что проводящий путь образован сочленением цельных отрезков децимикронной длины ( $h_0$ ), вероятность наличия контакта в месте сочленения обозначим  $w$ , тогда вероятность контакта при сочленении  $n_0$  отрезков есть  $w^{h/h_0 - 1}$ . Число проводящих путей на  $1 \text{ м}^2$  при  $h = h_0$  обозначим  $n'_0$ , тогда из (19) следует

$$\sigma = \frac{nq}{1 + \frac{1}{\epsilon} h^2 n'_0 w^{h/h_0 - 1}}. \quad (21)$$

Согласно этому результату плотность заряда с возрастанием толщины проходит через минимум и приближается к плотности нанесенного заряда, последнее соответствовало бы полностью непроводящему диэлектрику, что не реализуется — в местах разрывов путей возможны пробивные явления. Можно отметить, что при значительной длине проводящих путей заряд на концах будет значительным и не сможет удерживаться, тогда он будет вносить вклад в поверхностные токи, ухудшающие свойства электрета ([21] и ссылки в ней).

То, что проводимость может не приводить к нейтрализации внесенного заряда, отмечалось [22], однако ее роль полностью не исключается.

Результатом рассмотрения свойств лейденских банок может считаться некоторое разъяснение причин длительного сохранения внесенного заряда, а также гомозаряда электретов. Имеющее место в ряде случаев длительное со-

хранение гетерозаряда может быть обусловлено уходом собственных зарядов с проводящих путей, так что собственный заряд оказывается подобным внесенному и движется согласно механизму локальных пробоев [23].

### Список литературы

1. Thomson W. Reprint of papers on electrostatics and magnetism. L. Macmillan. 1872. P. 322.
2. Максвелл Д. К. Трактат об электричестве и магнетизме. Т. I. М.: Наука, 1989. С. 71.
3. Кобеко П. П. Физико-химические свойства диэлектриков. Л. ОНТИ. Госхимтехиздат. 1934. С. 342.
4. Вальтер А. Ф. /ред./ Физика диэлектриков. Л.-М. ГИТТЛ. 1952. С. 242.
5. Богородицкий Н. П., Пасынков В. В., Тареев Б. М. Электротехнические материалы. Энергия. Л. 1977. С. 188.
6. Ствелс Д. Диэлектрические свойства стекла. М.: ИЛ. 1961. С. 10.
7. Яровой Г. П. Разработка и исследование электретов специальных форм. Дисс... канд. техн. наук. Куйбышев, 1972.
8. Козловский В. Х. Возможность моделирования ионных кристаллических решеток шаровыми электретами // Известия высших учебных заведений. Физика. 1994. № 4. С. 27—30.
9. Vier Abhandlungen uber die Electricitat und den Magnetismus von Coulomb. Leipzig. Akad. Verlagsges. Dritte Abhandlung. 1921
10. Сканави Г. И. Физика диэлектриков (область сильных полей). М.: ГИМФЛ, 1958. Гл. VIII.
11. Флоренский П. А. Диэлектрики и их техническое применение. М.: Изд. РИО Главлэктро ВСНХ, 1924. С. 109.
12. Френкель Я. И. Электродинамика. Т. II. Л.-М. ОНТИ. 1935. С. 467.
13. Swann W. On certain matters pertaining to electrets // Journ. of the Franklin Inst. 1950. V. 250. P. 219—248.
14. Calker J., Linde L. Uber Feldmessungen an Electreten // ZS. f. Phys. V. 155. N. 4. P. 413—421. 1959.
15. Eguchi M. On permanent electret // Phil. Mag. V. 49. № 289. P. 178—192. 1925.
16. Губкин А. Н. Электреты. М.: Наука, 1978.
17. Сканави Г. И. Физика диэлектриков (Область сильных полей). М.: ГИФМЛ, 1958. Гл. XVI.
18. Гротгус Г. О разложении посредством гальванического электричества воды и растворенных в ней веществ. Петров В. В., Гротгус Т., Рейс Ф. Ф. и др. Избранные труды по электричеству. М.: ГИТТЛ, 1956.
19. Томсон Дж. Дж. Корпускулярная теория вещества. С.-Пб, 1910.
20. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Электродинамика сплошных сред. М.: ГИФМЛ, 1959. 3. Задача 9.
21. Козловский В. Х. Влияние поверхностных токов на время релаксации заряда электрета и его распределение по поверхности // Изв. вузов. Физика. 1989. № 6. С. 89—92.

22. *Swann W.* The case of charged density distribution versus semi-permanent polarisation as a base for electret behavior // Journ. Franklin Inst. 1953. V. 256. № 2. P. 167—175.
23. *Boer K. W., Kummel U.* Ein experimenteller Beitrag zum Problem des Feld-durchchlages an CdS-Einkristallen // Ann. Phys. 6F. 1955. B. 16 (451). H. 3—4. S. 181—191.

# ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ ВЗРЫВНОГО ХОЛОДНОГО КОМПАКТИРОВАНИЯ ПОРОШКООБРАЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ПРИЛОЖЕНИЕМ К ПОЛУЧЕНИЮ СВЕРХПРОВОДЯЩИХ КЕРАМИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ ИЗ ВТСП–ПОРОШКОВ

В. Г. Писаренко, А. И. Медовой, П. А. Сотников,  
П. П. Сафронов

В связи с актуальными задачами получения изделий из сверхпроводящей керамики, в принципе, известно несколько конкурирующих технологий [1]: взрывное уплотнение, холодное прессование, горячее прессование, прокатка, ковка при температуре спекания, динамическое уплотнение. В результате сравнительного анализа достоинств и недостатков этих технологий для целей изготовления из сверхпроводящего порошка керамических образцов нужной формы (сверхпроводящие экраны, кабели, цилиндры, параллелепипеды и др.) при максимальном сохранении сверхпроводящих свойств приходим к особой привлекательности холодного взрывного прессования, прежде всего, из-за отсутствия губительных для сверхпроводимости высоких температур и сравнительной краткости процесса изготовления конечного продукта [2—5].

Вместе с тем, метод взрывного прессования из-за высоких скоростей процесса приводит к большим трудностям при прямой регистрации параметров процесса. Это обстоятельство вместе со сложностью надежного теоретического моделирования процессов взрывного прессования нередко приводит к невысокой предсказуемости и повторяемости результатов взрывного прессования высокотемпературного сверхпроводящего (ВТСП) порошка и вообще повторяемости свойств получаемого образца после взрывного прессования исходных порошкообразных окислов металлов.

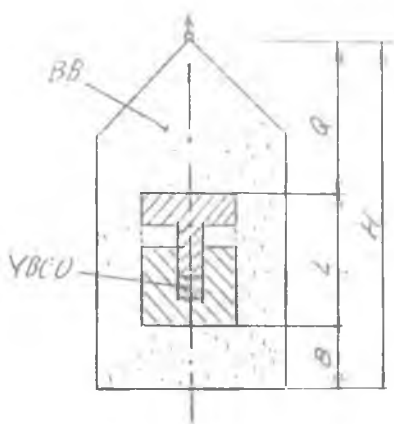


Рис. Схема эксперимента по взрывному компактированию ВТСП-порошка с образованием керамического аксиально симметричного образца.

Анализ литературы по теоретическому моделированию явлений взрывного холодного прессования порошкообразных материалов показывает, что необходимо построить самосогласованные модели быстротекающих процессов, включая развитие детонации во взрывчатом веществе, упруго-пластические процессы в сжимаемом порошке и взрывной ампуле, многократные отраженные волны сжатия-разрежения в рабочей зоне с учетом реальной геометрии последней.

В настоящем докладе приводится попытка построения подобной теоретической модели с последующей иллюстрацией ее применимости для случая моделирования и оптимизации процесса взрывного компактирования ВТСП-керамики из ВТСП-порошка (типа  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ) в металлической ампуле сохранения и сопоставления модели с многочисленными натурными экспериментами, выполненными авторами.

Рассмотрим в соответствии с рисунком схему аксиально симметричного эксперимента по взрывному прессованию порошка (мелкий пунктир) в металлической ампуле из двух секций типа "поршень в цилиндре" (крупный пунктир), помещенной снаружи во взрывчатое вещество (ВВ, отмечено точечной штриховкой). Параметрами варьирования являются высота  $L$  ампулы до взрыва, диаметр  $2R$  ампулы, общая высота  $H$  тела "цилиндр + конус" из взрывчатого вещества,

толщина слоя  $B$  взрывчатого вещества под ампулой, принимаем:  $H - L - B = Q > 0$ .

Моделируем в расчетах форму кривой давления одномерной детонационной волны вблизи фронта коротким импульсом с максимальным значением максимального давления, даваемого выражением:

$$P_{\max} = \frac{2\rho_0 V_d^2}{\gamma + 1}, \quad (1)$$

где  $\rho_0$  — плотность ВВ;  $V_d$  — скорость детонации;  $\gamma$  — показатель изэнтропы.

При расчете ударных волн, воздействующих на ампулу и порошок, выделим три последовательных этапа. Первый этап ( $0 < t < Q/V_d$ ) относится к периоду распространения плоской детонационной волны от детонатора ( $z = H$ ) до верхушки ампулы ( $z = L + B$ ). Далее, на втором этапе ( $(Q/V_d) < t < (Q+L)/V_d$ ) детонационная волна проходит вдоль ампулы с порошком (от плоскости  $z = L + B$  до нижнего основания ампулы,  $z = B$ ), вызывая упругопластическое обжатие ампулы, сложную квазиконическую волну разрежения-сжатия внутри ампулы, сжатие порошка внутри ампулы с переотражением и преломлением этой волны на стенках ампулы. Затем на третьем этапе ( $(Q + L)/V_d < t < H/V_d$ ) в ампуле возбуждается квазиконическая ударная волна, направленная на нижнее основание ампулы вверх и к оси ампулы и вызванная кольцевым источником в форме тонкого кольца, радиус которого уменьшается линейно от величины  $R$  до 0 за время  $R/V_d$ .

С учетом упругопластического деформирования материала ампулы и исходного порошка нами получена форма плоской ударной волны к началу второго этапа (когда детонационная волна достигла верхнего основания ампулы) в виде выражения для напряжения в зоне жесткой разгрузки (деформация  $\varepsilon = \text{const} = \varepsilon_0$ ):

$$\sigma(x, t) = -p(t) - \rho \varepsilon_0 z \cdot \left[ \begin{array}{c} t \\ 2 \int G(w) dw \\ 0 \end{array} \right]^{-1} \cdot f(t) \cdot \left[ \begin{array}{c} t \\ 2 \int G(w) dw \\ 0 \end{array} \right]^{1/2} - \\ - G(t) \cdot \left[ \begin{array}{c} t \\ 2 \int G(w) dw \\ 0 \end{array} \right]^{1/2} \quad (2)$$

где  $G(t) \equiv \int_0^t f(t') dt'$ ;  $f(t) = -p(t) (\rho \varepsilon_0)^{-1}$ , причем  $p(t)$  — профиль волны давления во времени в предположении, что  $p = 0$  при  $t < 0$ , а  $p(0) = p_{\max} = V_d^2 \cdot 2(\gamma + 1)^{-1} \rho_0$ .

На втором этапе форма ударной волны внутри ампулы получается в виде суперпозиции решений для моментов времени

$$t_k = Q/V_d + kL/(NV_d) \text{ для } k = 0, 1, 2, \dots, N; N > 1$$

для перемещений среды:

$$U_\alpha = \text{grad}_\alpha \int \delta(t - \frac{|\vec{x} - \vec{y}|}{V_a} - t_k) \cdot \delta(y_1 - (R^2 - y_2^2)^{1/2}) \cdot \frac{dy_1 dy_2}{|\vec{x} - \vec{y}|_{x_3=z_k}} \quad (3)$$

$$\alpha = 1, 2, 3,$$

где  $V_a$  — скорость ударных волн в материале ампулы;  $z = L + B - Lk/N$ ,  $\delta$  — дельта-функция Дирака.

Аналогичной формулой можно описать ударные волны на третьем этапе процесса. Анализ этих выражений и соотношений (1)—(3) показывает, что нагружение заданного элемента объема ампулы с порошком имеет сложный характер во времени, который обуславливается интерференцией нескольких ударных волн: плоской волны (возникшей на первом этапе), идущей вниз квазиконической волной (возникшей на втором этапе), идущей вверх квазиконической волной (возникшей на третьем этапе) и вызванными ими вторичными отраженными и преломленными на границах ампулы волнами. Согласно этому теоретическому анализу видно, что названные взаимно интерферирующие волны приводят к перемешиванию прессуемого порошка и

надо эти процессы подчинить требованию возникновения максимально плотной малопористой керамики, причем без остаточных макротрещин (последние нередко возникают в эксперименте вблизи оси, что отвечает теоретическим расчетам).

Иллюстрируя развитую выше теоретическую модель на примере взрывного прессования ВТСП-порошка (типа  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ), отметим, что эту модель надо применять для выбора технологически наилучшей схемы ударного сжатия, чтобы обеспечить получение однородной малопористой керамики и при этом сохранить для высокотемпературного сверхпроводящего материала основные сверхпроводящие свойства (температура перехода и узость температурного интервала перехода в сверхпроводящее состояние получаемого поликристаллического образца, величина критического тока и критического магнитного поля и др.). Применительно к взрывному компактированию по указанной на рисунке цилиндрической схеме в качестве ВВ был выбран аммонит, для материала ампулы выбрана конструкционная сталь Ст5 (сбалансирована ударная прочность и пластичность), а геометрические параметры варьировались в окрестности значений:  $H = 300$  мм;  $R = 100$  мм;  $0 < B \leq 40$  мм.

При стационарной детонации для ВВ типа аммонита максимальное давление на фронте  $p_{\max}$  вычисляется в режиме Чепмена-Жуге [6] по формуле (1) с показателем изэнтропии  $\gamma = 3$ , так что для скорости детонации аммонита в режиме Чепмена-Жуге  $V_d = 4.6$  км/с и плотности ВВ  $\rho_0 = 1$  г/см<sup>3</sup> получаем по формуле (1):  $p_{\max} \cong 10$  ГПа.

Критерием оптимизации выбирался принцип минимизации безразмерного функционала качества  $\Phi$  в виде квадратичной формы

$$\Phi + \sum_{j=1}^9 A_j (B_j - B_{j0})^2 \rightarrow \min, \quad (4)$$

где  $B_1$  — критическая температура  $T_c$  сверхпроводящего перехода,  $B_2$  — ширина перехода по температуре,  $B_3$  —

критток,  $V_4$  — плотность полученной керамики,  $V_5$ — $V_7$  — три параметра элементарной кристаллической решетки,  $V_8$  — объем изделия, занятый магистральными трещинами,  $V_9$  — производная по времени от критической температуры (т. е.  $dT_c/dt$ , которая характеризует деградацию сверхпроводящих свойств изделия в течение достаточно длительного времени, порядка года),  $V_{j0}$  — соответствующие “идеальные” значения названных параметров,  $A_j$  — весовой коэффициент, учитывающий важность  $j$ -го фактора и обеспечивающий безразмерность функционала  $\Phi$ .

Оптимизация функционала (4) для теоретического решения изложенной выше модели проводилась по окрестности указанных значений геометрических параметров взрывного эксперимента ( $H = 300$  мм;  $R = 100$  мм;  $0 < B \leq 40$  мм). Полученное при этом оптимальное теоретическое решение (оптимальная технология компактирования) сопоставлялось с результатами натуральных экспериментов по взрывному компактированию ВТСП-порошка (на примере иттриевой керамики  $YBa_2Cu_3O_{7-8}$ ) при использовании аммонита в качестве ВВ. Результаты сравнения оптимальной теоретической технологии компактирования с серией натуральных экспериментов во взрывной камере и с последующими измерениями физико-механических свойств полученной керамики показали удовлетворительное согласие данных теории и эксперимента.

Приведем некоторые основные характеристики полученных наилучших образцов ВТСП-керамики.

В результате анализа фрактограмм, полученных на растровом электронном микроскопе JSM-35C в отраженных электронных лучах от поверхности скола компактированного ВТСП-монолита на всех снимках (порядка 100 штук) с увеличением  $\times 1000$  и  $\times 4000$  не было обнаружено пор в керамике. Это свидетельствует о малопористости полученной керамики, плотность которой составила около 99 % теоретического значения. При этом обнаруживается наряду с крупнокристаллической фазой (с размером зерен 1—10 мкм), составляющей 98 % исходного порошка, присутствие

новой мелкокристаллической фазы (размер одиночных зерен 0.2—0.1 мкм и менее). Эта новая фаза плотно заполняет промежутки между зернами и их группами.

Анализ рентгенограмм показал следующие значения параметров элементарной кристаллической решетки  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , полученной взрывом керамики:  $a = 38.26 \pm 0.01$  нм;  $b = 38.87 \pm 0.01$  нм;  $c = 116.48 \pm 0.03$  нм, что при сравнении с аналогичными параметрами исходного порошка ( $a = 38.26 \pm 0.02$  нм;  $b = 38.80 \pm 0.02$  нм;  $c = 116.48 \pm 0.012$  нм) показывает, что наиболее изменился параметр  $c$  — он увеличился на 0.13 нм. Уширение пиков рентгенограммы составило 25—30 % от исходных значений. Оба эти факта могут быть объяснены возрастанием доли новой мелкокристаллической фазы и потерей определенного количества кислорода решеткой. При этом эксперименты показали, что последующим отжигом керамики в атмосфере кислорода происходит насыщение соединения кислородом и частичная рекристаллизация (укрупнение зерен), что сопровождается повышением критической температуры  $T_c$  до 90—92 К.

Все это свидетельствует, что полученные авторами образцы иттриевой керамики по большинству параметров относятся к наилучшим из известных изделий, полученных холодным взрывом [2—5].

### Список литературы

1. *Прюммер Р.* Обработка порошкообразных материалов взрывом. М.: Мир, 1990. 128 с.
2. *Murr L. E. et al.* // Journal of Superconductivity. 1988. V. 1. P. 3.
3. *Мержанов А. Г. и др.* Сверхпроводящий материал и способ его получения. Международная заявка 088 (0991); публикация 01.12. 1988.
4. *Худяков А. В. и др.* Изучение кристаллической структуры сверхпроводника  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  после ударного сжатия // Физика и химия твердого тела. Благовещенск. 1988. С. 39—40.
5. *Панова Т. И.* Ударно-волновое сжатие — метод получения высококачественной ВТСП-керамики // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. 1990. Т. 3. № 11. С. 2603—2608.
6. *Фикетт У.* Введение в теорию детонации. М.: Мир, 1989. 216 с.

# ВЫБОР КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ АНИЗОТРОПНЫХ ОБОЛОЧЕК ДИРИЖАБЛЯ ПО КРИТЕРИЮ УСТОЙЧИВОСТИ ФОРМЫ ПРИ АЭРОДИНАМИЧЕСКИХ ВИБРОНАГРУЗКАХ

В. Г. Писаренко, В. П. Кравченко, В. А. Красношапка,  
А. И. Медовой

В настоящее время экономические и экологические ограничения, с одной стороны, и прогресс в области материаловедения при выборе оптимальных схемных решений для летательных аппаратов, с другой, все чаще привлекают внимание конструкторов к разработке и применению аэростатических летательных аппаратов (АЛА) из новых сверхлегких материалов для различных практических задач. Одним из ключевых обстоятельств является здесь значительная дешевизна эксплуатации АЛА. Например, эксплуатация дирижаблей обходится в 17 раз дешевле, чем вертолетов при выполнении традиционных для вертолетов задач типа патрулирования, перевозки крупногабаритных грузов, разведки с воздуха [1, 2].

Так, в 80-х годах в США значительно активизировались исследования по заказу ВМС США возможных применений дирижаблей для дальнего обнаружения низколетящих целей. Проведение таких работ поручено Goodyear Aerospace, Boeing Military Airplane Co и другим фирмам. Одна из фирм США разрабатывает дирижабль двойного назначения объемом 70 тыс. м<sup>3</sup>, способный в гражданском исполнении перевозить 200—250 пассажиров. В случае успешных испытаний возможно серийное производство таких дирижаблей. Подобными разработками занимаются в Германии и в других странах.

В СССР вопрос о разработке и производстве дирижаблей рассматривался в Госплане СССР в 1975 году, а в 1979 г. было принято специальное постановление Президиума АН СССР "О развитии аэростатических исследований", пред-

ставленное секцией физико-технических и математических наук.

В 90-х годах в странах бывшего СССР отмечается возрастание интереса к проектированию АЛА на базе новых легких и прочных композитных авиаматериалов и к использованию АЛА для перевозки грузов в условиях бездорожья в Сибири, на Дальнем Востоке, для экологического мониторинга в Европейской части России, на Украине и для ряда других задач.

Прогресс в области развития АЛА связан с успехами в материаловедении и с поиском новых перспективных технологических схем, которые смогут обеспечить устойчивую конкуренцию АЛА с традиционными аппаратами тяжелее воздуха.

Обычно различают три класса АЛА: с мягкой оболочкой, полужесткой оболочкой и жесткой оболочкой. С точки зрения проектирования и расчета аэродинамических нагрузок на оболочку АЛА целесообразно рассматривать полужесткие АЛА как наиболее общий класс, при этом мягкие и жесткие классы АЛА будут соответствующими частными предельными случаями полужесткого. В связи с ростом популярности схемы полужесткого АЛА интересно напомнить, что в США фирмой "Гудвир" разрабатываются полужесткие АЛА типа "Олимп", которые могут взлетать со взлетной полосы, разбегаясь как самолет до возникновения проектной аэродинамической подъемной силы.

Достаточно типичная оболочка полужесткого АЛА представляет собой тело вращения типа двухосного эллипсоида или длинного цилиндра, гладко сопряженного с полусферами (или полуэллипсоидами) на носовом и на кормовом концах при сохранении аксиальной симметрии всей оболочки. Типичным примером второго типа АЛА будет ситуация, когда диаметр оболочки много меньше ее общей длины (так называемая "длинная цилиндрическая оболочка").

В настоящей работе изучена устойчивость колебаний формы поверхности полужесткого АЛА относительно волновых колебаний формы поверхности достаточно общего

вида, вызванного взаимодействием с движущимся потоком сплошной среды (газа, воздуха, жидкости). Будем рассматривать оболочку  $Q$  как деформируемое твердое тело и изучать задачу обтекания потоком со скоростью  $V_\infty$  на бесконечности деформируемой поверхности  $Q$  как упругой оболочки, изучать ее колебания и устойчивость в приближении тонкой оболочки (толщина оболочки  $h$  много меньше диаметра  $2R$  оболочки).

Предположим, как обычно, что вне поверхности  $Q$  реализуется потенциальное течение невязкой сжимаемой жидкости, что внутри поверхности также находится жидкость, которая совершает потенциальное движение и что на самой деформируемой поверхности  $Q$  выполняется кинематическое условие проницаемости.

Считаем, что выполняется также динамическое условие равенства компонентов давления жидкости механическим напряжениям, возникающим в результате упругих деформаций упругой оболочки  $Q$ , которое для случая тонкой цилиндрической оболочки принимает вид [4, 5].

$$\hat{L}B \equiv \left[ D \left( \nabla^2 \nabla^2 \nabla^2 \nabla^2 + \frac{1}{a^2 R^4} \nabla^2 \right) + R^4 \rho h \nabla^2 \nabla^2 \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right] B(t, x, \Theta) = P_r(t, x, \Theta), \quad (1)$$

где  $\nabla^2$  — оператор Лапласа в координатах  $x, s = R\Theta$ ; функция  $B$  связана с прогибом  $w$  оболочки выражением  $w = R^4 \nabla^2 \nabla^2 B(t, x, \Theta)$ ;  $P_r(t, x, \Theta) = P_+ - P_-$  — поверхностная нагрузка по направлению радиальной координаты;

$D = \frac{Eh^3}{12(1 - \nu^2)}$  — цилиндрическая жесткость.

На торцах оболочки должны выполняться адекватные конкретной постановке краевые условия.

Уравнение непрерывности потока жидкости для случая адиабатических процессов между давлением и плотностью (т. е. реализуется зависимость  $p = p_0(\rho/\rho_0)^\alpha$ ) для потенциального течения ( $\vec{V} = \text{grad } \Phi$ ) и потенциального поля массовых сил ( $\vec{F} = -\text{grad } U$ ) в системе покоя центра масс оболочки

$Q$  принимает форму следующего нелинейного уравнения с частными производными [4, 5]:

$$\left[ C_{\infty}^2 + \frac{\alpha - 1}{2} V_{\infty}^2 - (\alpha - 1) \left( \Phi_t + \frac{\Phi_x^2 + \Phi_y^2 + \Phi_z^2}{2} \right) \right] \cdot (\Phi_{xx} + \Phi_{yy} + \Phi_{zz}) = \\ = \Phi_{tt} + \Phi_x^2 \Phi_{xx} + \Phi_y^2 \Phi_{yy} + \Phi_z^2 \Phi_{zz} + \\ + 2(\Phi_x \Phi_y \Phi_{xy} + \Phi_y \Phi_z \Phi_{yz} + \Phi_x \Phi_z \Phi_{xz}) + \\ + 2(\Phi_x \Phi_{xt} + \Phi_y \Phi_{yt} + \Phi_z \Phi_{zt}), \quad (2)$$

где  $(C_{\infty})$  — скорость звука на пространственной бесконечности.

Для слабо возмущенного движения жидкости (при этом для потенциала  $\Phi$  поля скоростей выполняется  $(\Phi = V_{\infty} x + \varphi)$ ) это нелинейное уравнение линейризуется к виду [3, 5]:

$$(1 - M_0^2) \varphi_{xx} + \varphi_{yy} + \varphi_{zz} = \frac{1}{C_{\infty}^2} \varphi_{tt} + \frac{2M_0}{C_{\infty}^2} \varphi_{xt}, \quad (3)$$

где  $M_0 = \frac{V_{\infty}}{C_{\infty}}$  — число Маха набегающего потока.

Теперь поставим задачу построения самосогласованного решения для системы двух уравнений: уравнения обтекания потока (3) и уравнения деформации упругой цилиндрической оболочки (1).

Задача отыскания самосогласованных решений уравнений колебаний упругих оболочек и уравнений обтекания потоком оболочки, несмотря на свою актуальность, изучена слабо. В литературе для ограниченного числа случаев известны приближенные решения, моделирующие колебания длинных оболочек простых форм в трехмерном потоке жидкости типа  $\exp(i\omega t)$  (колебания всей оболочки как целого) или вида  $\exp(i\omega t - ikx)$  (бегущие волны) (см. обзор в [5]).

Авторы настоящего сообщения предлагают подход для изучения более сложного типа упругих колебаний длинной оболочки в трехмерном потоке жидкости или газа; а именно бегущие спиральные волны типа суперпозиции функций  $q_{\omega kn} \exp(i\omega t - ikx - in\theta)$ , где  $n$  — целое число. Подобные решения обобщают колебания типа бегущих вдоль оси обо-

лочки волн, причем в предлагаемом подходе строятся само-согласованные решения для колебаний оболочки и потока.

Сначала рассмотрим решения уравнения обтекания потока в линеаризованном виде (3), для которого будем искать решение для потенциала в форме:

$$\varphi(t, x, r, \Theta) = F(\omega t - kx - n\Theta, r) \equiv F(\xi, r). \quad (4)$$

Подстановка этого выражения в уравнение (3) приводит его к виду:

$$(1 - M_0^2) \frac{\partial^2 F}{\partial \xi^2} - k^2 - \frac{\omega^2 \partial^2 F}{C_\infty^2 \partial \xi^2} + \frac{2M_0 \omega k}{C_\infty} \frac{\partial^2 F}{\partial \xi^2} + \frac{n^2}{r^2} \frac{\partial^2 F}{\partial \xi^2} = \frac{\partial^2 F}{\partial r^2} - \frac{1}{r} \frac{\partial F}{\partial r}. \quad (5)$$

Далее будем искать решение последнего уравнения методом разделяющих переменных, т. е. в форме:

$$F(\xi, r) = Y(\xi) \cdot G(r), \quad (6)$$

что дает

$$\left[ k^2(1 - M_0^2) - \frac{\omega^2}{C_\infty^2} + \frac{2M_0 \omega k}{C_\infty} \right] \cdot \frac{1}{Y} \frac{d^2 Y}{d\xi^2} + \frac{n^2}{r^2} \cdot \frac{1}{Y} \frac{d^2 Y}{d\xi^2} = -\frac{1}{G} \frac{\partial^2 G}{\partial r^2} - \frac{1}{G r} \frac{\partial G}{\partial r}. \quad (7)$$

Если  $n = 0$ , то переменные в (7) разделяются, и тогда получим семейство решений в виде:

$$F(\xi, r) = \left[ C_1 J_0(r\sqrt{H}) + C_2 N_0(r\sqrt{H}) \right] \cdot (A_1 e^{s_1 \xi} + A_2 e^{s_2 \xi}), \quad (8)$$

где  $J_0(z)$ ,  $N_0(z)$  — функции Бесселя и Неймана нулевого порядка, а характеристические показатели  $s_1$ ,  $s_2$  вычисляются по формуле:

$$s_{1,2} = \pm \frac{\sqrt{H}}{\sqrt{k^2(1 - M_0^2) - \frac{\omega^2}{C_\infty^2} + \frac{2M_0 \omega k}{C_\infty}}}, \quad (9)$$

причем  $H > 0$  — пока неопределенная постоянная.

Нас интересует случай  $H > 0$  и чисто мнимые характеристические показатели, что означает в силу (9):

$$-T(\omega, k) = \frac{\omega^2}{C_\infty^2} - \frac{2M_0\omega k}{C_\infty} - k^2(1 - M_0^2) > 0. \quad (10)$$

Из последнего неравенства следует, что пара показателей  $S_1, S_2$  чисто мнима, если  $\omega < C_\infty k(M_0 - 1)$  или  $\omega > C_\infty k(M_0 + 1)$  и тогда, очевидно, имеем:

$$S_{1,2} = \pm i \frac{\sqrt{H}}{\sqrt{\left(\frac{\omega}{C_\infty} - kM_0 - k\right)\left(\frac{\omega}{C_\infty} - kM_0 + k\right)}} \quad (11)$$

Теперь перейдем к более сложному и интересному для нас случаю  $n = 0$  для (5). Уже из анализа правой части (5) видно, что она связана с линейным дифференциальным оператором производящего уравнения для цилиндрической функции  $n$ -го порядка:

$$\left(\frac{d^2}{dz^2} + \frac{1}{z} \frac{d}{dz}\right) Z_n(z) = \left(\frac{n^2}{z^2} - 1\right) Z_n(z), \quad (12)$$

а поэтому подставим в левую и правую части (3) в качестве пробного решения выражение

$$\varphi(t, x, r, \Theta) = (A_1 e^{s_1 \xi} + A_2 e^{s_2 \xi}) \cdot [C_1 J_m(r\sqrt{H}) + C_2 N_m(r\sqrt{H})], \quad (13)$$

где  $\xi = \omega t - kx - n\Theta$ ;  $n$  — целое число.

С учетом соотношения (12) получим после упрощений:

$$\begin{aligned} \frac{n^2}{r^2} \frac{H}{T(\omega, k)} [C_1 J_m(r\sqrt{H}) + C_2 N_m(r\sqrt{H})] = \\ = -\frac{m^2}{r^2} [C_1 J_m(r\sqrt{H}) + C_2 N_m(r\sqrt{H})], \end{aligned} \quad (14)$$

откуда видно, что для того, чтобы это соотношение превратилось в тождество, достаточно чтобы выполнялось одновременно:

$$H = T(\omega, k) > 0, \quad (15)$$

$$m^2 = n^2. \quad (16)$$

Из (11) вытекает, что в области  $\omega < C_\infty k(M_0 - 1)$  или  $\omega > C_\infty k(M_0 + 1)$  неравенство (10) всегда выполняется и при этом характеристические показатели принимают особенно простой вид:

$$S_{1,2} = \pm i. \quad (17)$$

Таким образом, из (15) и (16) следует, что задача об обтекании (3) обладает семейством решений в виде бегущих спиральных волн:

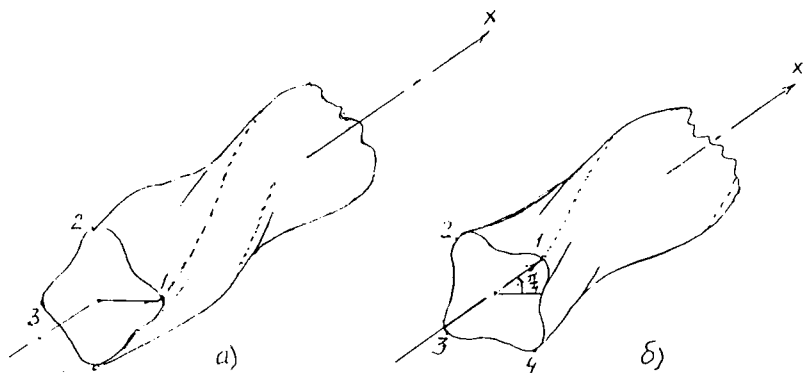
$$\varphi(t, x, r, \Theta) = \left( A_1 e^{i(\omega t - kx - n\Theta)} + A_2 e^{-i(\omega t - kx - n\Theta)} \right) \times \\ \times \left[ C_1 J_n(r\sqrt{-T(\omega, k)}) + C_2 N_n(r\sqrt{-T(\omega, k)}) \right],$$

причем при  $\frac{\omega}{C_\infty} < k(M_0 - 1)$  или  $\frac{\omega}{C_\infty} > k(M_0 + 1)$  выражение  $-T(\omega, k) > 0$ .

Обратимся теперь к уравнению упругих колебаний цилиндрической оболочки (1). Можно убедиться, что для решений в форме (18) для обтекающего потока правая часть уравнения может быть построена также в форме бегущих спиральных волн (если с таким режимом колебаний будет согласовано движение жидкости или газа внутри оболочки и будут согласованы условия на торцах оболочки).

Нетрудно видеть, что действие дифференциального оператора  $\bar{L}$  в левой части уравнения колебаний оболочки (1) на элементарную спиральную бегущую волну приводит к простому умножению на полином от волнового вектора, что дает в итоге:

$$\bar{L} \sum_{\omega, k, n} q_{\omega kn} \exp(i\omega t - ikx - in\theta) = \sum_{\omega, k, n} \left[ D \left( k^8 + 4k^6 n^2 R^{-2} + \right. \right. \\ \left. \left. + 6k^4 n^4 R^{-4} + 4k^2 n^6 R^{-6} + n^8 R^{-8} \right) + D \frac{1 - \nu^2}{a^2 R^4} - \right. \\ \left. - R^4 \rho h \left( k^4 + 2k^2 n^2 R^{-2} + n^4 R^{-4} \right) \omega^2 \right] e^{i\omega t - ikx - in\theta} \cdot q_{\omega kn}.$$



**Рис. 1.** Распространение спиральной бегущей волны вдоль упругой цилиндрической оболочки для сечения  $x = \text{const}$ , имеющей  $n = 4$  гребня. В начальный момент времени  $t = 0$  первый гребень — в рассматриваемом сечении лежит при  $\Theta = 0$  (а); в момент времени  $t = \pi/\omega$  первый гребень лежит при  $\Theta = \pi/4$ .

Теперь представляя правую часть (1) в виде суперпозиции элементарных спиральных волн в соответствии с аналогичным решением (18) для обтекания потока и, учитывая условия на торцах, получим связь неопределенных до этого коэффициентов, фигурирующих в решениях для оболочки и потока. При этом возникнут дополнительные (помимо (10)) ограничения на спектр частот  $\{\omega_i\}$  и волновых векторов  $\{K_p\}$ . На рис. 1 показана спиральная бегущая волна вдоль длинной цилиндрической оболочки для  $n = 4$  и  $x = \text{const}$  для двух моментов времени;  $t = 0$  и  $t = \pi/\omega$ , что иллюстрирует спиральный характер движения вдоль оси оболочки.

Проанализировав эти ограничения и зависимость их от геометрии оболочки, свойств материалов оболочки, скорости движения АЛА в потоке, выделяем наиболее опасные моды колебаний (например, в смысле возможности возникновения резонанса с другими элементами конструкции АЛА), которые желательно учесть при проектировании оболочки и АЛА в целом, а также при их эксплуатации. Это позволит, в частности, облегчить оптимальный выбор материалов обо-

лочки, геометрии АЛА, устойчивых режимов его полета и маневрирования.

Сейчас перейдем к рассмотрению динамической модели АЛА, которая учитывает возмущающие гармонические нагрузки от работы бортового двигателя и учитывает эффекты аэродинамических сил трения оболочки в процессе полета.

Будем предполагать, что при равномерном горизонтальном полете АЛА из-за действия архимедовой силы оболочка АЛА находится в состоянии, близком к равновесному. Для дальнейших целей будем моделировать ее эквивалентной упругой стержневой конструкцией большой массы и переменной жесткости  $ES(x)$  в вязкой среде; этот упругий стержень стабилизирован дополнительно за счет аэродинамических сил трения в потоке воздуха.

Выведем дифференциальное уравнение продольных колебаний модельного стержня, выбрав начало координат в точке крепления двигателя с массой  $M$  в АЛА. Пусть в системе координат, связанной с АЛА,  $u(x, t)$  — деформация стержня в продольном направлении, причем  $x$  — текущая координата, определяющая положение произвольного сечения стержня в состоянии статического нагружения системы в окружающей среде. Учитывая силы, действующие на АЛА, и применяя принцип Даламбера с учетом квадратичного закона для силы сопротивления движению получим следующее уравнение движения:

$$m(x) \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{\partial Z}{\partial t} \right) + \frac{\partial P}{\partial t} - \beta \frac{\partial Z}{\partial t} \cdot \left| \frac{\partial Z}{\partial t} \right| + m(x) \cdot g = f(x),$$

где  $\beta$  — коэффициент сопротивления среды;  $m(x)$  — погонная масса;  $m(x) \cdot g$  — погонная сила веса;  $P(x, t)$  — продольные усилия;  $Z = x + U(x, t)$ ;  $f(x) = \rho g S(x)$  — архимедова сила,  $S(x)$  — площадь поперечного сечения оболочки АЛА;  $\rho$  — плотность воздуха.

В выражении для продольного усилия  $P(x, t)$  учтем наряду с упругими силами и неупругие (в частности, за счет специфики композитного материала оболочки) внутренние

силы. Учет неупругое сопротивление с учетом гипотезы Е. С. Сорокина [6], дающей связь нормального напряжения  $\sigma$  с деформацией  $\epsilon$  и скоростью деформации  $\frac{\partial \epsilon}{\partial t}$  в виде:

$$\sigma = ES(x) + \frac{\gamma}{\omega} E \frac{\partial \epsilon}{\partial t}, \quad (21)$$

где  $E$  — модуль упругости  $\gamma$  — коэффициент неупругого сопротивления композитного материала. Теперь можно записать:

$$P(x, t) = ES(x) \frac{\partial U}{\partial x} + \frac{\gamma ES(x)}{\omega} \frac{\partial^2 U}{\partial x \partial t}, \quad (22)$$

С учетом последнего соотношения и того, что сила веса и представляет собой статическую нагрузку, уравнение (20) примет вид:

$$m(x) \frac{\partial^2 U}{\partial t^2} + \beta \left| \frac{\partial U}{\partial t} \right| \cdot \frac{\partial U}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[ ES(x) \frac{\partial U}{\partial x} \right] - \gamma \frac{\partial^2}{\partial t^2} \left[ ES(x) \frac{\partial U}{\partial x} \right] = 0. \quad (23)$$

Предположив, что скорость деформации максимальна в точке приложения к оболочке возмущающей силы работающего двигателя, т. е.

$$\left| \frac{\partial U(x, t)}{\partial t} \right| \leq \left| \frac{\partial U(0, t)}{\partial t} \right|, \quad (24)$$

нелинейному уравнению (23) сопоставим аппроксимирующее уравнение:

$$m(x) \frac{\partial^2 U}{\partial t^2} + \beta \frac{\partial U}{\partial t} \left| \frac{\partial U(0, t)}{\partial t} \right| = \frac{\partial}{\partial x} \left[ ES(x) \frac{\partial U}{\partial x} \right] - \gamma \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left[ ES(x) \frac{\partial U}{\partial x} \right]. \quad (25)$$

Далее принимаем в нашей модели, что вынужденные колебания АЛА вызываются известной гармонической возмущающей силой, вызванной работой двигателя:

$$F(t) = A_0 \cos \omega t. \quad (26)$$

Проведем линеаризацию уравнения (25) путем приравнивания работы нелинейной силы  $\beta \left| \frac{\partial \tilde{U}}{\partial t} \right| \cdot \frac{\partial \tilde{U}}{\partial t}$  работе линейной силы  $k\beta \frac{\partial \tilde{U}}{\partial t}$ , где  $k$  — некоторый коэффициент, считая при этом, что относительная скорость движения сечений АЛА  $\frac{\partial \tilde{U}(x, t)}{\partial t}$  отличается от абсолютной скорости  $\frac{\partial U(x, t)}{\partial t}$  аддитивным вкладом возмущающих вибраций:

$$\frac{\partial \tilde{U}(x, t)}{\partial t} = \frac{\partial U(x, t)}{\partial t} - B_0 \cos \omega t. \quad (27)$$

Таким путем получаем линеаризацию для (25) в форме:

$$\begin{aligned} m(x) \frac{\partial^2 U}{\partial t^2} + \beta B_0 \omega \frac{\partial U}{\partial t} + \beta B_0^2 \omega^2 \sin \omega t = \\ = \frac{\partial}{\partial x} \left[ ES(x) \frac{\partial U}{\partial x} \right] - \gamma \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left[ ES(x) \frac{\partial U}{\partial x} \right], \end{aligned} \quad (28)$$

что представляет собой модельные уравнения продольных колебаний АЛА с учетом вязкости воздушной среды.

При тех же допущениях получаем граничные условия: при  $x = 0$

$$\begin{aligned} M_0 \frac{\partial^2 U(0, t)}{\partial t^2} + \beta_1 B_0 \omega \frac{\partial U(0, t)}{\partial t} + \beta_1 B_0^2 \omega^2 \sin \omega t = \\ = [ES(0) \frac{\partial U(0, t)}{\partial t} + \gamma \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left[ ES(0) \frac{\partial U(0, t)}{\partial t} \right]], \end{aligned} \quad (29a)$$

при  $x = L$

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[ ES(L) \frac{\partial U(L, t)}{\partial x} \right] + \gamma \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left[ ES(L) \frac{\partial U(L, t)}{\partial t} \right] = 0, \quad (29b)$$

где  $\beta_1$  — коэффициент сопротивления движению массы  $M_d$ .

Будем разыскивать периодическое решение граничной задачи (28)—(30) в виде:

$$U(x, t) = \Phi(x) \cdot \cos \omega t + \psi(x) \cdot \sin \omega t, \quad (30)$$

что после подстановки в уравнение (28) дает:

$$[ES\Phi'(x)]' + \gamma\omega[ES(x)\psi(x)]'' + m(x)\omega^2\Phi(x) - \beta B_0\omega^2\psi(x) = 0, \quad (31a)$$

$$[ES(x)\psi'(x)]' - \gamma\omega[ES(x)\Phi(x)]'' + m(x)\omega^2\psi(x) + \beta B_0\omega^2\psi(x) - \beta B_0^2\omega^2 = 0, \quad (31b)$$

а граничные условия (29) тогда примут вид:

$$x = 0: \quad \beta_1 B_0\omega^2\psi(0) - \omega^2 M_d \Phi(0) = ES(0)\Phi'(0) + \gamma\omega[ES(0)\psi(0)]'$$

$$x = L: \quad ES(L)\Phi'(L) + \gamma\omega[ES(L)\Phi'(L)]' = 0. \quad (32)$$

Дальнейшее построение решений целесообразно проводить методом нормальных фундаментальных функции [8], что позволяет свести задачу к решению системы обыкновенных дифференциальных уравнений первого порядка в нормальной форме; что позволит определить функции и затем через них вычислить динамические напряжения и относительные деформации в оболочке АЛЖ под действием периодической вынуждающей силы (26).

Выше были рассмотрены упругие колебания цилиндрической оболочки. Но в реальных условиях существует значительное число механизмов диссипации энергии колебаний упругих систем. В зависимости от доминирования того или иного механизма диссипации применяются, как известно, различные методы расчета колебаний механических систем, включая твердотельные оболочки.

Одним из наиболее универсальных методов расчета колебаний с учетом рассеяния энергии является метод введения нелинейной зависимости механического напряжения от деформации в элементе колебательной системы, где происходит циклическая трансформация кинетической энергии колебаний в потенциальную ("пружина" колебательной системы) с определенными потерями энергии за цикл колебаний. В этом методе линейный закон Гука в зависимости напряжения от деформации заменяется на нелинейную зависимость вида:

$$\vec{\sigma} = \vec{F}(\xi). \quad (33)$$

Уравнения вынужденных колебаний упругого стержня длиной  $L$  с грузом массы  $M$  на конце можно записать в виде:

$$\frac{M}{g} \frac{d^2 x}{dt^2} + C[x + \mu \vec{F}_1(x)] = \mu q_1 \cos \omega t, \quad (34)$$

где  $x$  — вертикальное перемещение груза;  $C$  — жесткость стержня при растяжении;  $g$  — ускорение силы тяжести.

Теоретический и экспериментальный анализ показывают, что во многих практических случаях является достаточно удобной следующая модель нелинейности [7]:

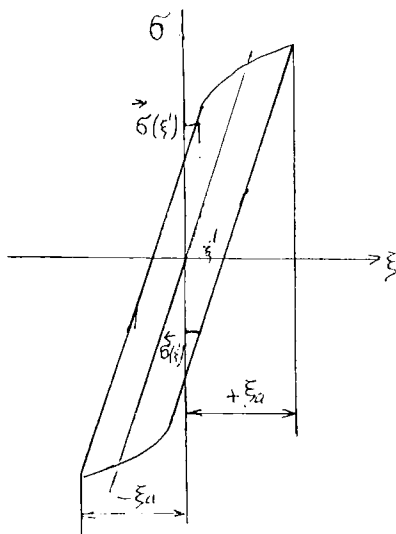
$$\mu \vec{F}_1 = + \frac{3}{8} l \delta_{\Sigma} \left( \xi_B \mp 2\xi - \xi^2 \xi_a^{-1} \right), \quad (35)$$

где  $\mu q_1$  и  $\omega$  — амплитуда и частота возмущающей силы;  $\delta_{\Sigma} = \delta_{\Gamma} + \delta_C$ ;  $\delta_{\Gamma} = f_1(\xi_a)$  — декремент гистерезисных потерь;  $\delta$  — декремент сопротивления внешней среды, зависящий от максимальной за цикл скорости перемещения груза;  $\xi$  и  $\xi_a$  — текущее и максимальное значение относительной деформации;  $\mu$  — безразмерный малый параметр.

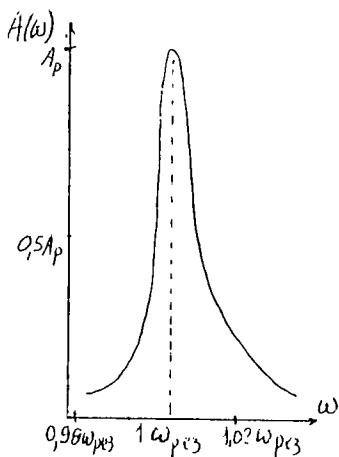
Подробный расчет вынужденных колебаний системы типа (35) под действием периодической силы с получением формы резонансной кривой (т. е. кривой зависимости амплитуды  $A$  вынужденных колебаний от частоты  $\omega$  вынуждающей силы), пример которой изображен на рис. 3, приведен в работе одного из соавторов [9].

Аналогичным образом выполняется расчет колебаний механических систем с распределенными параметрами типа цилиндрических упругих оболочек с учетом рассеяния энергии в материале “пружины” и во внешней сплошной среде [7]. При этом в результирующие формулы входят также декремент гистерезисных потерь в материале и декремент сопротивления внешней среды.

Поэтому проблему гашения опасных вибраций в оболочке АЛА можно решать путем выбора материала “пружины” ответственных элементов конструкции так, чтобы для



**Рис. 2.** Типичная форма нелинейной зависимости механического напряжения  $\sigma = E[\xi \pm \mu F_1(\xi)]$  от относительной деформации  $\xi$  при циклическом нагружении образца.



**Рис. 3.** Пример резонансной кривой зависимости амплитуды вынужденных колебаний от частоты вынуждающей силы.

контролируемых диапазонов частот, амплитуд колебаний и рабочих температур декременты затухания были достаточно значительными. Для сравнения степени зависимости декремента затухания от частоты и температуры для различных вибропоглощающих материалов заметим, что при изгибных колебаниях стержня при напряжении  $0,8 \text{ кГ/мм}^2$  в диапазоне частот от 10 до 50 Гц для стеклопластика для трех температур  $-70^\circ$ ,  $+20^\circ$  и  $+50^\circ\text{C}$  величина декремента затухания составляет [10]: 0,08; 0,15 и 0,39 соответственно; для термопласта ЛКФ-1 для этих температур имеем 0,085; 0,17 и 0,25 соответственно; для таких же металлов, как титановый сплав ВТ1Д при тех же условиях изгибных колебаний декремент затухания на 2 порядка меньше.

Более глубокий анализ показывает, что легкие композитные материалы на основе стеклопластиков сочетают в себе высокие прочностные характеристики, достаточно активное поглощение вибрации (из-за высоких значений декремента затухания), высокую коррозионную стойкость, низкую возгораемость. Дальнейший прогресс в области создания аэростатических летательных аппаратов будет зависеть от успехов развития физико-химических основ создания новых композитных материалов на основе стеклопластиков и от расширения технологической базы проектирования, испытания и производства АЛА разных типов.

### *Список литературы*

1. Поляков Д. Н. К вопросу о применении дирижаблей в СССР. Л. 1977.
2. Лебедев И. И. Дирижабли. М.-Л., 1933.
3. Лойцянский Л. Г. Механика жидкости и газа. М.: Наука, 1973. 848 с.
4. Нилсен Дж. Динамика управляемых снарядов. М.: Оборонгиз, 1962.
5. Буйвол В. Н. Колебания и устойчивость деформируемых систем в жидкости. Киев: Наукова думка, 1975. 191 с.
6. Сорокин Е. С. К теории внутреннего трения при колебаниях упругих систем. М., 1960.
7. Писаренко Г. С. Актуальные вопросы прочности в современном машиностроении. Киев: Наукова думка, 1992. 192 с.
8. Кравченко В. П. Определение решений при произвольном числе их сопряжений для систем обыкновенных дифференциальных уравнений // ДАН УССР. № 6. 1972.
9. Писаренко Г. С., Писаренко В. Г. Обобщение уравнений контура петли гистерезиса, характеризующих несовершенную упругость материала // Strojnický Casopis. 1969. Roc. XX. Cislo 1, 2, 1968.
10. Писаренко Г. С., Яковлев А. П., Матвеев В. В. Вибропоглощающие свойства конструкционных материалов. Киев: Наукова думка, 1971. 376 с.

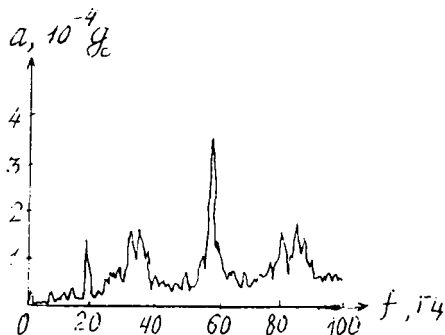
# УПРАВЛЕНИЕ ВИБРОУСКОРЕНИЯМИ НА БОРТУ КРУПНОГАБАРИТНЫХ КОНСТРУКЦИЙ КОСМИЧЕСКИХ АППАРАТОВ ДЛЯ ЦЕЛЕЙ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ ПО ВЫРАЩИВАНИЮ КРИСТАЛЛОВ

В. Г. Писаренко, В. А. Красношарпка, А. Г. Бойко,  
В. П. Кравченко, А. И. Медовой

Существует значительное число задач в области технологии и физики кристаллов, требующих создания в лаборатории условий невесомости или микрогравитации, достижимых на околоземной орбите в космическом аппарате (КА) [1, 3]. Так, существующие методы выращивания электрооптических кристаллов (ЭО) не всегда достаточны для нужных в оптоэлектронике кристаллов с совершенной кристаллографической структурой. Подобные кристаллы необходимы для применения в оптической связи и светодальнометрии, управлении оптическим излучением большой мощности и других задачах.

Наиболее значительным электрооптическим эффектом обладают сегнетоэлектрические кристаллы. Здесь в качестве примера кристаллов с особыми свойствами можно назвать сегнетоэлектрические кристаллы с размытым фазовым переходом, в которых возникают микрообласти с различными температурами Кюри, обусловливаемые флуктуацией состава из-за наличия конвективных потоков и градиентов концентраций в процессе кристаллизации [2]. Управлять подобными процессами можно в условиях микрогравитации.

Эксперименты на орбите показали перспективность условий на борту КА для получения высококачественных кристаллов. Так, в эксперименте М-560 на "Скайлэбе" был синтезирован кристалл InSb, в котором плотность дислокации оказалась в 5—10 раз ниже, чем в аналогичных обра-



**Рис. 1.** Спектр виброускорений на натурном макете модуля “Спейслэб”.

зах, полученных в наземной лаборатории [1]. Но дальнейший прогресс использования КА для выращивания кристаллов требует развития технических средств контроля виброускорений на КА и их подавления.

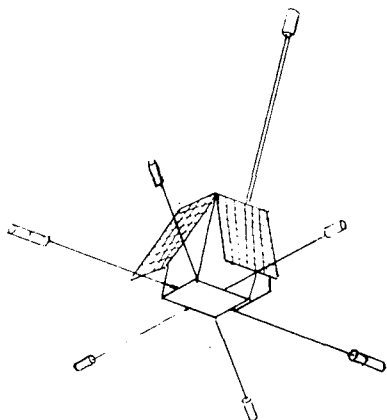
Частота и амплитуда колебаний вектора виброускорений в бортовой лаборатории сложным образом зависит от вибраций конструкции всего КА, места расположения рассматриваемого экспериментального оборудования, типа и места положения источника возбуждения вибрации (двигатели коррекции и ориентации, работы служебной и научной аппаратуры, а в пилотируемых КА и деятельность членов экипажа) [4]. Типичный вид спектра виброускорений на борту КА иллюстрирует рис. 1, где приведены данные измерений на натурном макете западногерманского модуля “Спейслэб D-1”.

В случае проектирования КА, на котором планируются эксперименты по выращиванию кристаллов, необходимо проведение детального расчета проектных виброускорений на борту, что само по себе представляет весьма сложную самостоятельную задачу, актуальную не только для технологии кристаллов, но и для экспериментов по астрономии,

релятивистской теории гравитации, дистанционному зондированию Земли из космоса, по материаловедению, для медико-биологических исследований, по использованию крупногабаритных антенн для изучения дальнего космоса, использованию радиоинтерферометров, крупных телескопов.

В более общем случае задача контроля виброускорений на борту и управления ими приводит к необходимости расчета свободных и вынужденных колебаний крупногабаритных космических конструкций с распределенно-сосредоточенными параметрами и развития методов управления этими колебаниями. Эффективные математические методы моделирования колебаний упругих космических конструкций приведены в работе [7], где рассматриваются бесконечные дискретные спектры систем с распределенными параметрами и параметрическим представлением их диаграмм полюсов и нулей. Модифицированный метод дифференциальных квадратур для расчета колебаний космических конструкций предложен в работе [5]. Методы расчета динамики космических конструкций с сочленениями разработаны в работе [6]. Континуальное моделирование гибких конструкций применительно к управлению колебаниями КА предложено в [8].

В работе авторов [9] детально рассматривается модельная механическая система в виде твердого тела с прикрепленными к нему двумя вязкоупругими стержнями цилиндрической формы и с двумя прямоугольными пластинами с вязкоупругой заделкой одним концом в твердом теле каждого стержня и каждой пластины. На свободных концах названных стержней закреплены дополнительные массы. Эта модельная система аппроксимирует известный класс орбитальных космических конструкций (малые спутники), в которых стержни с массами на концах отвечают консольным штангам, на концах которых размещаются приборы дистанционного наблюдения земной поверхности, магнитометры, антенны, датчики геоэлектрических полей и др. (рис. 2). При этом пластины моделируют панели солнечных батарей.



**Рис. 2.** Схема размещения приборов ДЗЗ и солнечных элементов на малом спутнике.

Для описанной модели на первом этапе необходимо для наших целей сначала рассчитать функциональные зависимости спектров частот и амплитуд колебаний отдельных узлов (в данном случае пластин и стержней с массами) для граничных условий в зонах стыковки узлов с некоторыми пока неопределенными коэффициентами. Затем на втором этапе эти неопределенные коэффициенты должны быть вычислены из условий самосогласованности (по крайевым условиям) стыкуемых решений для отдельных узлов системы в единую механическую колебательную систему; при этом зафиксирован спектр частот всей полученной системы. На третьем этапе для известного спектра частот колебаний всей системы осуществляется оптимальный выбор вязкоупругих свойств материалов наиболее ответственных элементов конструкции, обеспечивающий удовлетворительную работу космической системы. Подробно эта схема расчета осуществлена в работе авторов [9]. Ниже она будет проиллюстрирована на примере расчета собственных частот колебаний длинного стержня с массой на конце (модель штанги, несущей прибор ДЗЗ на конце) с переходом от более простой модели (невесомая балка с  $N$  сосредоточенными массами), дающей спектр из  $N$  частот колебаний, к более сложной модели (стержень с распределенной по длине массой), обеспечивающей бесконечное (счетное) множество частот колебаний.

Итак, рассмотрим для определенности упругий невесомый стержень на двух опорах, несущий  $N$  точечных масс  $m_1, m_2, \dots, m_N$  (рис. 3). Для такой модели система уравнений

Для описанной модели на первом этапе необходимо для наших целей сначала рассчитать функциональные зависимости спектров частот и амплитуд колебаний отдельных узлов (в данном случае пластин и стержней с массами) для граничных условий в зонах стыковки узлов с некоторыми пока неопределенными коэффициентами. Затем на втором этапе эти неопределенные коэффициенты должны быть вычислены из условий самосогласованности (по крайевым условиям) стыкуемых решений для отдельных

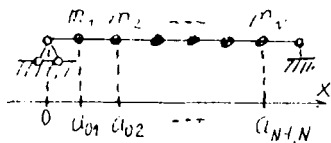


Рис. 3. Колебательная система из невесомой балки на двух опорах с  $N$  сосредоточенными массами.

для поперечных перемещений  $w_1, w_2, \dots, w_N$  этих масс соответственно примет вид:

$$w_i = - \sum_{j=1}^N m_j \frac{d^2 w_j}{dt^2} B_{ij}, \quad (1)$$

где  $B_{ij}$  — перемещение оси балки в точке нахождения  $i$ -ой массы  $m_i$ , вызванное единичной силой, действующей в точке нахождения  $j$ -ой единичной массы  $m_j$ , вычисляемое по формуле:

$$B_{ij} = B_{ji} = \frac{\int_0^l M_i(x) \cdot M_j(x) dx}{EJ}, \quad (2)$$

где  $E$  — модуль Юнга материала балки,  $J$  — момент инерции относительно оси,  $M_i(x)$  — изгибающий момент, вызванный единичной силой.

Частоты колебаний  $\{\omega_k\}$  такой системы определяются из условия существования нетривиального решения для амплитуд  $\{A_k\}$  колебаний вида  $w_j(t) = A_j \exp(i\omega t)$ :

$$\left| m_i B_{ij} - \delta_{ij} \right| = 0, \quad (3)$$

где  $i, j = 1, 2, \dots, N$ ;  $\delta_{ij}$  — единичная матрица  $N \times N$ .

Для частного случая трех равных масс  $m_1 = m_2 = m_3 = m$ , размещенных на расстояниях  $2a_{01} = 2a_{34} = a_{12} = a_{23} = a_{34}$ , уравнение принимает вид кубического относительно  $\omega^2$  уравнения с корнями:

$$\omega_1 = \frac{5.69}{l} \sqrt{\frac{EJ}{ml}}; \quad \omega_2 = \frac{22.05}{l} \sqrt{\frac{EJ}{ml}}; \quad \omega_3 = \frac{36.00}{l} \sqrt{\frac{EJ}{ml}}.$$

При переходе от системы с сосредоточенными параметрами ( $N$  точечных масс) к системе с распределенными параметрами (формально  $N \rightarrow \infty$ ) получаем счетное число собственных частот.

Например, если рассмотреть задачу об отыскании собственных частот колебаний стержня, закрепленного на двух опорах с равномерно распределенной вдоль длины плотностью массы, то возникает смешанная задача для уравнения с частными производными вида:

$$EJ \frac{\partial^4 w}{\partial x^4} - \rho J \left( 1 + \frac{E}{KG} \right) \frac{\partial^4 w}{\partial x^2 \partial t^2} + \rho F \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} + \frac{\rho^2 J}{G} \frac{\partial^4 w}{\partial t^4} = 0 \quad (4)$$

с краевыми условиями

$$w(t, 0) = w(t, l) = \frac{\partial w(t, 0)}{\partial x} = \frac{\partial w(t, l)}{\partial x} = 0, \quad (5)$$

где  $\rho$  — линейная плотность массы.

Для чисто колебательного режима стандартным путем получаем представление для решения смешанной задачи (4)—(5) в форме

$$w(t, x) = \sum_{k=1}^{\infty} (a_k \cos \omega_k t + b_k \sin \omega_k t) \cdot \sin \frac{k\pi x}{l}, \quad (6)$$

где счетная система собственных частот имеет вид:

$$\omega_k = \frac{k^2 \pi^2}{l^2} \sqrt{\frac{EJ}{m}}, \quad (7)$$

а коэффициенты  $\{a_k\}$ ,  $\{b_k\}$  определяются из начальных условий

$$w(x, 0) = u(x); \quad \frac{\partial w(x, 0)}{\partial t} = v(x). \quad (8)$$

При анализе собственных частот колебаний более сложных систем с распределенно-сосредоточенными параметрами типа КА, схема которого изображена на рис. 2, расчет быстро усложняется с ростом числа составляющих всю кос-

мическую конструкцию узлов, особенно в случае возникновения резонансов между некоторыми узлами конструкции или при возникновении точек сгущения частот колебаний. Ряд конструктивных математических методов расчета собственных частот таких сложных космических конструкций приведен в работах [5—9].

Актуальность адекватного учета случаев возникновения резонансных колебательных явлений при стыковке на орбите КА различных конструкционных типов очевидна при проведении программ типа “Союз”—“Аполлон”, стыковки орбитальной станции типа “Мир” или “Фридом” с грузовым космическим кораблем “Шаттл” или “Буран” и др. Здесь возникает необходимость гашения опасных колебаний КА и их систем.

Обеспечить гашение всех подобных частот на борту КА представляется нереальным, но выделить в спектре колебаний КА наиболее доминирующие частоты (см., например, рис. 1) и организовать их гашение на борту до уровня, приемлемого для штатных задач, например, для обеспечения технологии роста кристалла — уже вполне реальная задача.

Нежелательные вибрации КА можно гасить, в принципе, двумя способами: пассивным и активным.

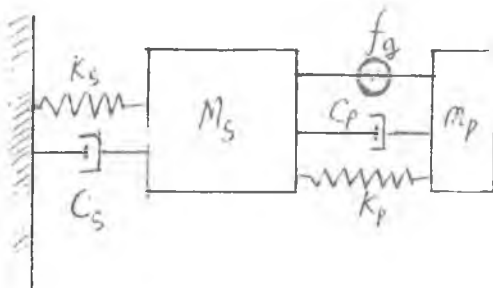
Пассивные способы сводятся к изменениям частот и амплитуд вредных компонентов вибраций путем использования вибропоглощающих материалов для некоторых элементов конструкций или, например, перераспределением сосредоточенных масс на борту членами экипажа.

Возможности гашения вибрации с помощью использования вибропоглощающих материалов с высокими значениями декремента затухания описаны в работе [10]. Для сравнения степени зависимости декремента затухания от температуры для различных вибропоглощающих материалов заметим, что при изгибных колебаниях стержня при напряжении  $0.8 \text{ кГ/мм}^2$  в диапазоне частот от 10 до 50 Гц для стеклопластика для трех температур  $-70^\circ$ ,  $+20^\circ$  и  $+50^\circ\text{C}$  величина декремента затухания составляет [11] 0.08, 0.15 и

0.39 соответственно. для термопласта ЛКФ-1 для этих температур имеем 0.085, 0.17 и 0.25 соответственно, для капрона при тех же условиях получаем 0.17 и 0.32—0.40 в зависимости от частоты (из диапазона от 4.4 до 19 Гц). При этом для таких металлов, как титановый сплав ВТ1Д при тех же условиях изгибных колебаний декремент затухания на 2 порядка меньше. Таким образом, пассивное гашение вибраций металлических конструкций в космосе целесообразно обеспечить при проектировании за счет конструкционных вставок из неметаллических материалов с высоким декрементом затухания, как у стеклопластика, термопласта ЛКФ-1 и капрона. Подробнее проблемы пассивного гашения вибрации затронуты в докладе соавторов [15] в данном сборнике.

Однако эффективность этих пассивных методов в космосе ограничена, прежде всего, такими факторами, как большие габариты космического аппарата, неоднородность конструкций по используемым материалам, по схемному и технологическому решению (сочетание элементов в виде оболочек, ферм, тросов, стержней, наличие шарнирных и жестких стыков элементов с использованием болтовых, клеевых, сварных соединений и др.).

Поскольку демпфирующие свойства применяемых в КА материалов обычно зависят не только от механических напряжений в материале, но и от частоты вибраций и от температуры [11], то в условиях попеременного воздействия на орбитальный КА нагрева (до 150—300°C от солнечной радиации и охлаждения до -70°C и ниже в зоне земной тени) демпфирование вибраций в материале будет протекать в различных узлах конструкций неодинаково в течение всего полета. Особую роль могут при этом играть процессы ползучести в материале под механической нагрузкой при неравномерном нагреве. По данным работы [12] при разности температур в 500—600°C в керамических изделиях в отдельных точках конструкции, испытывающих механические напряжения одного порядка, скорость ползучести может различаться на 2—3 порядка. Эффективные методы



**Рис. 4.** Механическая система, состоящая из управляемой системы массы  $M_s$ , системы управления массы  $m_p$  и генератора силы  $f_g$ , задающего закон управления.

расчета тепловых полей в неравномерно нагретых крупногабаритных космических конструкциях приведены в работе одного из соавторов [13].

По этим причинам в зарубежной литературе (США, ФРГ) обсуждаются примеры достаточно эффективных методов активного гашения вибраций. Проанализируем один метод активного гашения вибраций на борту КА, предложенный в работе [14]. Идея этого метода проиллюстрирована схемой на рис. 4, на котором основная колеблющаяся масса  $M_s$  связана упругой вязкой связью с управляющей массой  $m_p$ .

Управляющее воздействие с коэффициентом обратной связи  $d$  передается через модуль  $F_d$  от массы  $m_p$  к массе  $M_s$ . Исследование этой системы активного гашения вибрации привело авторов работы [14] к предварительному выводу, что при определенных параметрах подобная система гашения может привести к потере устойчивости.

Проанализируем более подробно математическую модель подобной системы активного гашения вибрации с целью получения строгого критерия устойчивости всей управляемой системы, изображенной на рис. 4. Вместе с авторами работы

[14] рассмотрим систему дифференциальных уравнений, моделирующих названную систему гашения вибраций:

$$\begin{bmatrix} M_s & 0 \\ 0 & m_p \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \ddot{x}_1 \\ \ddot{x}_2 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} C_s + C_p & -C_p \\ -C_p & C_p \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \dot{x}_1 \\ \dot{x}_2 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} K_s + K_p & -K_p \\ -K_p & K_p \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -f_g \\ f_g \end{bmatrix}, \quad (9)$$

где  $M_s$ ,  $C_s$  и  $K_s$  — соответственно масса, коэффициент демпфирования и жесткость неуправляемой конструкции,  $C_p$  — коэффициент демпфирования исполнительного механизма;  $K_p$  — жесткость центрирующей пружины;  $m_p$  — масса системы управления.

В уравнениях (9)  $f_g$  обозначает силу генератора, задающую требуемый закон управления, который для наших целей достаточно смоделировать соотношением:

$$f_g = d \cdot \dot{x}_1 \quad (10)$$

Не ограничиваясь частным случаем, рассмотренным в работе [14], получаем несложными выкладками в общем случае для системы (9), (10) общий критерий устойчивости в виде:

$$\begin{aligned} & (M_s K_p + m_p K_s)^2 C_p C_s + 2 M_s m_p C_p C_s K_p^2 + m_p (C_s^2 K_p^2 + C_p^2 K_s^2 + \\ & + C_p C_s K_p^2) + M_s C_p C_s (C_p^2 K_s + C_p C_s K_p) + m_p (C_s^2 C_p^2 K_s + \\ & + C_s^3 C_p K_p + C_p^3 K_s C_s)^2 + m_p (C_p K_p C_s^2 + C_s K_s C_p^2) d + \\ & + M_s m_p K_p (K_p C_s - C_p K_s) d + m_p^2 K_p C_s (K_p - K_s) d + \\ & + m_p^2 C_p K_s (K_s - K_p) d > m_p^2 K_s K_p d^2. \end{aligned} \quad (11)$$

Из последнего неравенства видно, что поскольку все коэффициенты в левой части постоянны (кроме  $d$ ) и положительны, то с ростом параметра обратной связи  $d$  неравенство перестанет выполняться. Таким образом, область устойчивости управляемой системы, предложенной в работе [14], ограничена пороговым значением параметра  $d$ . Это обстоятельство следует учитывать при проектировании технических средств активного гашения виброускорений на борту КА для задач проведения экспериментов по физике кристаллов и для других технологических экспериментов при микрогравитации.

### Список литературы

1. Петровский Г. Т., Попов Ю. В., Бережной А. А., Семешкин И. В. Возможность улучшения качества некоторых оптических кристаллов.
2. Смоленский Г. А., Крайнин Н. Н., Бережной А. А. и др. // ФТТ 1968. Т. 10. Вып. 2. С. 467.
3. Мануилов К. В., Петранковский В. П. К проблеме выращивания монокристаллов целолитов типа фожазита — NaX и NaA // Материалы и процессы космической технологии. М.: Наука, 1980. С. 102—122.
4. Мозер Т. Л. Готовясь к старту // АКТ. 3. 1989. С. 183—187.
5. Берт Ч. У. и др. Два новых приближенных метода исследования свободных колебаний элементов конструкций // АКТ. 3. 1989. С. 139—147.
6. Фельше Г. А. и др. Динамика космических конструкций с сочленениями // АКТ. 7. 1989. С. 189—198.
7. Брайсон А., Еай Б. Моделирование упругих космических конструкций с помощью диаграммы полюсов и нулей // АКТ. 7. 1989. С. 199—207.
8. Беннет В. Г., Кватни Г. Г. Континуальное моделирование гибких конструкций применительно к управлению колебаниями // АКТ. 7 1990. С. 21—32.
9. Писаренко В. Г., Бойко А. Г., Кравченко В. П., Красношапка В. А. Метод расчета колебаний конструкций микроспутника с аппаратурой дистанционного зондирования Земли. Киев: Изд-во ИК НАНУ, 1997 21 с.
10. Писаренко Г. С. Актуальные вопросы прочности в современном машиностроении. Киев: Наукова думка, 1992. 192 с.
11. Писаренко Г. С., Яковлев А. П., Матвеев В. В. Вибропоглощающие свойства конструкционных материалов. Киев: Наукова думка, 1971. 376 с.
12. Самедов А. М. Деформирование и разрушение конструкций при термосиловых воздействиях. Москва: Стройиздат. 1989. 432 с.
13. Кравченко В. П. // Расчет тепловых полей многокомпонентных распределенных систем. Инженерно-физический журнал. 1992.
14. Limmerman D. C., Cudney H. H. Precifical implementation issues for active control of large flexible structures // Journal of vibration, acoustics, stress and reliability in design. № 3. 1989.
15. Писаренко В. Г. Кравченко В. П., Красношапка В. А., Медовой А. И. Выбор композитных материалов анизотропных оболочек дирижабля по критерию устойчивости формы при аэродинамических нагрузках // Труды III Международной конференции "Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение". Александров: ВНИИ-СИМС, 1997. Т. 2. С.314—328.

# ЗАТУХАНИЕ УПРУГИХ ВОЛН В ИОННЫХ МОНОКРИСТАЛЛАХ И ПЬЕЗОКЕРАМИКЕ ЦТС ПОСЛЕ ГИДРОСТАТИЧЕСКОГО СЖАТИЯ

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

Современные методы физической акустики кристаллов позволяют выявить и установить связь “свойство–структура” для каждого кристалла и осуществить контроль его структуры при широком спектре внешних воздействий. В работах [1—6] достаточно подробно исследованы механизмы взаимодействия ультразвуковых упругих волн с дислокационной структурой ионных кристаллов и доменной структурой пьезокерамики на основе цирконата и титаната свинца (ЦТС) при тепловом воздействии (в области температур 4.2—300 К для монокристаллов галогенидов щелочных металлов и при температурах выше комнатной  $T \geq T_K = 295$  К для пьезокерамики ЦТС). Эти механизмы позволили описать процессы микропластической деформации ионных кристаллов под действием напряжений акустических волн и изменения доменной структуры пьезокерамики.

Поскольку температура и давление являются равноправными термодинамическими параметрами, то возникает необходимость в исследовании механизмов взаимодействия ультразвуковых волн с дислокационной и доменной структурами материала при или после воздействия на него давления (сжатия). Цель настоящей работы состояла в экспериментальном исследовании логарифмического декремента затухающих колебаний ультразвуковых упругих волн  $\delta$  в ионных кристаллах KCl, KBr и пьезокерамике на основе оксидных твердых растворов (ТР) цирконата и титаната свинца системы  $Pb_{0.95}Sr_{0.05}(Zr_xTi_{1-x})O_3 + 1\% Nb_2O_5$  ( $46 \leq x \leq 60$ ) после воздействия на них гидростатического давления с помощью резонансного метода составного вибратора [1].

### Ионные диэлектрики

Монокристаллы KCl и KBr выращивались из расплава по методу Киропулоса из реактивов марки ХЧ (химически чистых) солей. Общее содержание примесей кальция, алюминия, железа, меди, магния (найденное по методу полуквантитативного спектрального анализа) было не более  $10^{-2}$  мол. %. Из монокристаллических слитков выкалывались образцы, ориентированные в  $\langle 100 \rangle$ . Все образцы подвергались дополнительному отжигу и перед измерением пластически деформировались сжатием ( $\sim 1\%$ ) при комнатной температуре (системы скольжений  $\{110\}\langle\bar{1}10\rangle$ ). После этого образец помещался в камеру высокого давления и подвергался гидростатическому сжатию до давления  $p = 1$  ГПа с последующим нахождением образца в камере высокого давления в течение 1, 20 и 40 ч. После этого образец извлекался из камеры, приклеивался к пьезокварцевому преобразователю и с помощью такого составного вибратора (на установке и по методике, подробно описанных в [1, 3]) исследовалось затухание ультразвуковых упругих волн (на частоте 100 кГц) в образцах из KCl и KBr.

На рис. 1, а приведены зависимости  $\delta(\epsilon_0)$  от относительной амплитуды деформации образца  $\epsilon_0$  из KCl при воздействии напряжений акустической волны в области амплитудно зависимого дислокационного внутреннего трения (АЗВТ): при  $\epsilon_0 \geq \epsilon_{кр}$  — критической амплитуды, при которой появляется АЗВТ [1]. Аналогичные зависимости  $\delta(\epsilon_0)$  наблюдались для KBr. Установлено, что критическая амплитуда  $\epsilon_{кр}$  не зависит от времени выдержки образца  $t_p$  в камере высокого давления, если  $t \leq 5$  ч, и несколько возрастает (смещаясь в сторону больших амплитуд  $\epsilon_0$ ), если  $t_p > 5$  ч. Для контрольного образца, находящегося при атмосферном давлении,  $\epsilon_{кр}$  увеличивается и смещается в сторону больших амплитуд  $\epsilon_0$ . Величина  $\delta$  при данной амплитуде  $\epsilon_0$  с увеличением времени  $t$  монотонно уменьшается. В логарифмическом масштабе  $\lg \delta - \lg(\epsilon_0 - \epsilon_{кр})$  зависимости  $\delta(\epsilon_0)$

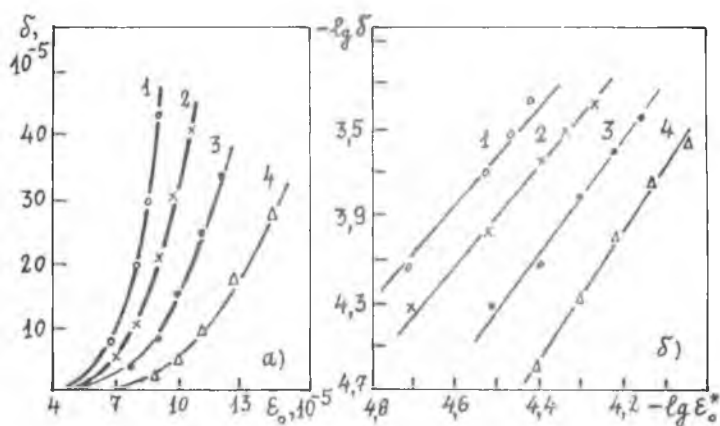


Рис. 1. Амплитудные зависимости декремента затухающих колебаний ультразвуковых упругих волн в пластически деформированных и подвергнутых гидростатическому сжатию монокристаллах KCl.

1 — контрольный образец (при  $p = p_{атм}$ ); 2, 3, 4 — после сжатия в течение соответственно 1 ч, 20 ч и 40 ч.

$=\delta(\epsilon_0 - \epsilon_{кр})$  линейные (рис. 1, б) и, следовательно, зависимости  $\delta(\epsilon_0^*) \sim (\epsilon_0^*)^n$  — степенные. Это приводит к тому, что функция распределения дислокаций по длинам дислокационных сегментов имеет тоже степенной вид  $N(L) \sim L^{-(n+4)}$ . Поскольку степенные зависимости  $\delta(\epsilon_0^*)$  и  $N(L)$  имеют место для монокристаллов, не подвергнутых гидростатическому сжатию, то можно сказать, что вид этих зависимостей сохраняется и после воздействия на кристалл высокого гидростатического давления.

Отмеченные выше закономерности можно, по-видимому, объяснить следующим образом. Для определенного интервала времени выдержки образца под давлением  $t \leq 5$  ч воздействие высокого давления на кристалл не приводит к изменению центров закрепления дислокаций. Для интервала  $t > 5$  ч в результате воздействия всестороннего сжатия на монокристаллы KCl и KBr происходит стимулированная

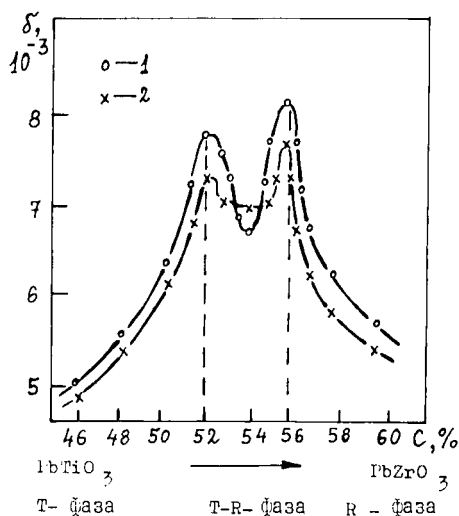
давлением структурная перестройка дефектов в дислокационной атмосфере и ядре, вследствие которой изменяются  $\epsilon_{кр}$  и параметр  $n$ . Для этого интервала  $t_p$  наблюдается аналогия в характере изменения  $\delta$  со временем выдержки образца при высоком давлении и с временем старения  $t_c$ : с возрастанием  $t_p$  и  $t_c$  затухание ультразвуковых упругих волн в образце уменьшается,  $\epsilon_{кр}$  смещается в сторону больших амплитуд деформации  $\epsilon_0$  и увеличивается наклон прямых линий  $\delta(\epsilon_0^*)$  (в логарифмическом масштабе) в области АЗВТ. Поэтому (учитывая также результаты работ [7—9]) можно предположить, что в дислокационной атмосфере (где концентрация примесных ионов относительно высока) происходит объединение примесно-вакансионных диполей в димеры и тримеры. Причем для определенного интервала времени выдержки  $t_p$  преимущественно образуются димеры, а с увеличением  $t_p$  происходит объединение диполей в тримеры. Соответствующим образом должна изменяться  $\epsilon_{кр}$  с возрастанием времени выдержки образца при высоком давлении.

Воздействие высокого гидростатического давления (до 1 ГПа) на пластически деформированные кристаллы вызывает миграцию точечных дефектов в область дислокационного ядра, рост дополнительных точек закрепления, уменьшение  $L_c$  (расстояния между точечными дефектами — центрами закрепления дислокаций — вдоль дислокационной линии) и соответствующее изменение показателя  $n$  в функции распределения дислокаций по длинам  $N(L)$  (рис. 1, б). Можно предположить (в соответствии с [7]), что в область ядра дислокации будут мигрировать генерируемые давлением дефекты Френкеля, образующие при  $T = 295$  К стабильные парные ассоциации типа шоттковских ( $V_a^+ V_c^-$ ) и антишоттковских ( $i_a^- i_c^+$ ) пар, которые могут служить новыми (после обработки давлением) стопорами дислокаций в монокристаллах KCl и KBr.

Таким образом, обработка пластически деформированных монокристаллов КС1 и КВг гидростатическим давлением (которая может быть названа в соответствии с [8] "изобарическим отжигом") является благоприятным фактором для упрочнения ионных кристаллических диэлектриков.

### **Пьезокерамика на основе оксидных ТР цирконата и титаната свинца**

Известно, что в пьезокерамике на основе оксидных ТР цирконата и титаната свинца ЦТС при определенных концентрациях ТР возможно существование Т (тетрагональной)-, R (ромбоэдрической)- фаз, а также области морфотропного фазового перехода (МФП), когда наблюдается сосуществование (Т-R) фазы [4, 5]. Мы провели исследования  $\delta$  в пьезокерамике ЦТС разного химического состава ( $46 \leq x \leq 60$ ), обратив основное внимание на приграничные к МФП области (со стороны Т- и R- фаз) и на область (Т-R)-фазы. Образцы соответствующего химического состава помещались в камеру высокого давления, подвергались сжатию до  $p = 1$  ГПа и находились при этом давлении в течение 24 ч. После такой обработки высоким давлением исследовалось затухание ультразвуковых упругих волн в этих материалах с помощью резонансного метода составного вибратора. На рис. 2 приведены зависимости логарифмического декремента затухающих колебаний ультразвуковых упругих волн  $\delta$  от содержания цирконата свинца в ТР на основе цирконата и титаната свинца до гидростатического сжатия (при атмосферном давлении  $p = p_{\text{атм}}$ ) и после обработки высоким давлением. Видно, что при  $p = p_{\text{атм}}$  на границах области МФП наблюдаются два максимума (пика)  $\delta$ , а внутри области — один минимум, приходящийся приблизительно на середину (Т-R)-области. При этом абсолютные значения экстремумов на границе МФП имеют разную величину: со стороны R-фазы большую величину, чем со стороны Т-фазы. После воздействия высокого давления уровень поглощения энергии ультразвуковых волн уменьшается в области Т-, R-фаз и на границах (Т-R)-области,



**Рис. 2.** Зависимости логарифмического декремента  $F_{TP}$  на основе цирконата и титаната свинца (легированных 1 %  $Nb_2O_5$ ) от содержания цирконата свинца.

1 — контрольный образец, 2 — образцы, подвергнутые гидростатическому сжатию.

а внутри области МФП несколько возрастает. При этом соотношения между величинами  $\delta$  со стороны Т- и R-фаз сохраняются: пик  $\delta$  со стороны R-фазы больше пика  $\delta$  со стороны Т-фазы на границах области МФП.

Механизм затухания ультразвуковых упругих волн в исследованных материалах связан со взаимодействием волн с подвижными (“вибрирующими”) доменными стенками разной ориентации: в Т-фазе это  $180^\circ$ - и  $90^\circ$ -ные домены, в R-фазе это  $180^\circ$ -,  $109^\circ$ - и  $71^\circ$ -ные домены. Вклад различ-

ных доменов со стороны T- и R- фаз в  $\delta$  определяет разную высоту акустического пика. Внутри МФП наличие областей разной симметрии приводит к ограничению подвижности доменных стенок разной ориентации и соответствующему уменьшению затухания волн в этой области. После обработки высоким давлением подвижность доменных стенок уменьшается, понижается и уровень поглощения энергии ультразвуковых волн (уменьшается высота акустического пика на границе МФЛ со стороны T- и R- фаз). Внутри области МФП давление, по-видимому, стимулирует подвижность стенок разной ориентации и вследствие этого несколько возрастает уровень поглощения энергии волн.

### Список литературы

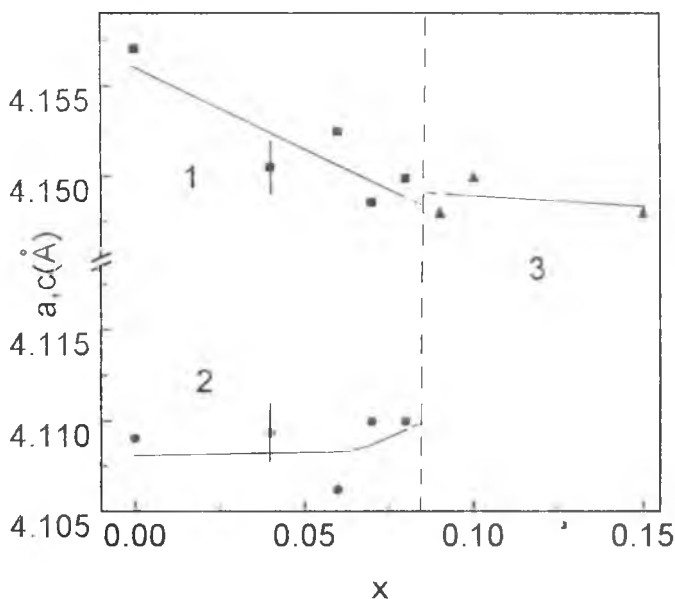
1. Ботани А. А., Воробьев А. А., Ульянов В. Л. Радиационная физика ионных кристаллов. М.: Атомиздат, 1980. 208 с.
2. Никаноров С. П., Кардашев Б. К. Упругость и дислокационная неупругость кристаллов. М.: Наука, 1985. 250 с.
3. Кучин В. А., Ульянов В. Л. Упругие и неупругие свойства кристаллов. М.: Энергоатомиздат, 1986. 136 с.
4. Желудев И. С. Физика кристаллических диэлектриков. М.: Наука, 1968. 464 с.
5. Смоленский Г. А., Боков В. А., Исупов Е. А. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Л.: Наука, 1971. 476 с.
6. Ульянов В. Л., Медовой А. И., Чернов И. П. // Труды II Международной конференции "Реальная структура и свойства ацентричных кристаллов". Александров, 1995. С. 26—47.
7. Зайцев В. И. Физика пластичности гидростатически сжатых кристаллов. Киев: Наукова думка, 1983. 186 с.
8. Ерофеев Б. Н., Мелентьев А. Г., Надгорный Э. М. // Физика твердого тела. 1976. Т. 18. № 8. С. 2252—2255.
9. Pozniak J., Berg G., Galbatar T. // Phys. Status Solidi. 1987. V. B143. № 1. P. 37—42.

# ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ И СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{PbZrO}_3\text{—Pb}(\text{Mg}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$

В. В. Шварцман, Е. Д. Политова, С. Ю. Стефанович

Поиск новых составов, перспективных для создания керамических рабочих тел для криогенных устройств, основанных на электрокалорическом (ЭК) охлаждении, проводится среди твердых растворов на основе цирконата свинца  $\text{PbZrO}_3$  [1–3]. При этом предполагается, что наибольшие значения ЭК эффекта могут быть получены при индуцированных электрическим полем фазовых переходах из анти-сегнетоэлектрического (АСЭ) в сегнетоэлектрическое (СЭ) состояние [4]. Большой электрокалорический эффект связан с необычными свойствами существующей в  $\text{PbZrO}_3$  в узком интервале температур ниже  $T_c = 30^\circ\text{C}$  ромбоэдрической релаксорной фазы [5]. Для более полного изучения и практического использования ценных свойств релаксорной фазы неоднократно предпринимались попытки расширить ее температурный диапазон путем образования различных видов твердых растворов на основе  $\text{PbZrO}_3$ .

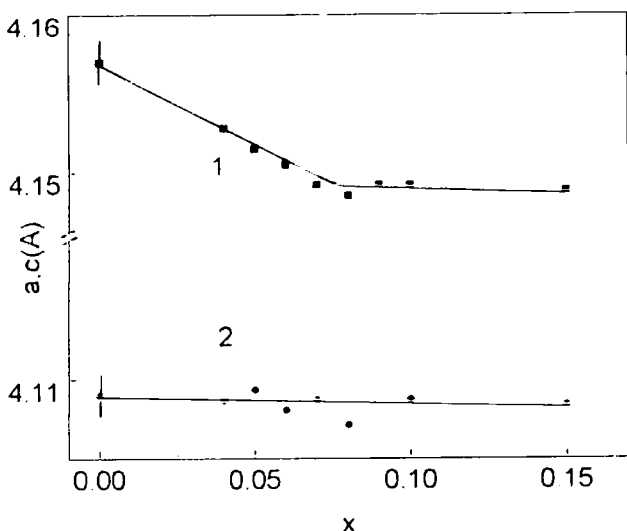
В данной работе изучены структура, диэлектрические и сегнетоэлектрические свойства твердых растворов в системе  $\text{Pb}[\text{Zr}_{1-x}(\text{Mg}_{0.5}\text{W}_{0.5})_x]\text{O}_3$  ( $0 < x < 0.15$ ). Керамические образцы получали методом твердофазного синтеза при  $T_1 = 800^\circ\text{C}$ ,  $t = 6\text{—}12$  ч, и  $T_2 = 1100\text{—}1250^\circ\text{C}$ ,  $t = 1\text{—}2.5$  ч в соответствии с [6]. Для получения более плотной керамики в шихту добавляли 1 мол. %  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Синтезированы также составы из интервала  $x = 0.7\text{—}0.8$  с замещением двух ат. %  $\text{Zr}^{4+}$  катионами  $\text{Nb}^{5+}$  в позициях В и двух ат. %  $\text{Pb}^{2+}$  катионами  $\text{Na}^{1+}$  в позициях А перовскитной решетки. Образцы изучали методами рентгенофазового анализа (РФА) и генерации второй гармоники лазерного излучения (ГВГ). Диэлектрические параметры  $\epsilon$  и  $\text{tg } \delta$  измеряли на частотах 1 кГц—1 МГц. Характеристики электрической поляризации



**Рис. 1.** Концентрационные зависимости параметров псевдотетрагональной  $a_T$  (1) и  $c_T$  (2) и ромбоэдрической  $a_{РД}$  ячейки образцов, полученных при  $T_2 = 1100^\circ\text{C}$ .

определяли по петлям диэлектрического гистерезиса на частоте 50 Гц в поле напряженностью до 15 кВ/см.

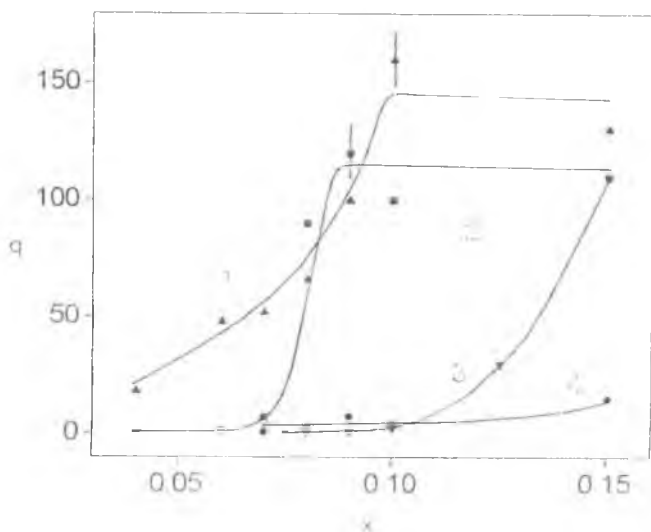
Методом РФА установлено, что в образцах, синтезированных при  $T_2 = 1100^\circ\text{C}$  (I партия), элементарная ячейка является ромбической при  $x < 0.08$  и ромбоэдрической при  $x > 0.09$  (рис. 1). Все образцы с  $x < 0.15$ , спеченные при  $T_2 < 1250^\circ\text{C}$  (II партия), имеют ромбическую элементарную ячейку. Образцы, содержащие 1 мол. % оксида висмута (III партия), в зависимости от режима термообработки, имеют ромбическую элементарную ячейку во всем интервале кон-



**Рис. 2.** Концентрационные зависимости параметров  $a_T$  (1) и  $c_T$  (2) псевдотетрагональной ячейки образцов, полученных при  $T_2 = 1100^\circ\text{C}$  с добавлением 1 ат. % оксида висмута.

центраций  $x < 0.15$  (рис. 2), либо ромбоэдрическую при  $x > 0.12$ . Уменьшение объема ячейки при увеличении  $x$  подтверждает образование твердых растворов в изученном интервале концентраций  $0 < x < 0.15$ .

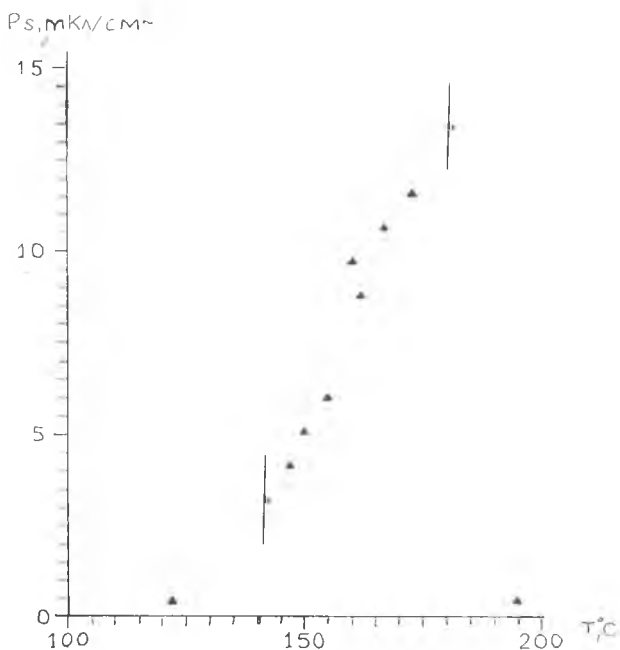
По данным метода ГВГ, образцы I партии с  $x < 0.04$  с малой величиной сигнала  $q = I_{2\omega} / I_{2\omega(\text{SiO}_2)} < 1$  являются центросимметричными (ЦС), а образцы с  $x > 0.09$  — нецентросимметричными (НЦС) ( $q > 50$ ); в интервале концентраций  $0.04 < x < 0.09$   $q$  монотонно увеличивается (рис. 3, кривая 1). Образцы III партии демонстрируют разное поведение  $q$ , коррелирующее со структурными изменениями: четко выраженную границу между ЦС и НЦС составами,



**Рис. 3.** Концентрационные зависимости интенсивности сигнала ГВГ  $q = I_{2\omega}/I_{2\omega}(\text{SiO}_2)$  для образцов партии I (1), II (2, 3) и III (4).

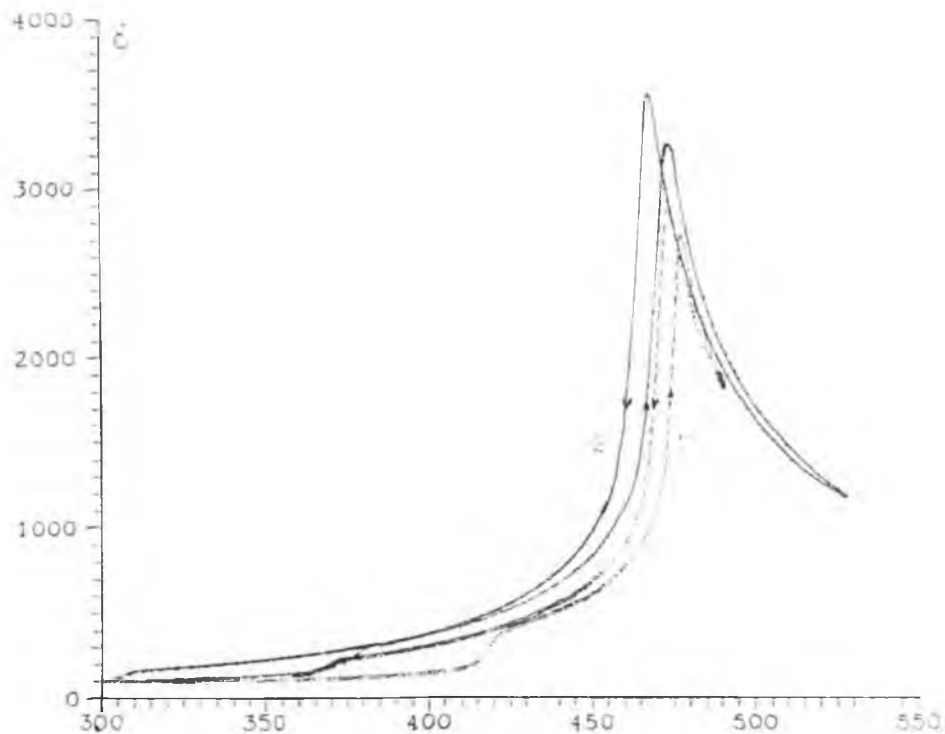
либо плавный переход (рис. 3, кривые 2, 3). Величина  $q$  для образцов II партии не превышает значения  $q = 15$ . Температурные зависимости  $q(T)$  типичны для фазовых переходов I рода с температурным гистерезисом  $> 10$  К.

На всех ромбоэдрических образцах наблюдали петли диэлектрического гистерезиса при комнатной температуре, а на образцах, имеющих при комнатной температуре ромбическую ячейку, в интервале температур 420—500 К. На рис. 4 показана зависимость  $P_s(T)$  для образца с  $x = 0.075$ : переход АСЭ—СЭ более размыт, чем переход из СЭ в параэлектрическое состояние. Переход в параэлектрическую фазу характеризуется четко выраженными максимумами диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ , тогда как низкотемпера-



**Рис. 4.** Температурная зависимость спонтанной поляризации  $P_s$  для образца с  $x = 0.075$ .

турный переход из АСЭ в СЭ фазу размытыми ступеньками  $\epsilon$  и большим температурным гистерезисом, увеличивающимся с  $x$  (рис. 5). Составы из партий I и III, близкие к морфотропной границе, характеризуются максимальными пиковыми значениями  $\epsilon$ . Результаты диэлектрических измерений показали также, что гетеровалентные замещения в



**Рис. 5.** Температурные зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  для образцов партии III с  $x = 0.08$  (1) и 0.10 (2).

позициях А и В перовскитной решетки влияют на величину гистерезиса и температуру  $T_1$  перехода АСЭ–СЭ: следствием замещений донорного типа (свинца висмутом или циркония ниобием) явилось увеличение гистерезиса и снижение  $T_1$ , а замещение акцепторного типа (свинца натрием) привело к уменьшению температурного гистерезиса и степени размытия перехода. Построенная фазовая диаграмма демонстрирует расширение температурной области стабильности СЭ фазы в интервале  $x < 0.15$  (рис. 6).

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют, что расширение температурной области стабильности высокотемпературной СЭ фазы в системе  $\text{Pb}[\text{Zr}_{1-x}(\text{Mg}_{0.5}\text{W}_{0.5})_x]\text{O}_3$  подобно наблюдаемому в системе  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  при концентрациях титана  $< 5\%$ . Вторые компоненты в этих системах различаются по структуре и характеру дипольного упорядочения:  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  — тетрагональный сегнетоэлектрик, а магновольфрамат свинца — ромбический антисегнетоэлектрик с упорядоченным размещением катионов в подрешетке В. Тем не менее, для формирования СЭ состояния в обеих системах наиболее важным оказывается размерное несоответствие катионов типа В, определяющее локальные искажения структуры и возникновение спонтанной поляризации. Изменение структуры и интенсивности сигнала ГВГ в керамике системы  $\text{Pb}[\text{Zr}_{1-x}(\text{Mg}_{0.5}\text{W}_{0.5})_x]\text{O}_3$ , вызываемое добавлением оксида висмута, свидетельствует о высокой чувствительности свойств твердых растворов к концентрации и типу замещений (дефектов) в катионных подрешетках свинца и кислорода. Гетеровалентные добавки к составу твердого раствора влияют на формирование определяемой рентгенографически симметрии решетки. Механизм этого влияния в настоящий момент не вполне ясен. Согласно результатам, полученным с помощью метода просвечивающей электронной микроскопии [7], сегнетоэлектрические домены в высокотемпературной ромбоэдрической фазе в керамике  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})\text{O}_3$  разбиваются на локальные области ромбической симметрии размером  $\sim 50\text{--}100 \text{ \AA}$ , и ромбоэдричес-

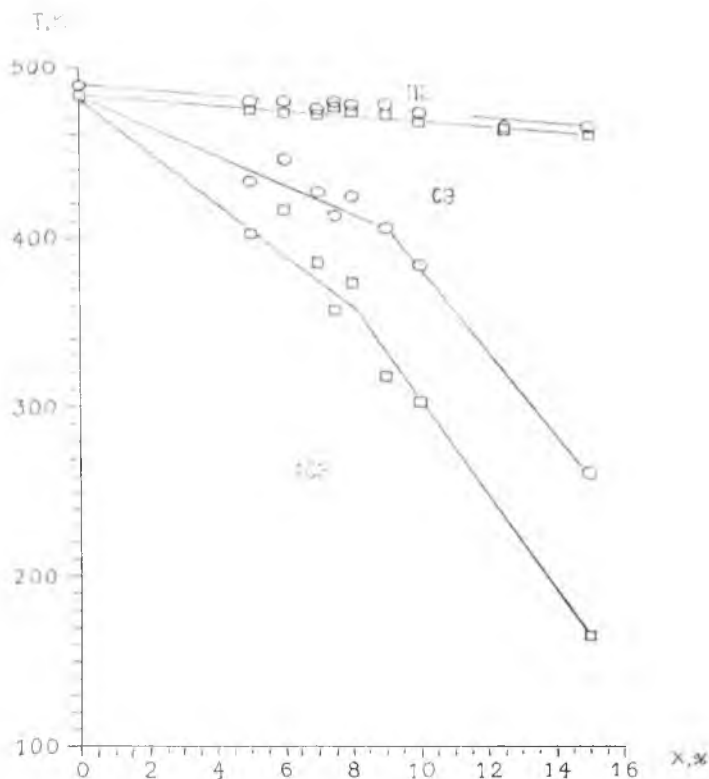


Рис. 6. Фазовая диаграмма для системы  $\text{PbZrO}_3\text{-Pb}(\text{Mg}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$  (○ — режим нагрева, □ — режим охлаждения).

кая симметрия является лишь следствием усреднения по их множеству. По-видимому, такая сложная субдоменная структура является отличительной особенностью релаксорной фазы в твердых растворах на основе  $\text{PbZrO}_3$ .

### Список литературы

1. *Sinyavsky Y. V., Brodyansky V. M.* Experimental testing of ferroelectric cooling with transparent ferroelectric ceramic as a working body // *Ferroelectrics*, 1992. V. 131. P. 321—325.
2. *Thacher P. D.* Electrocaloric effects in some ferroelectric and antiferroelectric  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  compounds // *Journ. Appl. Phys.* 1968. V. 39. № 4. P. 1996—2002.
3. *Tuttle B. A., Payne D. A.* The effects of microstructure on the electrocaloric properties of  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Sn}, \text{Ti})\text{O}_3$  ceramics // *Ferroelectrics*. 1981. V. 37. P. 603—606.
4. *Биркс Э. Х.* Некоторые термодинамические аспекты электрокалорического эффекта // *Фазовые переходы и сопутствующие им явления в сегнетоэлектриках*. Рига, 1994. С. 171—182.
5. *Lowless W. N.* Electrocaloric effect in antiferroelectric  $\text{PbZrO}_3$  // *Ferroelectric Letters Section*. 1991. V. 15. № 1. P. 27—31.
6. *Kobayashi T., Sigiyaama Sh., Uchino K.* Dielectric properties in solid solution systems  $\text{PbZrO}_3\text{--Pb}(\text{Mo}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$  ( $\text{M} = \text{Mg}, \text{Co}$ ) // *Ferroelectric Letters*. 1987. V. 7. № 4. P. 75—82.
7. *Xu Z., Dai X., Li L.-F., Viehland D.* Evidence of M-type oxygen octahedra rotations in the high-temperature rhombohedral ferroelectric phase region of  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})\text{O}_3$  // *Appl. Phys. Letters*. 1995. V. 66. № 22. P. 2913—2965.

# ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ В СИСТЕМАХ (Ba, La)PbO<sub>3</sub> И (Ba, La)(Pb, Ag)O<sub>3</sub>

К. И. Фуралева, Г. В. Лопухова, А. В. Митин,  
С. Г. Прутченко, Е. Д. Политова

Одним из направлений поиска и создания оксидных "безмедных" сверхпроводников является модифицирование свойств твердых растворов вблизи границы перехода "металл-диэлектрик". Существование сверхпроводящих (СП) фаз в твердых растворах Ba(Pb, Bi)O<sub>3</sub> и Ba(Pb, Sb)O<sub>3</sub> [1—3], дает основания для дальнейшего поиска сверхпроводящих фаз на основе металлооксида BaPbO<sub>3</sub>. Ранее изучены твердые растворы в системах на основе BaPbO<sub>3</sub> с изо- и гетеровалентными замещениями бария и свинца катионами Sr, Y и La [4—7]. Особенностью этих систем является наличие переходов металл-диэлектрик, кроме того, в системах (Ba, La)PbO<sub>3</sub> и (Ba, Y)PbO<sub>3</sub> при температурах ниже 50 К выявлены сверхпроводящие состояния.

В данной работе изучены фазообразование и свойства твердых растворов в системах с гетеровалентными замещениями (Ba<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>)PbO<sub>3</sub> (I) и (1-x)BaPbO<sub>3</sub>-xLa(Pb<sub>2/3</sub>Ag<sub>1/3</sub>)O<sub>3</sub> (II).

## Экспериментальная часть

Керамические образцы в системах (I) и (II) получали методом твердофазного синтеза. Твердофазное взаимодействие в смеси оксидов BaO<sub>2</sub>-PbO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> происходит через промежуточную стадию образования BaPbO<sub>3</sub> при 600°C, и лишь затем при температурах > 900°C осуществляется взаимодействие с оксидом лантана в системе (1-x)BaPbO<sub>3</sub>-xLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-xPbO. При этом образуется значительное количество примесной фазы La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·4PbO и наблюдаются повышенные потери оксида свинца [4]. В связи с этим образцы системы I получали из предварительно спеченных при T = 1250°C стехиометрических смесей BaCO<sub>3</sub> и La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ос. ч.) и PbO<sub>2</sub> (ч.) при T = 1000—1100°C. Образцы системы II получа-

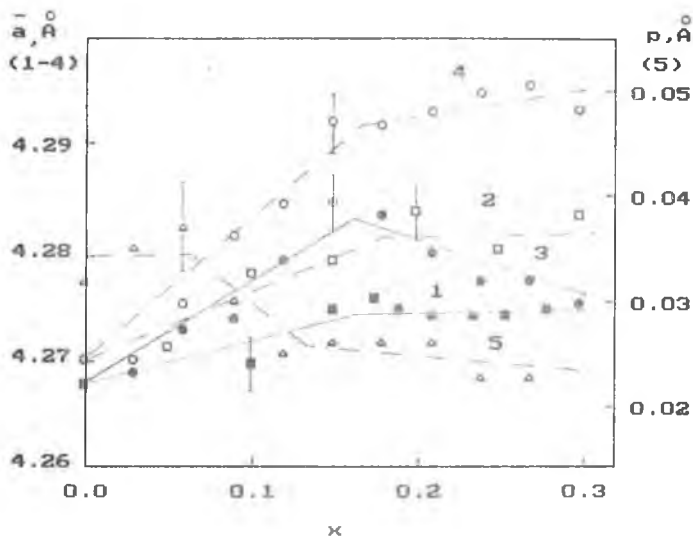
ли из стехиометрических смесей оксидов  $\text{BaO}_2$  (ч. д. а.),  $\text{PbO}_2$  (ч.),  $\text{La}_2\text{O}_3$  (ос. ч.) и  $\text{Ag}_2\text{O}$  (ч.), при  $T_1 = 600^\circ\text{C}$  и  $T_2 = 1000\text{—}1100^\circ\text{C}$ . Часть образцов дополнительно закаливали от  $T = 1050^\circ\text{C}$ .

**Методы исследования.** Керамические образцы изучали методами рентгенофазового анализа (ДРОН-3М,  $\text{Cu-K}_\alpha$ -излучение), электронной микроскопии (JSM-35CF), включая количественный микрорентгеноспектральный анализ состава, ИК-спектроскопии (спектрофотометр PE-580). Сопротивление образцов при комнатной температуре измеряли по двухконтактной схеме вольтметром В7-38 и тераомметром Е6-13А. Температурные зависимости сопротивления образцов в интервале температур 4—300 К измеряли четырехзондовым методом на постоянном токе с регистрацией сигнала компаратором Р-3003 с разрешением  $10^{-7}$  В.

### Результаты и их обсуждение

Согласно результатам РФА, в изученной области концентраций образуются твердые растворы с моноклинно искаженной перовскитной ячейкой. В обеих системах параметр  $\bar{a} = V^{1/3}(x)$  увеличивается в интервале  $x = 0\text{—}0.15$ , при дальнейшем увеличении  $x$   $\bar{a}$  практически не меняется. У закаленных образцов увеличение параметра  $\bar{a}$  наблюдается до  $x = 0.3$ . Параметр  $p = (c_p - a_p)$ , характеризующий степень отклонения искаженной ячейки от кубической, не меняется в системе I и уменьшается с ростом  $x$  в системе II (рис. 1).

Приведенные в табл. 1 результаты определения состава по отдельным зернам керамики (усреднение проводилось по 5—10 точкам) подтверждают замещение бария лантаном до 20—25 ат. %, а свинца — серебром не более 5 ат. % в решетке перовскита, т. е. в обеих системах реальная концентрация этих элементов ниже закладываемой. Концентрация La выше у закаленных образцов системы II, но определяемый методом МРСА состав зерен таков, что при  $x > 0.15$  часть катионов лантана должна находиться в позициях В. Это согласуется с наблюдаемым увеличением объема закаленных образцов и соответствует ионным радиусам. Согласно полученным данным, использование предварительно



**Рис. 1.** Концентрационная зависимость параметра  $a = V^{1/3}$  перовскитной подъячейки в системах  $(\text{Ba}, \text{La})\text{PbO}_3$  (1 и 2) и  $(\text{Ba}, \text{La})(\text{Pb}, \text{Ag})\text{O}_3$  (3 и 4), (2 и 4 — закаленные образцы), параметра  $p$  (5).

спеченных композиций  $\text{BaCO}_3\text{-La}_2\text{O}_3$  для получения образцов системы I приводит к незначительному (не более 5 ат. %) увеличению реальной концентрации лантана в сравнении со значениями для образцов, полученных обычным способом. Практически для всех образцов определенное содержание свинца таково, что возможно наличие некоторого его количества (< 5 ат. %) в позициях А решетки. Такое повышение концентрации свинца в зернах свидетельствует, скорее всего, об обогащении поверхности зерен оксидом  $\text{PbO}$  на этапе, предшествующем его испарению. Поверхность образцов, полученных при  $T = 1100^\circ\text{C}$ , подплавлена, в электронном микроскопе был виден межзеренный слой толщиной 0.2—0.5 мкм, в котором концентрация La практически в два раза выше, чем в зернах. Это свидетельствует о распаде твердого раствора с выделением лантана в межзе-

Таблица 1

Содержание катионов бария, лантана, свинца и серебра на элементарную ячейку в перовскитных твердых растворах системы II

x (по шихте)	T <sub>2</sub> , °C	Ba (±0.01)	La (±0.01)	Pb (±0.01)	Ag (±0.01)
0.00	1050	0.92	—	1.03	—
0.15	1050	0.80	0.14	0.99	0.01
0.21	1050	0.77	0.15	0.99	0.02
0.30	1050	0.80	0.16	0.97	0.03
0.15	1050 (закал.)	0.94	0.15	0.92	0.01
0.18	1050 (закал.)	0.95	0.17	0.90	0.01
0.30	1050 (закал.)	0.90	0.18	0.92	0.01
0.09	1100 (зерно)	0.88	0.11	1.01	0.01
0.09	1100 (гран.)	0.83	0.09	1.02	0.01
0.15	1100 (зерно)	0.86	0.10	0.99	0.01
0.15	1100 (гран.)	0.62	0.22	1.02	0.01
0.21	1100 (зерно)	0.88	0.11	0.98	—
0.21	1100 (гран.)	0.64	0.23	1.01	0.01
0.27	1100 (зерно)	0.84	0.08	1.01	0.01
0.27	1100 (гран.)	0.61	0.23	1.02	0.02

ренную фазу. При продолжительном обжиге наблюдается изменение состава и морфологических характеристик керамики — на поверхности зерен формируются фазы прорастания, представляющие собой фазы гомологического семейства  $Ba_{n+1}Pb_nO_{3n+1}$ . В [4, 5] в образцах  $BaPbO_3$  зарегистрированы фазы  $Ba_3Pb_2O_7$  и  $Ba_4Pb_3O_{10}$  на расстоянии 50 мкм от поверхности образца после обжига в течение 120 ч.

В ИК-спектрах образцов системы II присутствует полоса поглощения в интервале частот  $335-460\text{ см}^{-1}$ , отвечающая характеристическим колебаниям связи Pb-O (табл. 2). Наблюдающиеся изменения в области низкочастотных колебаний согласуются с характером замещений и соответствующим изменением длин связей и масс атомов. Так, увеличение частоты колебаний этой полосы поглощения от  $360$  до  $450\text{ см}^{-1}$  при увеличении значения x от 0 до 0.27, по-ви-

Таблица 2

## Частота колебаний связи Pb-O

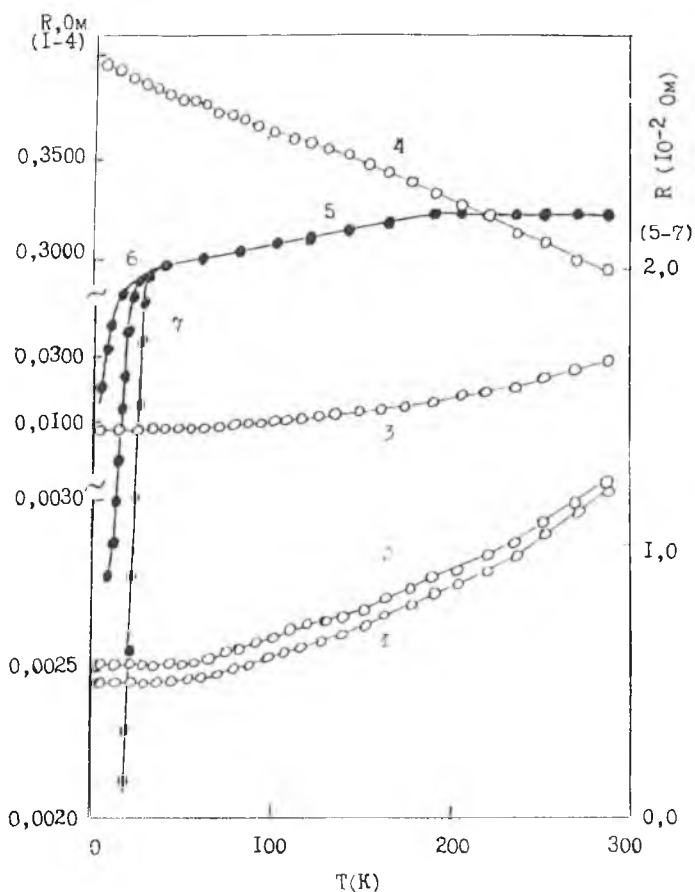
x	Частота (см <sup>-1</sup> )						
0.00 (T <sub>2</sub> = 1100°C)		610 сл	560 сл	470 сл		360 ср	300 сл
0.06 (T <sub>2</sub> = 1050°C)		610 сл	560 сл	470 сл	430 сл		300 сл
0.15 (T <sub>2</sub> = 1050°C)		615 сл	575 сл	470 сл	430 ср	400 сл	360 сл
0.27 (T <sub>2</sub> = 1050°C)	660 сл		560 сл	450 ср		360 сл	290 сл
0.06 (закал.)		615 сл		470 сл		360 сл	300 сл
0.30 (закал.)	640 ср		560 сл	470 сл		335 с	270 сл
PbO <sub>2</sub>	620 ср		540 сл			340 сл	265 сл
PbO				470 сл		355 ср	290 с

димому, преимущественно определяется уменьшением массы атома при замещении свинца серебром. А снижение частоты колебаний закаленных образцов с  $x > 0.15$  от 430—450 см<sup>-1</sup> до 335—360 см<sup>-1</sup> обусловлено значительным увеличением объема ячейки и длин связей Pb-O.

Образцы обеих систем имеют низкое сопротивление при комнатной температуре  $\rho_k$  ( $\sim 3 \text{ мОм} \cdot \text{см}^{-1}$ ) и металлический тип проводимости. В результате закаливания  $\rho_k$  образцов системы II с  $x > 0.15$  увеличивается, а характер электропроводности становится полупроводниковым (рис. 2) — происходит переход типа металл-диэлектрик. Для образцов системы I с  $x = 0.3$  наблюдалось зануление кривых R(T).

Таким образом, в системе II локализация носителей заряда осуществляется только в результате закаливания образцов — при расширении решетки до некоторого “критического” значения, совпадающего с характерным значением вблизи перехода металл-диэлектрик в системах (Ba, K)BiO<sub>3</sub> и Ba(Pb, Bi)O<sub>3</sub> ( $a = 4.282\text{—}4.293 \text{ \AA}$ ).

В системе I гетеровалентное замещение катионов бария менее электроположительными катионами лантана приводит к изменению характера связей Pb-O, которое можно рассматривать как ослабление стабилизации высокой степени окисления катиона свинца (+4) в октаэдрических позициях решетки или как уменьшение формального заряда



**Рис. 2.** Температурные зависимости сопротивления для образцов системы  $(\text{Ba}, \text{La})(\text{Pb}, \text{Ag})\text{O}_3$  с  $x = 0.27$  (1), 0.15 (2), 0.30 (3), 0.15 (закаленный) (4) и системы  $(\text{Ba}, \text{La})\text{PbO}_3$  с  $x = 0.30$  (5—7).

свинца. Зануление кривых  $R(T)$  в этой системе свидетельствует о возникновении сверхпроводящего состояния путем самоорганизации системы, необходимым условием для проявления которой, очевидно, является неоднородность состава, обеспечивающая флуктуации и упорядочение валентности, сопровождающееся конденсацией сверхпроводящей фазы в небольшом объеме образца, скорее всего на поверхности зерен [8—10]. Снижение  $T_c$  при повышении измерительного тока (рис. 2, кривые 5—7), а также отсутствие диамагнитных аномалий на температурной зависимости магнитной восприимчивости подтверждают этот вывод.

В работах [11, 12] обобщен экспериментальный материал по сверхпроводящим фазам, содержащим в своем составе катионы Ti, Bi, Nb и Pb, и сделано заключение о корреляции  $T_c$  сверхпроводящей фазы с изменением формального заряда на катионе, "определяющем" СП свойства. Характер изменения свойств в системах I и II, а также в системах  $Ba(Pb, Y)O_3$  и  $Ba(Pb, La)O_3$  [5—7] вписывается в рамки такого подхода (несмотря на его очевидную упрощенность), предполагающего необходимость оптимизации размерного и электронного факторов для возникновения СП состояния. При замещении свинца лантаном или иттрием решетка расширяется до "нужных" значений, однако, ввиду отсутствия условий для изменения зарядового состояния свинца, реализация СП невозможна. Аналогично, в системе II достижение "критического" значения объема и тенденция к кубической симметрии (уменьшение параметра  $p$ ) (согласно теоретическим данным авторов [13], максимальное значение  $T_c$  может быть достигнуто у сверхпроводников с кубической структурой), не "подкреплены" изменением зарядового фактора при одновременном замещении донорной (в позиции А) и акцепторной (в позиции В) добавками. Соответственно, сверхпроводящие фазы также не обнаружены. В системе I оптимальное сочетание обоих факторов и возникновение сверхпроводящих фаз достигается случайным образом вследствие химической неоднородности состава и соответствующих локальных флуктуаций заряда. Таким об-

разом, полученные результаты свидетельствуют о возможности реализации объемной сверхпроводимости в системах на основе  $\text{BaPbO}_3$  в том случае, если удастся осуществить одновременно оптимальные изо- и гетеровалентные замещения.

### Список литературы

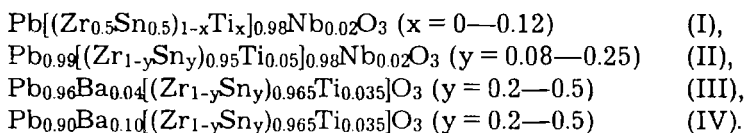
1. Sleight A. W., Gillson J. L., Bierstedt P. E. // *Solid State Commun.* 1975. V. 71. № 7. P. 573.
2. Cava R. J., Battlog B., Espinoza C. P. et al. // *Nature.* 1989. V. 339. № 6222. P. 291.
3. Габович А. М., Моисеев Д. П. // *Успехи физических наук.* 1986. Т. 150. В. 4. С. 599.
4. Ольховик И. В., Политова Е. Д., Федотова М. В. и др. // *ЖНХ.* 1993. Т. 38. № 9. С. 1461.
5. Ольховик И. В., Политова Е. Д., Прутченко С. Г. и др. // *Неорганические материалы.* 1993. Т. 29. № 8. С. 1125.
6. Ольховик И. В., Политова Е. Д., Митин А. В. и др. // *Неорганические материалы.* 1994. Т. 30. № 3. С. 402.
7. Ольховик И. В., Политова Е. Д., Митин А. В. и др. // *Вестник ЛГУ, химия.* 1994. № 4—5.
8. Nakamura A. // *Solid State Ionics.* 1991. V. 49. № 1. P. 9.
9. Митин А. В. // *СФХТ.* 1994. Т. 7. № 1. С. 62.
10. Сонин Э. Б. // *Письма в ЖЭТФ.* 199???. Т. 476. В. 8. С. 415.
11. Кузьмичева Г. М. // *ЖНХ.* 1994. Т. 39. № 8. С. 1235.
12. Мурашов В. В., Кузьмичева Г. М., Митин А. В. // *ЖНХ.* Т. 39. № 7. С. 1192.
13. Ihara H., Bushida K., Terada N. et al. // *Physica C.* 1991. V. 185. P. 1567.

# СТРУКТУРА И СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Sn}, \text{Ti})\text{O}_3$

С. Е. Аксенов, Е. В. Ловкова, Е. Д. Политова,  
С. Ю. Стефанович

Керамика в системе  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Sn}, \text{Ti})\text{O}_3$  привлекает внимание из-за близости внутренней энергии сегнетоэлектрического (СЭ) и антисегнетоэлектрического (АСЭ) состояния фаз, граничащих на фазовых диаграммах, и вытекающей из этого возможности индуцированного электрическим полем перехода из АСЭ в СЭ состояние. Это открывает перспективы для использования сопровождающих такой переход скачков электромеханических и термодинамических параметров в твердотельных устройствах преобразования энергии [1], в частности, в криогенных [2—4]. В основе электрокалорического охлаждения лежит электрокалорический (ЭК) эффект, наиболее выраженный в сегнетоэлектриках при температурах структурных фазовых переходов.

В данной работе изучены структура, диэлектрические свойства и фазовые состояния твердых растворов в системах:



Выбор объектов исследования обусловлен задачей создания керамики для электрокалорических применений с температурой фазовых переходов вблизи и ниже комнатной. В керамике системы I, соответствующей составу с  $x = 0.09$ , при индуцированном электрическим полем напряженностью  $\sim 20$  кВ/см фазовом переходе из АСЭ в СЭ состояние было достигнуто изменение температуры  $\Delta T = 1.2$  К [5]. Наибольшее экспериментальное значение  $\Delta T = 2.6$  К было получено в образцах системы II с  $x = 0.20$  при  $150^\circ\text{C}$  [6]. Интегральное значение ЭК эффекта  $\Delta T = 1.5$  К в скандотанта-

лате свинца и его твердых растворах со значениями  $T_c$ , перекрывающими интервал рабочих температур холодильных установок, было бы достаточным для использования в качестве рабочего тела при условии более низкой стоимости керамики. Таким образом, задача получения керамики с высоким ЭК эффектом на основе системы  $Pb(Zr, Sn, Ti)O_3$  либо на основе других СЭ оксидов остается актуальной.

Для оценки перспектив применения керамики на основе цирконата свинца в качестве рабочего тела в устройствах электрокалорического охлаждения в первую очередь необходимы данные об изменении диэлектрических параметров и особенностях размытия фазовых переходов. Синтез систем I, II проводили с учетом результатов работ [5, 6]. Системы III и IV синтезированы нами впервые.

Керамические образцы получали методом твердофазного синтеза из соответствующих оксидов и карбонатов при  $T_1 = 800\text{—}900^\circ\text{C}$ ,  $t = 6$  ч;  $T_2 = 1250\text{—}1300^\circ\text{C}$ ,  $t = 1\text{—}2$  ч, в закрытых тиглях в атмосфере паров оксида свинца [7]. Образцы изучали методами рентгенофазового анализа (РФА), генерации второй гармоники (ГВГ) лазерного излучения и диэлектрических измерений. Идентификацию СЭ состояния и измерения величины спонтанной поляризации проводили с использованием модифицированной схемы Сойлера-Тауэра.

Согласно результатам РФА, твердые растворы имеют ромбическое (псевдотетрагональное) строение АСЭ фазы  $PbZrO_3$  при  $x < 0.08$  (I),  $y > 0.21$  (II),  $y > 0.3$  (III), которое изменяется на ромбоэдрическое при  $x > 0.09$  (I),  $y < 0.21$  (II),  $y = 0.2\text{—}0.3$  (III),  $y = 0.2\text{—}0.5$  (IV). На рис. 1 и 2 приведены концентрационные зависимости параметров тетрагональной подъячейки для систем I, III и IV. Параметры  $a_T$  и  $c_T$  связаны с параметрами ромбической элементарной ячейки  $a_p$ ,  $b_p$ ,  $c_p$  и параметрами моноклинно искаженной перовскитной подъячейки  $a_m = c_m$ ,  $b_m$  следующими соотношениями:  $a_p = 2a_m \sin \beta/2$ ,  $b_p = 4a_m \cos \beta/2$ ,  $c_p = 2b_m$  и  $a_T = a_m = c_m$ ,  $c_T = b_m$ ,  $\beta \sim 90^\circ$ . Образцы системы II в области концентраций  $y = 0.16\text{—}0.24$  содержат помимо основной ромбической фазы также и некоторое количество ромбоэдрической фазы, а ромбоэдри-

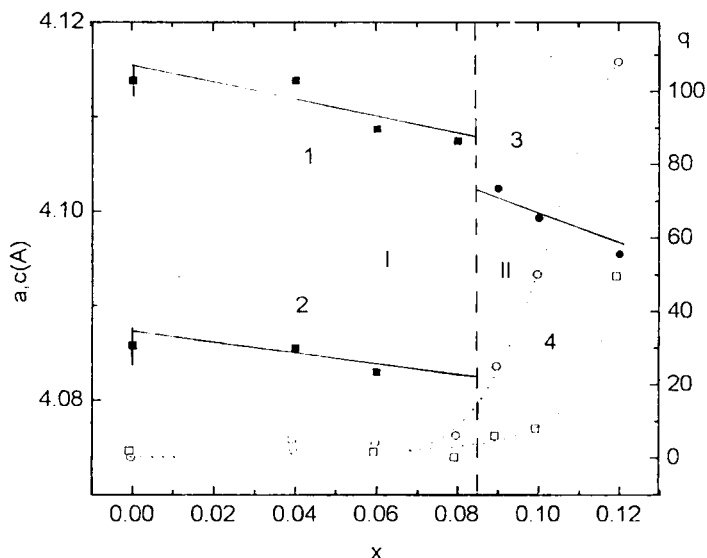


Рис. 1. Концентрационные зависимости параметров  $a_T$  (1),  $c_T$  (2),  $a_{рд}$  (3) и  $q = I_{2\omega}/I_{2\omega}(\text{SiO}_2)$  (4) для образцов системы  $\text{Pb}[(\text{Zr}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})_{1-x}\text{Ti}_x]_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_3$ , полученных при  $T_2 = 1300^\circ\text{C}$  (1 ч) (■, ● и □) и  $T_2 = 1250^\circ\text{C}$  (1 ч) (○).

ческие образцы системы IV с  $y = 0.4-0.5$  — ромбической фазы.

Метод генерации второй оптической гармоники лазерного излучения обладает высокой чувствительностью к наличию в образце ацентричной фазы и применяется для решения различных задач материаловедения [8]. Как видно из рис. 1, в образцах ромбической симметрии ( $x < 0.08$ ) интенсивность сигнала ГВГ мала ( $q < 1$ ), что характерно для centrosymmetric перовскитов. В ромбоэдрических нецентросимметричных образцах, как правило,  $q > 20$ . Значения  $1 < q < 10$  типичны для образцов, представляющих собой смесь ромбической и ромбоэдрической фаз (рис. 1, 2).

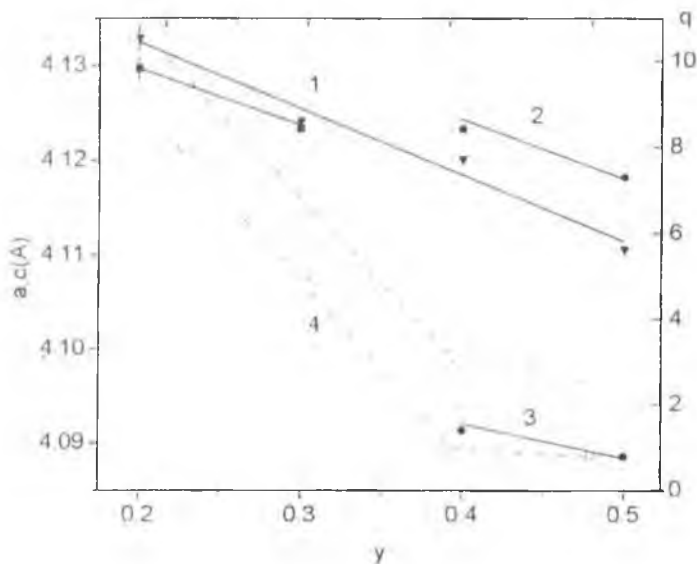
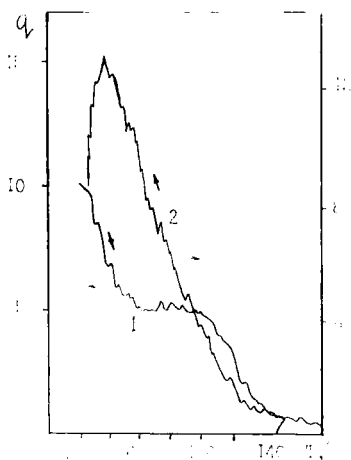


Рис. 2. Концентрационные зависимости параметров  $a_{рд}$  (1),  $a_t$  (2),  $\sigma_t$  (3) и  $q = I_{2\omega}/I_{2\omega}(\text{SiO}_2)$  (4) для образцов систем  $\text{Pb}_{0.96}\text{Ba}_{0.04}[(\text{Zr}_{1-y}\text{Sn}_y)_{0.965}\text{Ti}_{0.035}]\text{O}_3$  (■, ● и □) и  $\text{Pb}_{0.90}\text{Ba}_{0.10}[(\text{Zr}_{1-y}\text{Sn}_y)_{0.965}\text{Ti}_{0.035}]\text{O}_3$  (▼ и ○).

Рис. 3 иллюстрирует температурный переход из СЭ ромбоэдрического состояния в параэлектрическое (ПЭ) кубическое через смешанное состояние с  $q = 5$ . В отдельных случаях установить факт сосуществования фаз различной симметрии методом РФА было невозможно, и это позволяет предположить, что примесь неосновной фазы присутствует в виде локальных областей микро- либо нанометрового размера.

На всех образцах твердых растворов ромбоэдрического строения наблюдали ненасыщенные петли диэлектрического гистерезиса с  $P_s < 20 \text{ мкК/см}^2$ . Тем самым ромбоэдрической фазе следует приписать свойства релаксорного СЭ со-



**Рис. 3.** Температурные зависимости сигнала ГВГ  $q = I_{2\omega}/I_{2\omega}(\text{SiO}_2)$  для образцов системы III с  $y = 0.2$  (1) и образцов системы IV с  $y = 0.2$  (2).

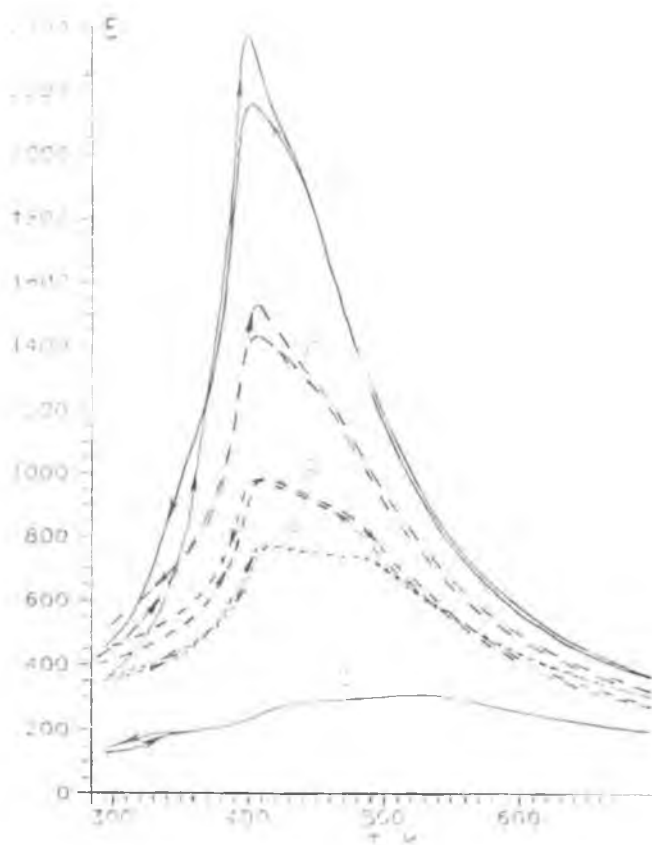
$\text{tg } \delta(T)$ . Морфотропные границы в системах II и III характеризуются максимальными значениями пикового значения  $\epsilon$ . Как и ожидалось, при увеличении концентрации оксида олова температура перехода СЭ-АСЭ в системе III снижается практически до комнатной, в системе IV температура перехода СЭ-ПЭ снижается от 420 до 380°C. Однако в системе I температура перехода СЭ-АСЭ не снижается ниже 100°C. Увеличение концентрации олова сопровождается также уширением пиков  $\epsilon$  и уменьшением значения  $\epsilon_{\text{макс}}$ . Изученные фазовые переходы проявляют выраженный размытый характер, что типично для твердых растворов на основе  $\text{PbZrO}_3$  [9].

Таким образом, показано, что температурная область существования фазы, обладающей релаксорными свойствами,

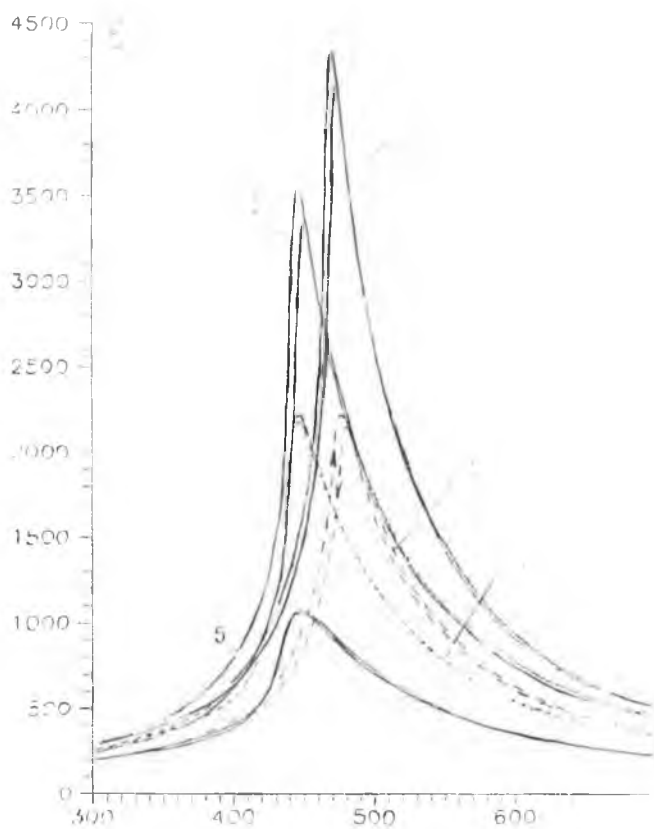
состояния, существующего в  $\text{PbZrO}_3$  в узком интервале температур ниже  $T_c$ .

На рис. 4—7 показаны температурные зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  для образцов изученных систем.

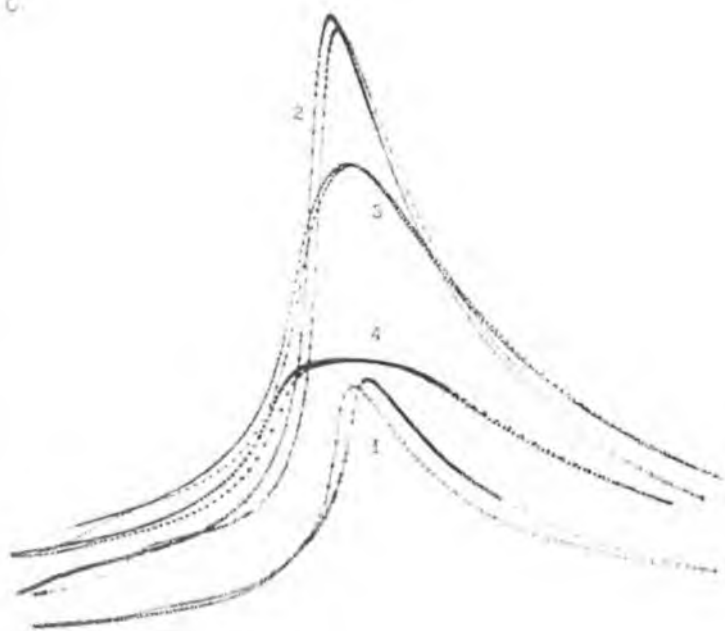
Переходу в ПЭ фазу во всех системах отвечают выраженные пики  $\epsilon$ . Характерной особенностью низкотемпературных промежуточных переходов (СЭ-СЭ, СЭ-АСЭ или АСЭ-АСЭ) является большой температурный гистерезис и слабо выраженные аномалии диэлектрических параметров. Так, например, переходы СЭ-СЭ в системе II сопровождаются только максимумами на зависимости



**Рис. 4.** Температурные зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  для образцов системы  $\text{Pb}[(\text{Zr}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})_{1-x}\text{Ti}_x]_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_3$ , полученных при  $T_2 = 1300^\circ\text{C}$ , с  $x = 0.00$  (1), 0.06 (2), 0.09 (3), 0.10 (4), 0.12 (5).

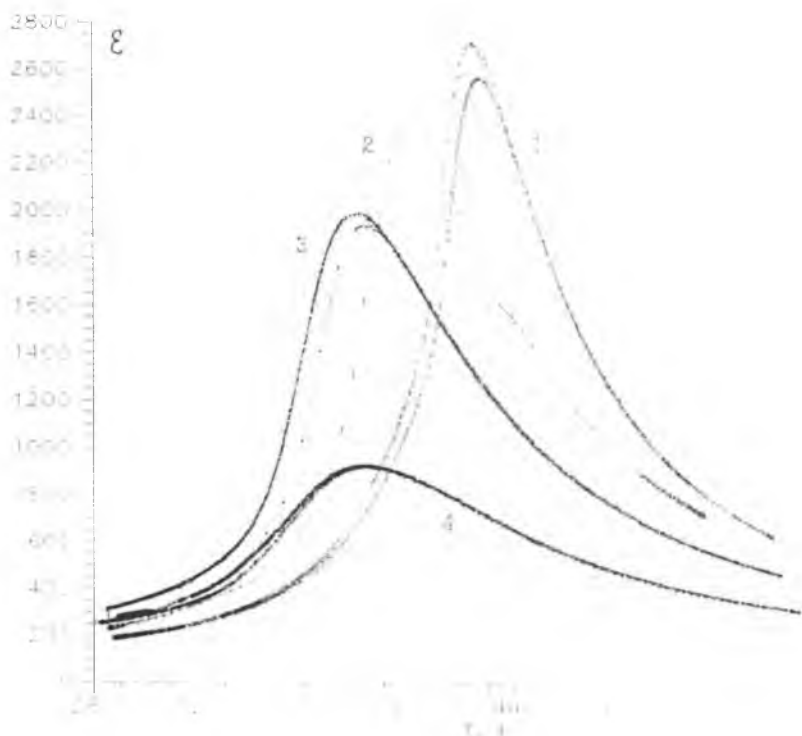


**Рис. 5.** Температурные зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  для образцов системы  $\text{Pb}_{0.99}(\text{Zn}_y\text{Sn}_{1-y})_{0.95}\text{Ti}_{0.05}]_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_3$ , полученных при  $T_2 = 1300^\circ\text{C}$  (1 ч), с  $y = 0.08$  (1), 0.10 (2), 0.17 (3), 0.21 (4), 0.25 (5).



**Рис. 6.** Температурные зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  для образцов системы  $\text{Pb}_{0.96}\text{Ba}_{0.04}[(\text{Zr}_{1-y}\text{Sn}_y)_{0.965}\text{Ti}_{0.035}]\text{O}_3$  с  $y = 0.2$  (1), 0.3 (2), 0.4 (3), 0.5 (4).

может быть расширена вплоть до комнатной. Полученные результаты позволяют предположить, что дальнейшее исследование индуцированных электрическим полем фазовых переходов АСЭ-СЭ в интервале температур 20—60°C наиболее перспективно для составов, проявляющих выраженные релаксорные свойства, в частности, с  $x = 0.08—0.09$  (I),  $x = 0.24—0.25$  (II),  $0.3 < y < 0.5$  (III), а для составов с  $y = 0.4—0.5$  (IV) — при температурах ниже комнатной.



**Рис. 7.** Температурные зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  для образцов системы  $\text{Pb}_{0.96}\text{Ba}_{0.1}[(\text{Zr}_{1-y}\text{Sn}_y)_{0.965}\text{Ti}_{0.035}]\text{O}_3$  с  $y = 0.2$  (1), 0.3 (2), 0.4 (3), 0.5 (4).

### Список литературы

1. Pan W., Zhang Q., Bhalla A., Cross L. E. Field-forced antiferroelectric-to-ferroelectric switching in modified lead zirconate titanate stannate ceramics // Journ. Amer. Ceram. Soc. 1989. V. 72, № 4, P. 571—578.
2. Granicher H. // Helv. Phys. Acta. 1956. V. 29. P. 210.
3. Sinyavsky Y. V., Brodyansky V. M. Experimental testing of ferroelectric cooling with transparent ferroelectric ceramic as a working body // Ferroelectrics. 1992. V. 131. P. 321—325.
4. Сиявский Ю. В., Луганский Г. Е. Сегнетоэлектрики как хладагенты для электрокалорического охлаждения // Труды II Международной конференции "Реальная структура и свойства ацентричных кристаллов". Александров: ВНИИСИМС. 1995. С. 282—291.

5. *Thacher P. D.* Electrocaloric effects in some ferroelectric and antiferroelectric  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  compounds // *Journ. Appl. Phys.* 1968. V. 39. № 4, P. 1996—2002.
6. *Tuttle B. A., Payne D. A.* The effects of microstructure on the electrocaloric properties of  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Sn}, \text{Ti})\text{O}_3$  ceramics // *Ferroelectrics*, 1981 v.37, pp. 503-606; *Berlincourt D., Krueger H. H. A., Jaffe B.* Stability of phases in modified lead zirconate with variation in pressure, electric field, temperature and composition // *Journ. Phys. Chem. Solids*. 1964. V. 25. P. 659—674.
7. *Haertling Gene H.* Hot-pressed lead zirconate-titanate-stannate ceramics // *Ceramic bulletin*. 1963. V. 42. № 11. P. 81—85.
8. *Стефанович С. Ю.* Исследования в материаловедении сегнетоэлектриков с помощью второй гармоники “на отражение” // Труды II Международной конференции “Реальная структура и свойства ацентричных кристаллов”. Александров: ВНИИСИМС, 1995. С. 48—65.
9. *Hafid J., Kugel G. E., Handerek J., Ujma Z.* Raman scattering and relaxor properties investigation in niobium doped lead zirconate titanate PZT 97/3, 96/4, 95/5 // *Ferroelectrics*. 1992. V. 135. P. 101—115.

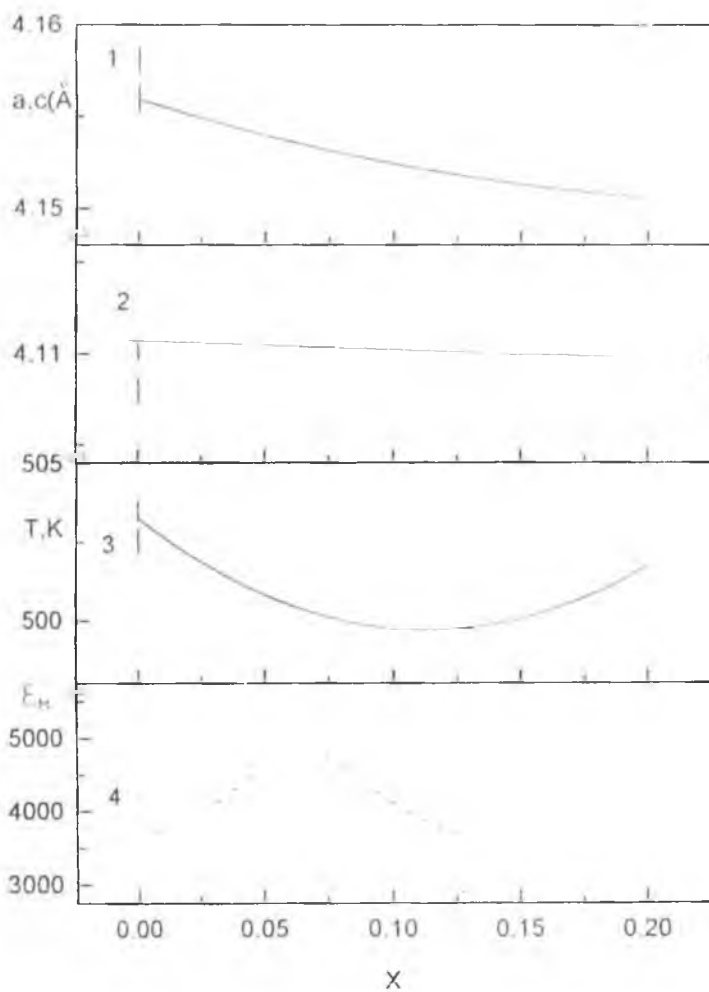
## ФАЗОВЫЕ СОСТОЯНИЯ В СИСТЕМЕ $\text{PbZrO}_3\text{—Pb}(\text{Mg}_{0.5}\text{Te}_{0.5})\text{O}_3$

Е. В. Ловкова, Е. Д. Политова, С. Ю. Стефанович

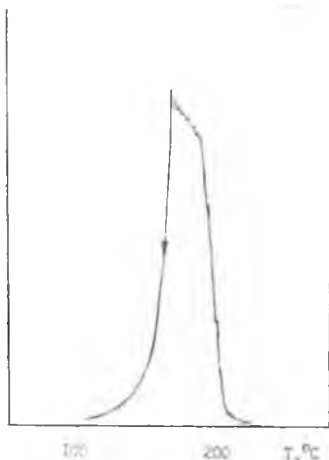
В данной работе изучены особенности фазообразования и свойства твердых растворов в системе  $\text{PbZrO}_3\text{—Pb}(\text{Mg}_{0.5}\text{Te}_{0.5})\text{O}_3$  ( $0 < x < 0.2$ ) (I). Магнотеллурат свинца является антисегнетоэлектриком с температурой перехода  $T_c = -80^\circ\text{C}$  [1, 2]. В соответствии с известной закономерностью для твердых растворов на основе цирконата свинца [3], можно было бы ожидать подобия фазовых диаграмм для системы I и системы  $\text{PbZrO}_3\text{—Pb}(\text{Mg}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_3$  (II) [4], так как в оба вторых компонента обладают близкими значениями геометрического фактора  $t$ , большими, чем у цирконата свинца.

Керамические образцы получали методом твердофазного синтеза из соответствующих оксидов двукратным обжигом при  $T_1 = 700^\circ\text{C}$ ,  $t = 6$  ч.,  $T_2 = 1150\text{—}1250^\circ\text{C}$ ,  $t = 1\text{—}2$  ч. Образцы изучали методами рентгенофазового анализа (РФА) и генерации второй гармоники лазерного излучения (ГВГ). Диэлектрические измерения проводили на частотах  $1\text{кГц—}1\text{МГц}$ , сегнетоэлектрические свойства идентифицировали по петлям диэлектрического гистерезиса с использованием модифицированной схемы Сауэра -Тойера.

Согласно результатам РФА, в изученной области концентраций образуются твердые растворы ромбической симметрии. Объем элементарной ячейки монотонно уменьшается до  $x = 0.20$ . На рис. 1 показаны концентрационные зависимости параметров тетрагональной подъячейки  $a_T = a_M = c_M$  и  $c_T = b_M$ . Параметры ромбической элементарной ячейки связаны с параметрами исходной моноклинно искаженной подъячейки следующим образом:  $a_p = 2a_M \sin \beta/2$ ,  $b_p = 4a_M \cos \beta/2$ ,  $c_p = 2b_M$ ,  $\beta = 90^\circ$ . По данным ГВГ при комнатной температуре все образцы являются центросимметричными. Интенсивность сигнала ГВГ резко увеличивается до значений  $> 10$  в интервале температур  $470\text{—}500$  К, свидетельст-



**Рис. 1.** Концентрационные зависимости параметров перовскитной подгячейки  $a_T$  (1),  $s_T$  (2),  $T_C$  (3), и  $E_{\max}$  (4).

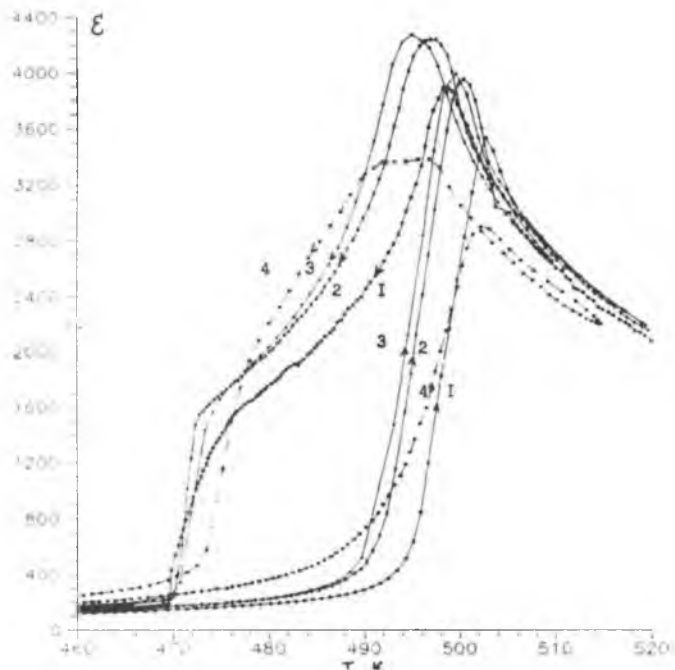


**Рис. 2.** Температурная зависимость интенсивности сигнала ГВГ  $q = I_{2\omega}/I_{2\omega}(\text{SiO}_2)$  для образца с  $x = 0.2$ .

температурной АСЭ фазы в СЭ фазу регистрируется только по изломам в режиме охлаждения и характеризуется большим температурным гистерезисом.

Таким образом, в данной работе установлено, что в системе  $\text{PbZrO}_3\text{-Pb}(\text{Mg}_{0.5}\text{Te}_{0.5})\text{O}_3$  монофазные твердые растворы образуются при  $x < 0.20$ . Увеличение пикового значения  $\epsilon_{\text{макс}}$  и  $P_s$  указывает на уменьшение степени дефектности структуры в интервале концентраций  $x = 0.00\text{—}0.06$ . Несмотря на близость структуры и свойств вторых компонентов и практически равные значения толеранц-фактора  $t$ , условия формирования сегнетоэлектрического состояния в системах I и II различаются. В системе II вблизи  $x = 0.08$  при комнатной температуре наблюдается изменение симметрии элементарной ячейки и область существования СЭ фазы расширяется от  $\sim 500$  до  $300^\circ\text{C}$ . В системе I ромбическая симметрия элементарной ячейки сохраняется до  $x = 0.2$ , а СЭ фаза существует в узком интервале  $\sim 30$  К вблизи

взя о переходе в нецентросимметричную полярную фазу (рис. 2). В этом интервале температур наблюдали насыщенные петли диэлектрического гистерезиса. Величина спонтанной поляризации увеличивается до  $P_s \sim 40 \text{ мкК/см}^2$  в образцах с  $x = 0.06$ . Переход в параэлектрическую фазу характеризуется четкими пиками на температурной зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  (рис. 3), выше  $T_C$  выполняется закон Кюри-Вейсса. Интервал существования СЭ фазы практически одинаков во всех образцах. На зависимостях  $\epsilon(T)$  переход из низко-



**Рис. 3.** Температурные зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  для образцов системы с  $x = 0.02$  (1),  $0.05$  (2),  $0.10$  (3),  $0.20$  (4).

перехода в парафазу. Выявленные особенности, возможно, обусловлены различными поляризуемостями катионов вольфрама и теллура.

### Список литературы

1. Политова Е. Д., Веневцев Ю. Н. Новые теллурсодержащие сегнето- и антисегнетоэлектрики со структурой перовскита // ДАН СССР. 1973. Т. 209. № 4. С. 838—841.
2. Белоус Ф. Г., Поплаво Ю. М., Политова Е. Д., Веневцев Ю. Н. Диэлектрические свойства теллурсодержащих перовскитов в диапазоне СВЧ // Физика твердого тела. 1976. Т. 8. № 10. С. 2448—2449.

3. Kobayashi T., Sugiyama Sh. Dielectric properties of solid solutions in the system  $\text{PbZrO}_3\text{-Pb}(\text{Mg}_{0.5}\text{Te}_{0.5})\text{O}_3$  // *Ferroelectrics*, 1987. V. 7. № 1. P. 75.
4. Смоленский Г. А., Бокор В. А., Исупов В. А. и др. // *Физика сегнетоэлектрических явлений* Л. Наука, 1985. 396 с.

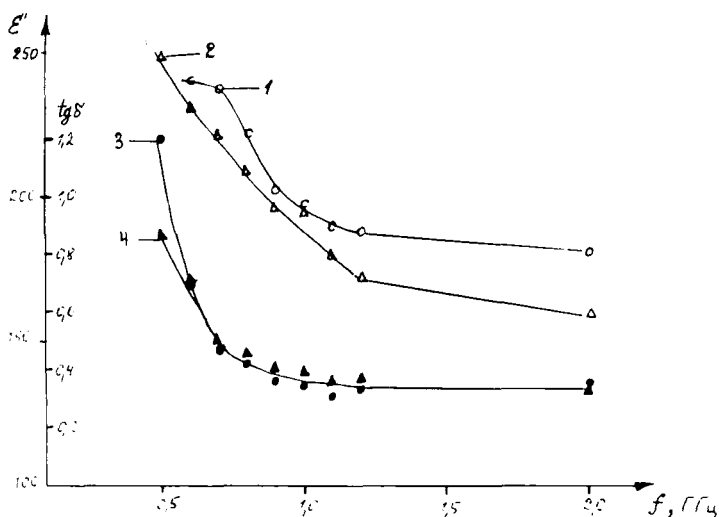
# СИНТЕЗ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В СВЧ-ДИАПАЗОНЕ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{BiMnO}_3\text{-SrTiO}_3$ и $\text{BiCrO}_3\text{-SrTiO}_3$

В. В. Гагулин, Ю. А. Шевчук, В. В. Иванова

Согласно [1]  $\text{BiMnO}_3$  является антисегнетоэлектриком-ферромагнетиком (АСЭ-ФМ), а  $\text{BiCrO}_3$  — сегнето- либо антисегнетоэлектриком-слабым ферромагнетиком (СЭ или АСЭ-СФМ), т. е. оба вещества являются сегнетомагнетиками (СМ). Перовскитное же соединение  $\text{SrTiO}_3$  является виртуальным сегнетоэлектриком. Недавно сообщалось о способе синтеза поликристаллических веществ состава  $0.5\text{BiMnO}_3\text{-}0.5\text{SrTiO}_3$  (I) и  $0.5\text{BiCrO}_3\text{-}0.5\text{SrTiO}_3$  (II), которые являются новыми радиопоглощающими материалами, имеющими большие диэлектрические потери в СВЧ-диапазоне при комнатной температуре. В настоящей работе приводятся результаты исследований диэлектрических свойств материалов I и II в СВЧ-диапазоне в зависимости от частоты при комнатной температуре и температурные зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  и тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg}\delta$  на разных частотах СВЧ-диапазона.

Диэлектрические измерения осуществлены с помощью резонансного измерителя параметров сегнетоэлектриков по методике, описанной в [2], согласно которой диэлектрические параметры образцов ( $\epsilon$  и  $\text{tg}\delta$ ) рассчитываются через измеренные параметры резонатора: изменение резонансной длины и добротности резонатора с образцом относительно его длины и добротности при коротком замыкании торцового зазора.

В настоящей работе в СВЧ-диапазоне в интервале частот  $f = 0.5\text{—}2.0$  ГГц (длина волны  $\lambda = 15\text{—}60$  см) измерены диэлектрические характеристики (действительная часть  $\epsilon'$  и  $\text{tg}\delta$ ) указанных материалов. При этом при комнатной тем-



**Рис. 1.** Частотные зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  (кривые 1 и 2) и тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg } \delta$  (кривые 3 и 4) в твердых растворах  $0.5\text{BiMnO}_3-0.5\text{SrTiO}_3$  (1, 3) и  $0.5\text{BiCrO}_3-0.5\text{SrTiO}_3$  (2, 4) при комнатной температуре.

пературе величины как  $\epsilon'$ , так и  $\text{tg } \delta$  возрастают при понижении частоты от 2 до 0.5 ГГц (рис. 1) и составляют  $\epsilon' = 211$ ,  $\text{tg } \delta = 1.20$  для образцов I и  $\epsilon' = 248$ ,  $\text{tg } \delta = 0.87$  для образцов II на частоте 0.5 ГГц.

Проведены также измерения температурного поведения  $\epsilon'$  и  $\text{tg } \delta$  в указанных материалах, а именно: в интервале температур 230—330 К на частоте 2 ГГц для I и 295—500 К на частоте 1 ГГц для II (рис. 2). При этом  $\epsilon'$  монотонно возрастает от 130 до 250 в образцах I и от 200 до 600 в образцах II при повышении температуры в указанных выше интервалах.

Изучение температурных зависимостей  $\text{tg } \delta$  показывает, что величина  $\text{tg } \delta$  меняется от 0.2 (230 К) до 0.55 (330 К) для I ( $f = 2$  ГГц) и от 0.4 (295 К) до 0.8 (360 К) для II ( $f = 1$  ГГц).

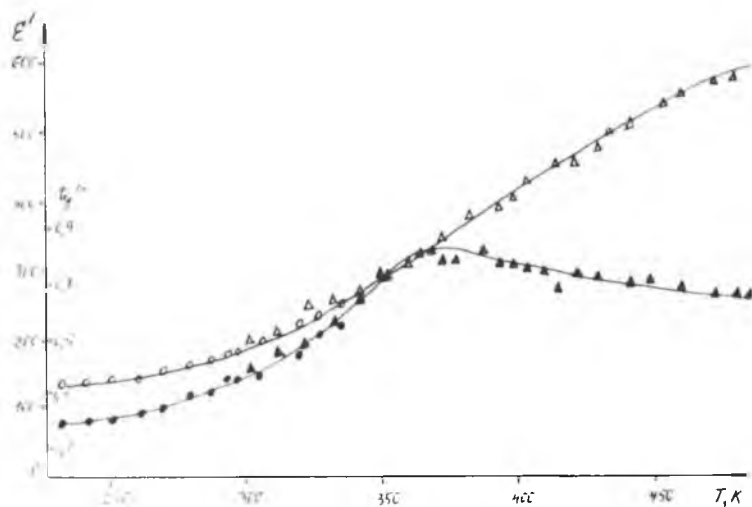


Рис. 2. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  (○, Δ) и тангенса потерь  $\operatorname{tg}\delta$  (●, ▲) для  $0.5\text{BiMnO}_3-0.5\text{SrTiO}_3$  (○, ● при  $f = 2$  ГГц) и  $0.5\text{BiCrO}_3-0.5\text{SrTiO}_3$  (Δ, ▲ при  $f = 1$  ГГц).

При этом, если в твердом растворе I  $\operatorname{tg}\delta$  растет монотонно с повышением температуры, то в случае II на температурной зависимости  $\operatorname{tg}\delta$  наблюдается максимум примерно при 360—380 К, а значение  $\operatorname{tg}\delta$  составляет примерно 0.7—0.8 выше этой температуры (рис. 2).

### Список литературы

1. Веневцев Ю. Н., Гагулин В. В., Любимов В. Н. Сегнетомагнетики. М.: Наука, 1982. С. 89.
2. Швидченко Б. И., Щеткин Н. А., Сибирицев С. Н. Импедансный измеритель температурно-реверсивных характеристик сегнетоэлектриков диапазона 0.5—3 ГГц // Метрология и точные измерения. 1976. В. 12 (111). С. 20—23.

# СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СЕГНЕТОМАГНЕТИКОВ $\text{Sr}_2\text{CoMoO}_6$ и $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_6$

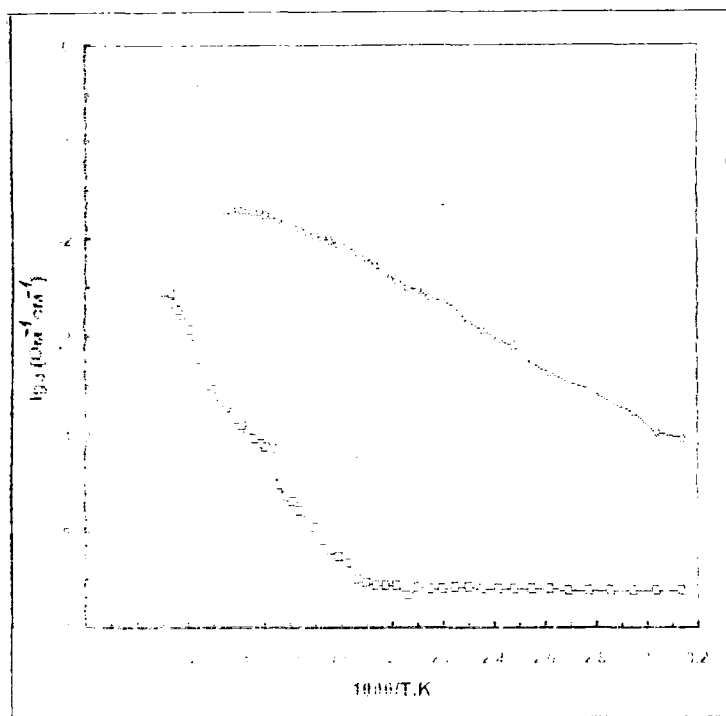
В. В. Гагулин, С. К. Корчагина, В. В. Иванова,  
Ю. А. Шевчук

В работах [1, 2] показано, что перовскитные соединения  $\text{Sr}_2\text{CoMoO}_6$  и  $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_6$  являются потенциальными сегнетомагнетиками. В этих веществах рентгенографически установлены фазовые переходы из тетрагональной перовскитной фазы в кубическую [3], а магнитные измерения обнаружили антиферромагнитные свойства (см., например, [2]). Изучение же диэлектрических свойств  $\text{Sr}_2\text{CoMoO}_6$  и  $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_6$  ранее не проводилось. Поэтому в настоящей работе осуществлен синтез, рентгенографическое изучение при комнатной температуре и исследование диэлектрических свойств в низкочастотном и СВЧ-диапазонах в широком интервале температур.

Синтез поликристаллических керамических образцов  $\text{Sr}_2\text{CoMoO}_6$  и  $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_6$  осуществлен обычным твердофазным методом на воздухе из соответствующих оксидов при температуре не выше 1670 К (в зависимости от состава).

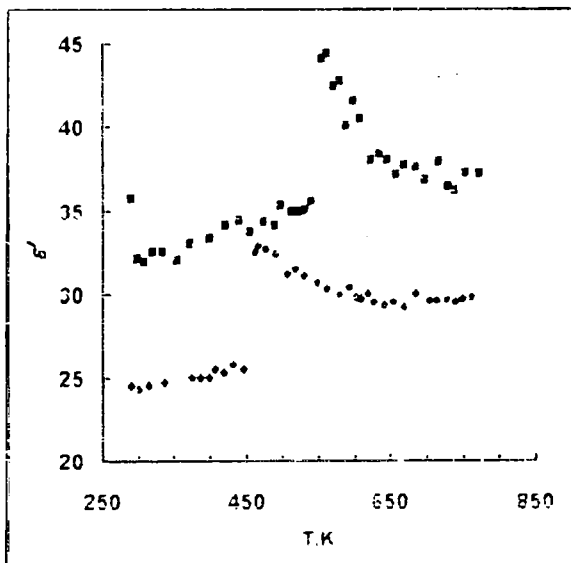
Согласно данным рентгенографического анализа, проведенного с помощью дифрактометра ДРОН-3 с использованием  $\text{CuK}_\alpha$  излучения, установлено, что эти соединения имеют тетрагональную перовскитную ячейку с периодами кристаллической решетки, удвоенными по отношению к элементарной перовскитной ячейке ( $a_0 \approx 4 \text{ \AA}$ ). Параметры ячеек имеют следующие значения:  $a = 7.850 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.932 \text{ \AA}$  у  $\text{Sr}_2\text{CoMoO}_6$  и  $a = 7.818 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.883 \text{ \AA}$  у  $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_6$ . Отношение осей  $c/a$  у обоих соединений равно примерно 1.01.

Измерения электропроводности образцов керамики осуществлены при температуре от комнатной до 870 К в слабом переменном электрическом поле частотой 1 кГц двухконтактным методом в вакууме на дисковых образцах тол-



**Рис. 1.** Зависимость удельной электропроводности  $\sigma$  от температуры  $T$  для образцов  $\text{Sr}_2\text{CoMoO}_6$  (кривая 1) и  $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_6$  (кривая 2).

щиной 1—2 мм и диаметром около 10 мм с нанесенными путем вжигания серебряными электродами. Данные электрических измерений, а именно: зависимости логарифма удельной электропроводности  $\lg \sigma$ , как функции от обратной температуры  $1/T$  для образцов  $\text{Sr}_2\text{CoMoO}_6$ , показывают, что  $\sigma$  растет экспоненциально с увеличением температуры  $T$ ,  $\lg \sigma (\text{Ом}^{-1} \text{см}^{-1})$  изменяется от  $-4.0$  до  $-1.8$  в изученном интервале температур, т. е. характер  $\sigma$  является полупроводниковым (рис. 1). Для образцов  $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_6$   $\sigma$  растет экс-



**Рис. 2.** Температурная зависимость действительной части диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  для образцов  $\text{Sr}_2\text{CoMoO}_6$  (■) и  $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_6$  (◆) на частоте 1 ГГц.

пониженно с увеличением температуры  $T$  выше 530 К, а до этой температуры величина ее практически не изменяется; а  $\lg \sigma$  ( $\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ ) изменяется от -5.4 до -2.5 при температурах выше 530 К.

Проведено исследование зависимости диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ) и тангенса угла диэлектрических потерь ( $\text{tg}\delta$ ) от температуры в СВЧ-диапазоне (частота 1 ГГц). Показано, что у обоих образцов  $\epsilon$  слабо растет с ростом темпе-

ратуры. На зависимостях  $\epsilon(T)$  имеются максимумы при температурах 463 К у  $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_6$  и 563 К у  $\text{Sr}_2\text{CoMoO}_6$  (рис. 2). У образца  $\text{Sr}_2\text{CoMoO}_6$  наблюдается резкий рост диэлектрических потерь с ростом температуры. У этого же образца наблюдается дисперсия  $\epsilon$  в области низких частот (0.1—100 кГц).

Таким образом, обнаружение максимумов диэлектрической проницаемости  $\epsilon(T)$  можно связать с наличием фазовых переходов в  $\text{Sr}_2\text{CoMoO}_6$  и  $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_6$ , которые, по-видимому, являются несобственными сегнетоэлектриками, а наряду с наличием антиферромагнитных свойств у них, можно сделать вывод, что эти вещества являются новыми сегнетомагнетиками.

### *Список литературы*

1. *Venitsev Yu. N., Gagulin V. V.* Search, Design and Investigation of Seignettomagnetic Oxides // *Ferroelectrics*. 1994. V. 162. № 1—4. P. 23—31.
2. *Венецев Ю. Н., Гагулин В. В.* Перспективы создания высокотемпературных сегнетомагнетиков с повышенным магнитоэлектрическим взаимодействием // *Неорганические матер.* 1995. Т. 31. № 7. С. 869—883.
3. *Куприянов М. Ф., Фесенко Е. Г.* Рентгеноструктурное исследование фазовых переходов в некоторых соединениях типа перовскита // *Кристаллография*. 1962. Т. 7. № 3. С. 451—453.

# СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В СИСТЕМЕ $\text{BiFeO}_3\text{-DyMnO}_3$

В. В. Иванова, В. В. Гагулин, С. К. Корчагина,  
Ю. А. Шевчук, В. В. Богатко

## Введение

Вещество  $\text{BiFeO}_3$  со структурой типа перовскита является сегнетоэлектриком-антиферромагнетиком (СЭ-АФМ) (см., например, [1]), т. е. сегнетомагнетиком (СМ). Соединение  $\text{DyMnO}_3$  также обладает перовскитной структурой и является антиферромагнетиком [2]. Недавно нами показано, что в системе твердых растворов  $\text{BiFeO}_3\text{-LaMnO}_3$  установлено наличие СМ свойств [3], в том числе высокотемпературных СМ, т. е. веществ с диэлектрическими и магнитными фазовыми переходами выше комнатной температуры. В этой связи представляет интерес изучить возможность обнаружения СМ в новой, ранее не изучавшейся системе  $\text{BiFeO}_3\text{-DyMnO}_3$ .

В настоящей работе осуществлены синтез и комплексное исследование (рентгенографические, диэлектрические измерения, изучение с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии, магнитные измерения) системы  $\text{BiFeO}_3\text{-DyMnO}_3$ .

## Методики измерений

Керамические образцы в системе  $\text{BiFeO}_3\text{-DyMnO}_3$  синтезированы в интервале от 0 до 30 мол. %  $\text{DyMnO}_3$  обычным твердофазным методом на воздухе из соответствующих оксидов при температуре не выше 1193 К (в зависимости от состава).

Рентгенографический фазовый анализ осуществлен на дифрактометре ДРОН-3 с использованием  $\text{Cu-K}_\alpha$  излучения.

Диэлектрические измерения проведены на керамических образцах с серебряными электродами в слабом переменном

электрическом поле на частоте 1 кГц двухконтактным методом в вакууме на дисковых образцах толщиной 1—2 мм и диаметром около 10 мм со скоростью нагрева примерно 5 К/мин.

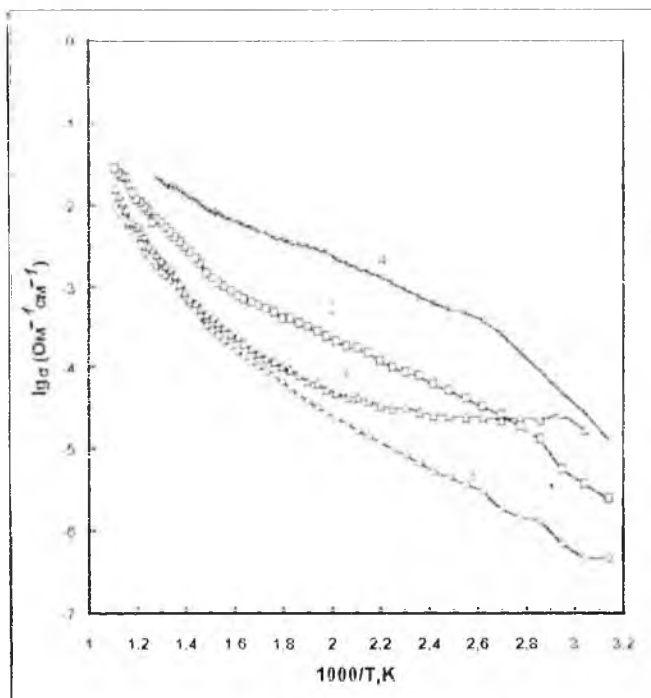
Дифференциально-сканирующая калориметрия выполнена с помощью прибора STA-409 фирмы Netzsch от комнатной температуры до температуры синтеза образцов в воздушной атмосфере. Скорость нагрева составляла 10 К/мин.

Магнитные исследования осуществлены методом измерения механической силы  $f$ , которая действовала на образец, помещенный в неоднородное магнитное поле  $dH/d\alpha$  ( $\alpha = x, y, z$ ), т. к. в этом поле на образец действовала сила, которая пропорциональна магнитному моменту  $M$  образца  $f_\alpha = M dH/d\alpha$  [4]. Температурные измерения этой силы проведены на образцах после предварительного нагрева до 770 К и охлаждения образцов до комнатной температуры в магнитном поле.

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

Согласно данным рентгенографического фазового анализа при комнатной температуре в системе  $\text{BiFeO}_3\text{—DyMnO}_3$  установлено наличие непрерывного ряда твердых растворов с перовскитной структурой. Эти твердые растворы до 8 мол. %  $\text{DyMnO}_3$  имеют ромбоэдрически искаженную перовскитную ячейку. Образцы с содержанием второго компонента более 10 мол. % имеют ромбическую структуру с параметрами, связанными с параметром элементарной кубической перовскитной ячейки  $a_0$  следующим образом:  $a \cong 2\sqrt{2}a_0$ ,  $b \cong 2a_0$ ,  $c \cong \sqrt{3}a_0$ .

Измерения электропроводности керамических образцов осуществлены при температуре от комнатной до 870 К. Данные электрических измерений, а именно: зависимости логарифма удельной электропроводности  $\lg \sigma$  как функции от обратной температуры  $1/T$ , показывают, что  $\sigma$  растет экспоненциально с увеличением температуры  $T$ , т. е. харак-

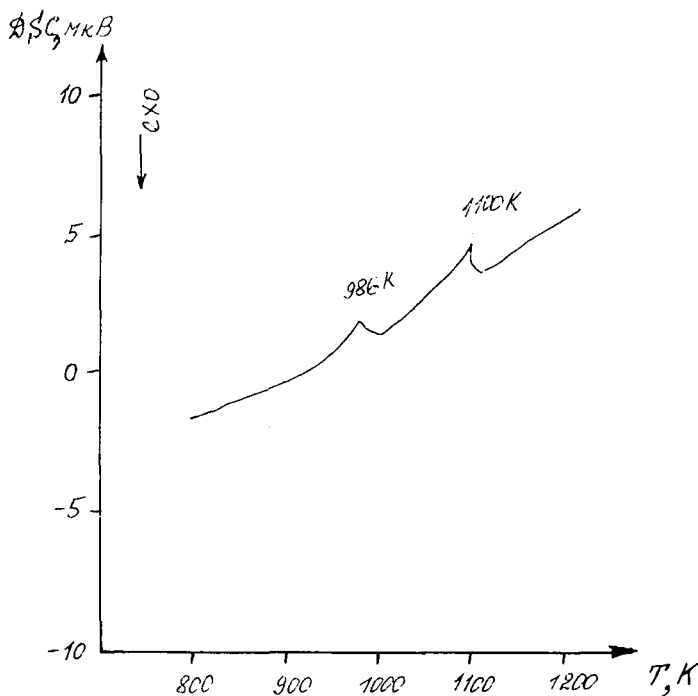


**Рис. 1.** Зависимость логарифма удельной электропроводности  $\lg \sigma$  от температуры в системе  $\text{BiFeO}_3\text{-DyMnO}_3$ .

1 — твердый раствор, содержащий 3 мол. %  $\text{DyMnO}_3$ ; 2 — твердый раствор, содержащий 5 %  $\text{DyMnO}_3$ ; 3 — твердый раствор, содержащий 8 мол. %  $\text{DyMnO}_3$ ; 4 — твердый раствор, содержащий 10 мол. %  $\text{DyMnO}_3$ .

тер  $\sigma$  является полупроводниковым, а  $\lg \sigma$  ( $\text{Om}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) изменяется от -6.2 до -1.5 (рис. 1).

Согласно данным дифференциальной сканирующей калориметрии установлено, что в данной системе существует переход I рода при температуре 1100 К, причем с увеличением содержания  $\text{DyMnO}_3$  температура этого перехода понижается, а при содержании 8 мол. %  $\text{DyMnO}_3$  появляется



**Рис. 2.** Данные дифференциальной сканирующей калориметрии для образца в системе  $\text{BiFeO}_3\text{-DyMnO}_3$ , содержащего 8 мол. %  $\text{DyMnO}_3$ .

дополнительный переход при более низких температурах (рис. 2). Температура 1100 К является СЭ точкой Кюри чистого  $\text{BiFeO}_3$ , поэтому, возможно, эти переходы связаны с появлением СЭ или АСЭ свойств в этой системе.

Из магнитных измерений следует, что величина механической силы  $f$ , с которой образцы притягиваются к магниту, уменьшается с увеличением температуры  $T$  от комнатной до температуры возникновения магнитного порядка (рис. 3).

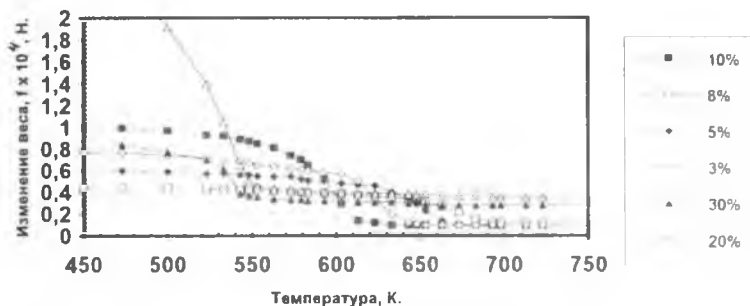


Рис. 3. Температурные зависимости силы притяжения  $f(T)$  образцов в неоднородном магнитном поле в системе  $\text{BiFeO}_3\text{-DyMnO}_3$  при содержании  $\text{DyMnO}_3$ :  $\diamond$  — 3,  $\blacklozenge$  — 5,  $\square$  — 8,  $\blacksquare$  — 10,  $\triangle$  — 20,  $\blacktriangle$  — 30 мол. %.

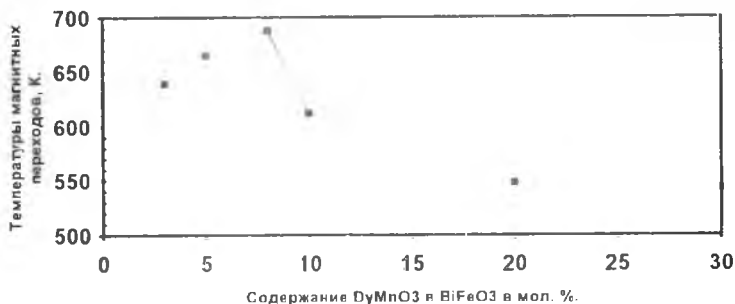


Рис. 4. Зависимость высокотемпературных магнитных переходов  $T$  от концентрации  $\text{DyMnO}_3$  в мол. % в системе  $\text{BiFeO}_3\text{-DyMnO}_3$ .

Зависимость  $f$  от  $T$  выше этих температур практически отсутствует с точностью измерений  $f$  не меньше 1 мкН. Концентрационная зависимость температур магнитных фазовых переходов имеет максимум при содержании 8 мол. %  $\text{DyMnO}_3$ , т. е. значение температур магнитных переходов сначала растет с ростом содержания  $\text{DyMnO}_3$ , а затем падает (рис. 4).

### Список литературы

1. Веневцев Ю. Н., Гагулин В. В. Перспективы создания высокотемпературных сегнетомагнетиков с повышенным магнитоэлектрическим взаимодействием // Неорганич. матер. 1995. Т. 31. № 7. С. 869—883.
2. Троянчук И. О., Деркачenco В. Н., Корнеева С. С., Новицкий О. А. Магнитные свойства редкоземельных ортоманганитов со структурой перовскита // ФТТ. 1992. Т. 34. № 3. С. 898—901.
3. Корчагина С. К., Шевчук Ю. А., Гагулин В. В. и др. Исследование структуры и свойств сегнетомагнитных твердых растворов в системе  $\text{BiFeO}_3\text{-LaMnO}_3$  // Неорганич. материалы. 1997 (в печати).
4. Чечерников В. И. Магнитные измерения. М.: Изд. МГУ. 1963.

# МЕТАСТАБИЛЬНЫЕ ПЕРОВСКИТНЫЕ ФАЗЫ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ ЗАМЕЩЕНИЯ С ВЫЧИТАНИЕМ $\text{PbZrO}_3\text{-BaNb}_2\text{O}_6$ И $\text{PbTiO}_3\text{-BaNb}_2\text{O}_6$

Н. П. Вышатко, Н. М. Олехнович, Н. В. Пушкарев,  
А. Н. Салак, Д. Д. Халявин, А. Д. Шилин

Широкое применение оксидной сегнетокерамики приводит к необходимости поиска новых материалов с дипольным упорядочением [1].

Известны соединения и твердые растворы с дефектами в катионной и анионной подрешетках перовскитной структуры, диэлектрические характеристики которых значительно отличаются от "нормальных" перовскитов  $\text{ABO}_3$  [2, 3]. Феномен ВТСП и другие явления в родственных перовскиту системах подтверждают актуальность исследований влияния отклонений от стехиометрии и вакансий в структуре на физические свойства оксидных материалов.

В настоящей работе ставилась задача получения и исследования метастабильных перовскитных фаз высокого давления в системах твердых растворов замещения с вычитанием  $\text{PbZrO}_3\text{-BaNb}_2\text{O}_6$  (I) и  $\text{PbTiO}_3\text{-BaNb}_2\text{O}_6$  (II).

Сегнетоактивные соединения цирконат и титанат свинца обладают структурой перовскита, тогда как кристаллическая решетка метаниобата бария относится к структурному типу калиево-вольфрамовых бронз. Вместе с тем, оба компонента систем I и II характеризуются наличием в своем составе кислородных октаэдров, которые могут рассматриваться как их общие структурные и дипольные единицы.

Предыдущие исследования структуры и диэлектрических свойств системы  $\text{PbTiO}_3\text{-BaNb}_2\text{O}_6$  показали [4], что при синтезе по обычной керамической технологии в системе образуются твердые растворы со структурой перовскита в весьма узком интервале концентраций. На рентгенограммах образцов с содержанием более 8 мол. % метаниобата бария наряду с линиями структуры перовскита появляется ряд

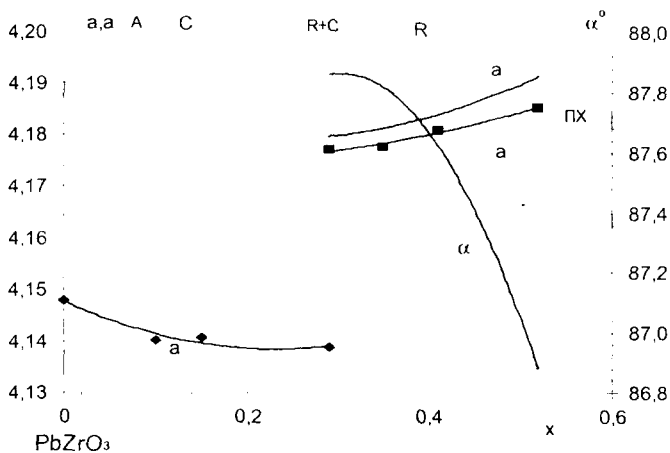
дополнительных линий, принадлежащих фазе со структурой пироклора. При этом в системе имеют место составы с аномально высокими значениями диэлектрической проницаемости. Таким образом, попытка расширить границы фазы перовскита в данной системе за счет синтеза под высоким давлением представляет несомненный научный и практический интерес.

Как известно, величина среднего параметра и характер искажения элементарной ячейки оксидных перовскитов определяется, главным образом, относительными размерами входящих в структуру катионов. В этой связи исследования закономерностей изменения симметрии кристаллической решетки и значений параметров ячейки в системах I и II могут быть полезными для выяснения характера замещения ионов при образовании перовскитных структур с вакансиями и ограниченных твердых растворов.

В качестве исходных материалов для получения образцов исследуемых систем использовались  $\text{PbO}$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  марки "ос. ч." и "х. ч.". Объемному сжатию в аппаратах высокого давления подвергались образцы, спрессованные из шихты, получаемой после предварительного обжига стехиометрической смеси соответствующих оксидов и карбонатов при нормальном давлении и температуре около 1300 К в атмосфере паров оксида свинца. Рентгенографические исследования синтезированных образцов проводились на дифрактометре ДРОН-3М в  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении.

Твердые растворы состава  $(\text{PbZrO}_3)_{1-x}(\text{Ba}_{1/2}\text{NbO}_3)_x$  и  $(\text{PbTiO}_3)_{1-y}(\text{Ba}_{1/2}\text{NbO}_3)_y$  получены при давлении 6 ГПа и температуре 1800—1900 К. Установлено, что структурное поле перовскита в чистом виде существует до значений концентрации  $x = 0.52$  и  $y = 0.35$ , соответственно. При дальнейшем увеличении содержания метаниобата бария в системах твердых растворов появляется фаза со структурой пироклора (ПХ).

В системе I уже при  $x = 0.1$  симметрия элементарной ячейки твердых растворов является кубической (С). С возрастанием содержания метаниобата бария в области кон-



**Рис. 1.** Зависимость параметров элементарной ячейки кубической (С) и ромбоэдрической (R) перовскитных фаз в системе  $\text{PbZrO}_3\text{-BaNb}_2\text{O}_6$  от содержания метаниобата бария.

центраций  $0.25 < x < 0.52$  элементарная ячейка становится ромбоэдрически искаженной (R). В диапазоне  $0.25 < x < 0.3$  С- и R-фазы сосуществуют.

В системе II во всем интервале  $0 < y < 0.35$  сохраняется тетрагональный (Т) характер искажения кристаллической решетки.

На основании рентгеноструктурных исследований, выполненных при комнатной температуре, определены параметры элементарных ячеек полученных перовскитных фаз. Для твердых растворов состава  $(\text{PbZrO}_3)_{1-x}(\text{Ba}_{1/2}\text{NbO}_3)_x$  параметр кубической ячейки убывает, а ромбоэдрической возрастает с увеличением  $x$  (рис. 1). При этом в ромбоэдрической фазе степень искажения возрастает по мере увеличения содержания метаниобата бария. В области сосуществования С- и R-фаз имеет место значительный ( $\approx 0.038 \text{ \AA}$ ) скачок среднего параметра элементарной ячейки.

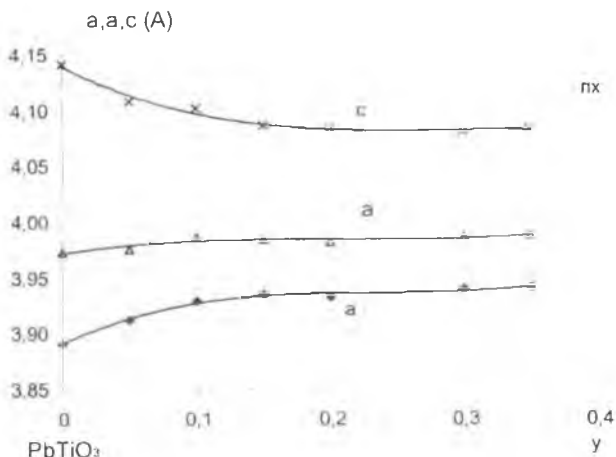


Рис. 2. Концентрационная зависимость параметров элементарной ячейки перовскитной фазы состава  $(PbTiO_3)_{1-y}(Ba_{1/2}NbO_3)_y$ .

Концентрационная зависимость параметров элементарной перовскитной ячейки твердых растворов  $(PbTiO_3)_{1-y}(Ba_{1/2}NbO_3)_y$  приведена на рис. 2. Из графика видно, что по мере увеличения содержания  $BaNb_2O_6$  параметр  $a$  возрастает,  $c$  — убывает, а средний параметр ячейки  $\bar{a}$  имеет тенденцию к слабому возрастанию.

Подобная зависимость параметров тетрагональной ячейки перовскитной фазы наблюдалась в системе  $PbTiO_3-BaNb_{4/5}O_3$  при образовании твердых растворов с вакансиями в В-подрешетке [5]. Возрастание среднего параметра элементарной ячейки объяснялось при этом замещением ионов  $Pb^{2+}$  более крупными ионами  $Ba^{2+}$  и относительно слабым влиянием вакансий как фактора, уменьшающего  $\bar{a}$ .

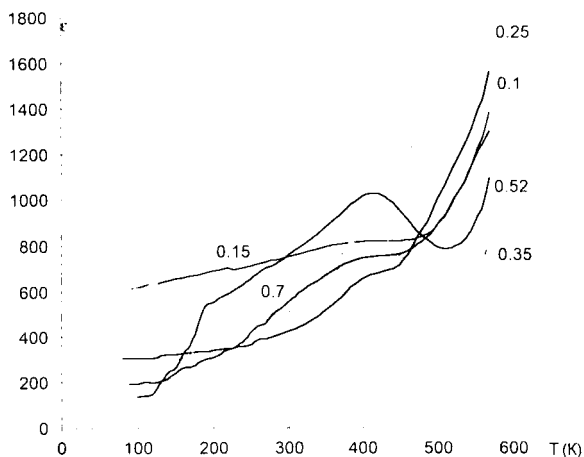
Поскольку в исследуемых системах  $PbZrO_3-BaNb_2O_5$  и  $PbTiO_3-BaNb_2O_6$  замещение катионов сопровождается по-

явлением вакансий в А-подрешетке, можно предположить, что величина среднего параметра элементарной ячейки полученных перовскитных фаз определяется главным образом каркасом из октаэдров  $\text{BO}_6$ . В этой связи был произведен расчет концентрационных зависимостей параметров приведенных перовскитных ячеек в предположении контакта "ион кислорода-В-катион" [6]. (Использовались значения "физических" ионных радиусов с учетом координационного числа [7]).

Расчитанные значения средних параметров ячейки твердых растворов при содержании метаниобата бария в пределах  $0 < x < 0.3$  (С-фаза системы I) и  $0 < y < 0.35$  (Т-фаза системы II) примерно на 1.5 % превышают экспериментальные, но их разность  $\Delta \bar{a} = \bar{a}_{\text{расч}} - \bar{a}_{\text{эксп}}$  остается постоянной с точностью до погрешности измерения.

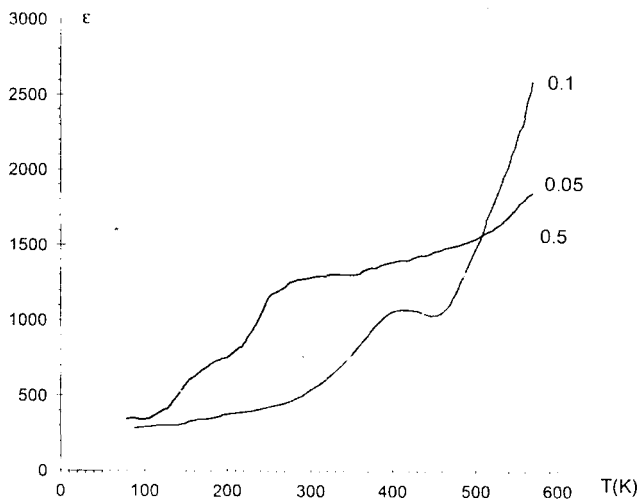
Наличие скачка на кривой  $\bar{a}(x)$  в области сосуществования С- и R-фаз  $(\text{PbZrO}_3)_{1-x}(\text{Ba}_{1/2}\text{NbO}_3)_x$  свидетельствует об изменении характера замещения катионов при образовании дефектной перовскитной структуры с содержанием более 25 мол. % метаниобата бария. Можно предположить, что недостаток ионов  $\text{Ba}^{2+}$  для заполнения А-позиций приводит к необходимости некоторой компенсации избыточного заряда  $\text{Nb}^{5+}$  в кислородных октаэдрах, содержащих четырехвалентные  $\text{Zr}^{4+}$  или  $\text{Ti}^{4+}$ . Такая компенсация при малых значениях  $x$  и  $y$  вероятно обеспечивается определенным порядком в расположении вакансий, а при некотором критическом содержании  $\text{BaNb}_2\text{O}_6$  — вхождением двухвалентных А-катионов в каркас кислородных октаэдров ( $x > 0.25$ , система I), либо трансформацией перовскитной структуры в структуру типа пироклора ( $y > 0.35$ , система II).

Наши расчеты дают, что в ромбоэдрической фазе  $(\text{PbZrO}_3)_{1-x}(\text{Ba}_{1/2}\text{NbO}_3)_x$  замещение катионов  $\text{Zr}^{4+}$  осуществляется совокупностью  $\text{Pb}^{2+} + \text{Nb}^{5+}$  в соотношении примерно 1:4. Избыточные по содержанию В-подрешетки катионы ниобия в состав структуры не входят, располагаясь в междоузлиях [8].



**Рис. 3.** Температурная зависимость диэлектрической проницаемости твердых растворов  $(\text{PbZrO}_3)_{1-x}(\text{Ba}_{1/2}\text{NbO}_3)_x$  (числа у кривых соответствуют значениям  $x$ ).

Для проверки устойчивости полученных перовскитных фаз был предпринят их ступенчатый отжиг при атмосферном давлении. За предел устойчивости принималось то значение температуры, в результате отжига при которой в течение двух часов на рентгенограммах твердых растворов появлялись линии новой фазы. Для исследований были выбраны образцы твердых растворов  $(\text{PbZrO}_3)_{1-x}(\text{Ba}_{1/2}\text{NbO}_3)_x$  и  $(\text{PbTiO}_3)_{1-y}(\text{Ba}_{1/2}\text{NbO}_3)_y$  вблизи границы перовскитной и пироклорной фаз ( $x = 0.41$ ;  $y = 0.35$ ). В результате проведенного исследования выяснилось, что перовскитные фазы в системах  $\text{PbZrO}_3\text{-BaNb}_2\text{O}_6$  и  $\text{PbTiO}_3\text{-BaNb}_2\text{O}_6$  являются метастабильными и устойчивы примерно до 870 и 1270 К, соответственно.



**Рис. 4.** Температурная зависимость диэлектрической проницаемости твердых растворов  $(\text{PbTiO}_3)_{1-y}(\text{Ba}_{1/2}\text{NbO}_3)_y$  (числа у кривых соответствуют значениям  $y$ ).

Исследования диэлектрических характеристик полученных образцов производились в диапазоне 77—570 К с использованием моста переменного тока Е7-8 (частота 1 кГц). Измерения проводились в режиме охлаждения со средней скоростью снижения температуры 5 К/мин.

Установлено, что на температурной зависимости диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ) твердых растворов в системах I и II (рис. 3 и 4) имеют место аномалии, характерные для размытого сегнетоэлектрического фазового перехода. Резкое возрастание  $\epsilon$  при температурах выше 450 К соответствует росту тангенса угла диэлектрических потерь и может быть отнесено к увеличению проводимости исследуемых материалов.

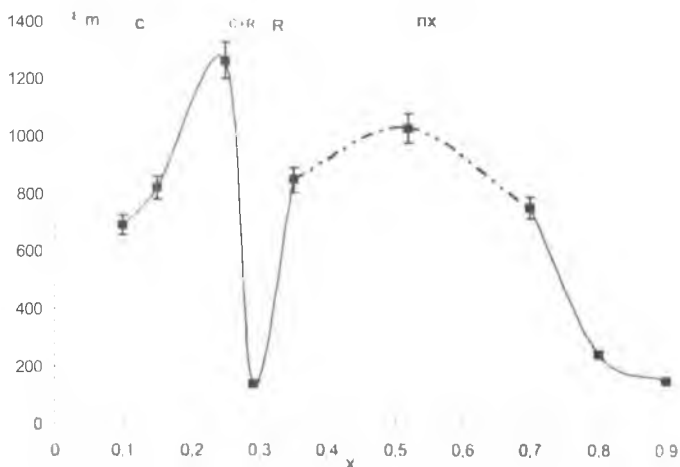
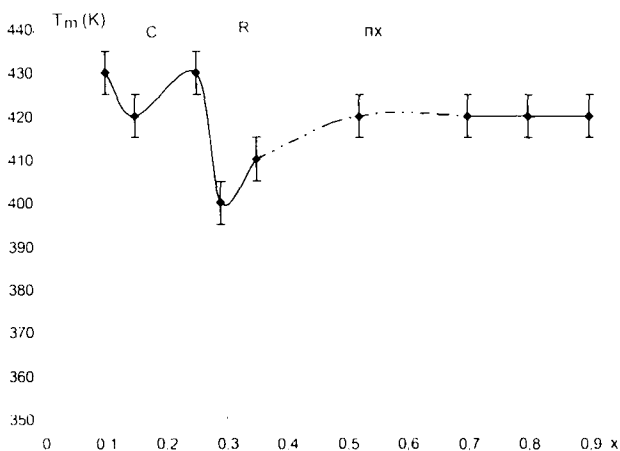


Рис. 5. Концентрационная зависимость диэлектрической проницаемости в максимуме ( $\epsilon_m$ ) твердых растворов  $(\text{PbZrO}_3)_{1-x}(\text{Ba}_{1/2}\text{NbO}_3)_x$ .

В системе  $(\text{PbTiO}_3)_{1-y}(\text{Ba}_{1/2}\text{NbO}_3)_y$  по мере увеличения  $y$  наблюдается значительное смещение максимума диэлектрической проницаемости в область низких температур. Для большинства же составов твердых растворов данной системы исследования диэлектрических свойств были затруднены в силу существенной проводимости образцов [9].

Зависимость значения диэлектрической проницаемости в максимуме ( $\epsilon_m$ ) от состава твердых растворов  $(\text{PbZrO}_3)_{1-x}(\text{Ba}_{1/2}\text{NbO}_3)_x$  представлена на рис. 5. Величина  $\epsilon_m$  имеет минимум в области сосуществования кубической и ромбоэдрической фаз, а в области “перовскит + пироклор” возрастает. При дальнейшем увеличении содержания метаниобата бария в системе значение диэлектрической проницаемости в максимуме уменьшается.

Изменение от состава температуры Кюри ( $T_m$ ) (рис. 6), определенной по максимуму кривой температурной зависи-



**Рис. 6.** Концентрационная зависимость температуры Кюри твердых растворов  $(\text{PbZrO}_3)_{1-x}(\text{Ba}_{1/2}\text{NbO}_3)_x$ .

мости диэлектрической проницаемости, в каждой из выделенных фазовых областей системы I подобно зависимости  $\epsilon_m(x)$ . Исключение составляет область больших концентраций  $\text{Ba}_{1/2}\text{NbO}_3$  (фаза пироклора,  $x > 0.5$ ), где  $T_m$  постоянна.

На основании анализа зависимости диэлектрических характеристик твердых растворов систем I и II от содержания метаниобата бария можно заключить, что пироклорная фаза в обеих системах не является сегнетоэлектрической. В диапазоне концентраций  $0 < x < 0.25$  характер дипольного упорядочения твердых растворов  $(\text{PbZrO}_3)_{1-x}(\text{Ba}_{1/2}\text{NbO}_3)_x$  меняется с антисегнетоэлектрического (как в чистом цирконате свинца) на сегнетоэлектрический. Диэлектрическая проницаемость в максимуме  $\epsilon_m$  достигает наибольших значений в областях концентрационных переходов “С-фаза—R-фаза” и “перовскит—пироклор”.

## Выводы

1. С использованием технологии синтеза под высоким давлением впервые получены твердые растворы  $(\text{PbZrO}_3)_{1-x}(\text{Ba}_{1/2}\text{Nb}_3)_x$  ( $0 < x < 0.5$ ) и  $(\text{PbTiO}_3)_{1-y}(\text{Ba}_{1/2}\text{NbO}_3)_y$  ( $0 < y < 0.35$ ) с метастабильной структурой перовскита, устойчивой в широкой температурной области.

2. Структурные параметры и характер искажения кристаллической решетки перовскитных фаз в системах  $\text{PbZrO}_3\text{—BaNb}_2\text{O}_6$  (I) и  $\text{PbTiO}_3\text{—BaNb}_2\text{O}_6$  (II) определяются содержанием метаниобата бария и могут быть рассчитаны по радиусам ионов, входящих в состав В-подрешетки.

3. На основании проведенных диэлектрических исследований показано, что твердые растворы систем I и II проявляют аномальные диэлектрические свойства. Установлена корреляция концентрационных зависимостей значения диэлектрической проницаемости в максимуме и температуры Кюри твердых растворов  $(\text{PbZrO}_3)_{1-x}(\text{Ba}_{1/2}\text{NbO}_3)_x$  с соответствующей зависимостью фазового состава и параметров кристаллической решетки.

## Список литературы

1. Исупов В. А. Сегнетоэлектрики и пьезоэлектрики. Калинин: КГУ, 1984. 7.
2. Бутко В. И., Белоус А. Г., Поплавке Ю. М., Полянецкая С. В. // Физика твердого тела. Киев — Донецк, 1985. 15. 69.
3. Куприянов М. Ф., Фесенко Е. Г. // Известия АН СССР. Сер. физическая. 1967. Т. 31. С. 1086.
4. Чобот М. А., Цедрик М. С., Сивчук В. К. // Известия АН БССР. Сер. физ.-мат. наук. 1978. Т. 3. С. 101.
5. Висков А. С., Венецева Ю. Н. // Кристаллография. 1969. Т. 14. С. 460.
6. Сахненко В. П., Фесенко Е. Г., Шуваев А. Т. и др. // Кристаллография. 1972. Т. 17. С. 316.
7. Вайнштейн Б. К., Фридкин В. М., Инденбом В. Л. Современная кристаллография. 2. Структура кристаллов. М.: Наука, 1979. С. 359.
8. Whiston C. D., Smith A. // J. Acta Cryst. 1965. V. 19. P. 169.
9. Шилин А. Д., Олехнович Н. М., Жабко Т. Е., Янович В. Д. // Весці АН БССР. Сер. физ.-мат. навук. 1988. Т. 2. С. 62.

# РАСЧЕТ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ ГЕТЕРОГЕННЫХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СИСТЕМ

С. В. Барышников, А. Ф. Баранов, А. И. Медовой

При поляризации гетерогенных систем наблюдаются сложные процессы, определяемые неоднородностью их структуры. Для расчета диэлектрической проницаемости двухфазной смеси часто применяют формулу Лихтенекера [1].

$$\varepsilon^m = x_1 \varepsilon_1^m + (1 - x_1) \varepsilon_2^m, \quad (1)$$

где  $x_1$  — объемная концентрация одного из компонентов;  $(1 - x_1)$  — то же для другого компонента;  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$  — диэлектрические проницаемости компонентов;  $m$  — показатель степени, зависящий от взаимного расположения компонентов. Если электрическое поле перпендикулярно слоям, то  $m = -1$ ; если параллельно, то  $m = 1$ . Соответственно, формулы принимают вид

$$\frac{1}{\varepsilon} = \frac{x_1}{\varepsilon_1} + \frac{1 - x_1}{\varepsilon_2}, \quad (2)$$

$$\varepsilon = x_1 \varepsilon_1 + (1 - x_1) \varepsilon_2. \quad (3)$$

Для случая мелкодисперсных хорошо перемешанных фаз  $m \rightarrow 0$ , в этом случае (1) преобразуем путем дифференцирования:

$$\varepsilon^{m-1} d\varepsilon = x_1 \varepsilon_1^{m-1} d\varepsilon_1 + (1 - x_1) \varepsilon_2^{m-1} d\varepsilon_2. \quad (4)$$

Откуда при  $m = 0$

$$\frac{d\varepsilon}{\varepsilon} = x_1 \frac{d\varepsilon_1}{\varepsilon_1} + (1 - x_1) \frac{d\varepsilon_2}{\varepsilon_2}. \quad (5)$$

Интегрирование этого соотношения дает

$$\ln \varepsilon = x_1 \ln \varepsilon_1 + (1 - x_1) \ln \varepsilon_2 + C.$$

Постоянная  $C = 0$ , так как при  $x_1 = 1$ , должно выполняться условие  $\varepsilon = \varepsilon_1$ .

Таким образом, для мелкодисперсной смеси

$$\ln \varepsilon = x_1 \ln \varepsilon_1 + (1 - x_1) \ln \varepsilon_2. \quad (6)$$

Для однородной мелкодисперсной проводящей структуры выражение для диэлектрической проницаемости можно получить из формулы Лихтенекера, если представить диэлектрические проницаемости в комплексной форме.

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon'', \quad \varepsilon_1^* = \varepsilon_1' - i\varepsilon_1'', \quad \varepsilon_2^* = \varepsilon_2' - i\varepsilon_2''. \quad (7)$$

Тогда для двухкомпонентной смеси можно записать

$$\ln \varepsilon^* = x_1 \ln \varepsilon_1^* + (1 - x_1) \ln \varepsilon_2^*, \quad (8)$$

что дает

$$\varepsilon^* = (\varepsilon_1^*)^{x_1} (\varepsilon_2^*)^{1-x_1}. \quad (9)$$

С учетом комплексного характера  $\varepsilon$  из (9) получаем

$$\varepsilon' - i\varepsilon'' = (\varepsilon_1' - i\varepsilon_1'')^{x_1} (\varepsilon_2' - i\varepsilon_2'')^{1-x_1}. \quad (10)$$

Каждый множитель выражения (10) можно представить в виде

$$\varepsilon_1' - i\varepsilon_1'' = |\varepsilon_1| e^{i\delta_1}, \quad \varepsilon_2' - i\varepsilon_2'' = |\varepsilon_2| e^{i\delta_2}, \quad (11)$$

где

$$\delta_1 = -\arctg \frac{\varepsilon_1''}{\varepsilon_1'} \quad \text{и} \quad \delta_2 = -\arctg \frac{\varepsilon_2''}{\varepsilon_2'}. \quad (12)$$

Тогда (10) примет вид

$$\varepsilon' - i\varepsilon'' = |\varepsilon_1|^{x_1} |\varepsilon_2|^{1-x_1} e^{i\delta_1 x_1} e^{i\delta_2 (1-x_1)} = |\varepsilon_1|^{x_1} |\varepsilon_2|^{1-x_1} e^{i[\delta_2 + x_1(\delta_1 - \delta_2)]}$$

или

$$\varepsilon' - i\varepsilon'' = |\varepsilon_1|^{x_1} |\varepsilon_2|^{1-x_1} \left\{ \cos [\delta_2 + x_1(\delta_1 - \delta_2)] + i \sin [\delta_2 + x_1(\delta_1 - \delta_2)] \right\}. \quad (13)$$

Для мнимой и действительной частей диэлектрической проницаемости получаем

$$\varepsilon' = |\varepsilon_1|^{x_1} |\varepsilon_2|^{1-x_1} \cos [\delta_2 + x_1(\delta_1 - \delta_2)],$$

$$\varepsilon'' = -|\varepsilon_1|^{x_1} |\varepsilon_2|^{1-x_1} \sin [\delta_2 + x_1(\delta_1 - \delta_2)].$$

С учетом (12) можно записать

$$\varepsilon' = |\varepsilon_1|^{x_1} |\varepsilon_2|^{1-x_1} \cos \left[ (1-x_1) \operatorname{arctg} \frac{\varepsilon_2''}{\varepsilon_2'} + x_1 \operatorname{arctg} \frac{\varepsilon_1''}{\varepsilon_1'} \right], \quad (14)$$

$$\varepsilon'' = |\varepsilon_1|^{x_1} |\varepsilon_2|^{1-x_1} \sin \left[ (1-x_1) \operatorname{arctg} \frac{\varepsilon_2''}{\varepsilon_2'} + x_1 \operatorname{arctg} \frac{\varepsilon_1''}{\varepsilon_1'} \right], \quad (15)$$

или, выражая  $\varepsilon''$  через удельную проводимость  $\sigma$   $\left( \varepsilon'' = \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \omega} \right)$ ,  
можем записать:

$$\varepsilon' = |\varepsilon_1|^{x_1} |\varepsilon_2|^{1-x_1} \cos \left[ (1-x_1) \operatorname{arctg} \frac{\sigma_2}{\omega \varepsilon_2' \varepsilon_0} + x_1 \operatorname{arctg} \frac{\sigma_1}{\omega \varepsilon_1' \varepsilon_0} \right], \quad (16)$$

$$\varepsilon'' = |\varepsilon_1|^{x_1} |\varepsilon_2|^{1-x_1} \sin \left[ (1-x_1) \operatorname{arctg} \frac{\sigma_2}{\omega \varepsilon_2' \varepsilon_0} + x_1 \operatorname{arctg} \frac{\sigma_1}{\omega \varepsilon_1' \varepsilon_0} \right], \quad (17)$$

где

$$|\varepsilon_1|^{x_1} = \left[ (\varepsilon_1')^2 + \left( \frac{\sigma_1}{\varepsilon_1' \omega \varepsilon_0} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2} x_1}$$

и

$$|\varepsilon_2|^{1-x_1} = \left[ (\varepsilon_2')^2 + \left( \frac{\sigma_2}{\varepsilon_2' \omega \varepsilon_0} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2} (1-x_1)}$$

Проводя аналогичные рассуждения для смеси из  $N$  компонентов, получаем:

$$\varepsilon' = \prod_{i=1}^N \left[ (\varepsilon_i')^2 + \left( \frac{\sigma_i}{\varepsilon_0 \omega} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2} x_i} \cos \left[ \sum_{i=1}^N x_i \operatorname{arctg} \frac{\sigma_i}{\omega \varepsilon_i' \varepsilon_0} \right], \quad (18)$$

$$\varepsilon'' = \prod_{i=1}^N \left[ (\varepsilon_i')^2 + \left( \frac{\sigma_i}{\varepsilon_0 \omega} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2} x_i} \sin \left[ \sum_{i=1}^N x_i \operatorname{arctg} \frac{\sigma_i}{\omega \varepsilon_i' \varepsilon_0} \right], \quad (19)$$

где  $\sum_{i=1}^N x_i = 1$ .

Тангенс диэлектрических потерь будет определяться как

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \operatorname{tg} \left[ \sum_{i=1}^N x_i \arctg \frac{\sigma_i}{\omega \varepsilon_i' \varepsilon_0} \right]. \quad (20)$$

При наличии проводимости добавляется дополнительный механизм поляризации. Этот механизм связан с накоплением зарядов на границах зерен. Накопление будет происходить только в том случае, если зерна обладают различной проводимостью, причем чем больше разность между проводимостями, тем больше вклад. Этот случай является примером межслойной поляризации по Максвеллу и Вагнеру. Как следует из (19), диэлектрические потери будут обратно пропорциональны  $\varepsilon$  и  $\omega$ . Например, плотная керамика из 80 %  $\text{BaTiO}_3$  ( $\varepsilon = 1000$ ) и 20 % мелкодисперсного серебра на частоте  $10^3$  КГц по расчетам дает  $\varepsilon' \sim 2 \cdot 10^5$  и  $\operatorname{tg} \delta \sim 0.3$ .

Этот механизм существенно работает в полупроводящих сегнетоэлектрических керамиках, где физические свойства зерен и прослоек различны. Например, в [2] при измерении диэлектрической проницаемости на радиочастотах для  $\text{Pb}_{0.97}\text{Ge}_{0.03}\text{Te}$ , легированном Ga, в точке фазового перехода было получено значение диэлектрической проницаемости 21 000, что отличается от СВЧ измерений почти в два раза.

### Список литературы

1. Орешкин П. Т. // Физика полупроводников и диэлектриков. М., 1977.
2. Барышников С. В., Бушмарина Г. С., Грузинов Б. Ф. и др. Электроны и фононы в сегнетоэлектриках. Л., 1979. С. 88—91.

# ИЗУЧЕНИЕ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ ТОЛСТЫХ ПЛЕНОК ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКОВ

К. Я. Борман, М. Ж. Калнберга, М. Г. Ливиньш,  
А. А. Патмалниекс, А. Р. Штернберг

## Введение

Исследования объемных образцов высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) дают информацию о свойствах материала, однако в аспекте практического использования крупноразмерные изделия ВТСП малоперспективны. Тенденция миниатюризации сверхпроводниковых устройств обуславливает актуальность изготовления высокотемпературных сверхпроводников в виде толстых и тонких пленок, сохраняя или улучшая эксплуатационные характеристики соответствующих объемных образцов. Это важно, например, когда необходимо увеличить плотность критического тока при одновременном уменьшении сечения проводника. Решение проблемы увеличения критических токов в ВТСП приводит к разработке особых технологий создания сверхпроводящих материалов [1—4] и одновременно к усовершенствованию представлений о механизмах электропроводности в ВТСП. В поликристаллических сверхпроводниках, какими являются толстые пленки, критические токи ограничиваются слабыми контактными связями в межзеренных переходах, которые представляют сеть Джозефсоновских переходов. Количество и плотность контактных связей (как в объемных образцах, так и в толстых пленках) существенно зависят от микроструктуры материала, которая образуется в технологическом процессе обжига. Микроструктура во многом определяет особенности формирования более тонкого уровня структуры, который, в свою очередь, тесно связан со структурно-чувствительными, в том числе сверхпроводящими, свойствами. Особенности микроструктуры влияют на характер окисления и связанных с ним процес-

Таблица

Компоненты сырья	Чистота, %	Размеры частиц, мкм	Параметры решетки, Å
Оксид иттрия $Y_2O_3$	99.99	2—4	кубическая; $a = 10.604$
Оксид меди $CuO$	99.5	3—15	моноклинная; $a = 4.684$ ; $b = 3.425$ ; $c = 5.129$
Оксид неодима $Nd_2O_3$	99.5	2—5	кубическая; $a = 1.1140$
Карбонат бария $BaCO_3$	99.5	1—3	орторомбическая; $a = 5.314$ ; $b = 8.904$ ; $c = 6.430$

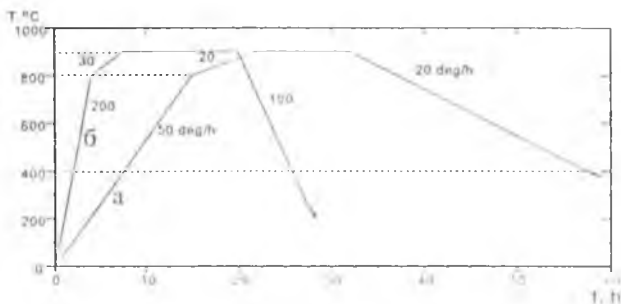
сов формирования двойниковых дефектов, микронапряжений и микротрещин, возникающих во время термической обработки. Микроструктура пленок меняется не только варьированием технологии изготовления [2], но также модифицированием основного ВТСП материала. В  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  (УВСО) замещение ионов  $Y$  ионами  $Nd$ ,  $Eu$ ,  $Gd$ ,  $Yb$ ,  $Pt$ ,  $Ag$  [1] позволяет существенно изменить микроструктуру и значения критических токов. Изучение микроструктуры и ее связи с физическими параметрами сверхпроводника позволяют целенаправленно оптимизировать технологию изготовления образцов. Для исследования микроструктур толстых пленок требуется методика, обладающая достаточно высоким пространственным разрешением. Таким требованиям соответствует электронная микроскопия.

Целью работы являлось изготовление ВТСП материалов на основе  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  в виде толстых пленок; изучение морфологии пленок с помощью электронного и оптического микроскопов; выявление роли материала подложки в формировании структуры пленки.

### Технология изготовления и характеристика образцов

Высокотемпературные сверхпроводники были синтезированы на базе  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  методом твердофазных реакций из оксидов и карбонатов. Характеристики исходного сырья представлены в таблице.

Стехиометрическая смесь исходных компонентов размельчалась и гомогенизировалась в шаровых мельницах в



**Рис. 1.** Диаграмма изменения температур синтеза УВСО.

течение 2—5 часов. Твердофазный синтез проводился в силитовой печи в течение 10 часов при температуре 910°C (рис. 1, кривая а). После повторного синтеза (рис. 1, кривая б) получен однофазный материал УВСО, который размельчался до размеров зерна 1—5 мкм. Из этого порошка приготавливались образцы толстых пленок.

В толстых пленках важно создать текстурированную структуру сверхпроводящих кристаллов. Для этого целесообразно применение модифицированной технологии роста зерен из расплава (MTG) [2—4]. Синтезированный порошок УВСО наносился на подложки из керамики  $\text{SrTiO}_3$  (размеры подложки  $20 \times 5 \times 0.5$  мм), монокристаллического  $\text{MgO}$  или  $\text{BaF}_2$  методом седиментации из суспензии: 0.4 вес. % УВСО в изопропиловом спирте или бензоле [5, 6]. Суспензия предварительно перемешивалась в магнитном смесителе. После образования однородной суспензии и оседания более крупных частиц в нее помещалась подложка, на которую оседал слой дисперсного материала УВСО. Для получения пленки толщиной 50—120 мкм процесс седиментации повторялся неоднократно. Использовался также и другой метод нанесения толстых пленок на подложку — напыление порошка через сито.

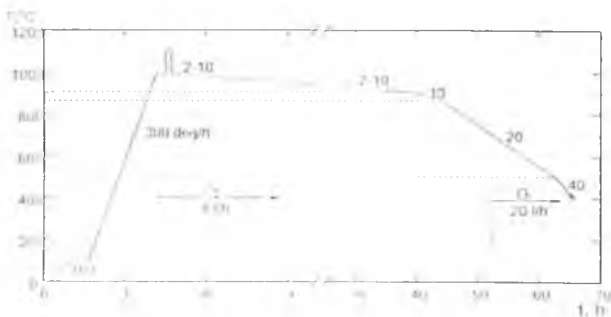


Рис. 2. Диаграмма изменения температур обжига пленок по модифицированной MTG технологии.

Нанесенные на подложки слои ВТСП материалов сушились на воздухе и обжигались по модифицированной MTG технологии в силитовой печи или в трубчатой градиентной печи в атмосфере воздуха, аргона или кислорода. Согласно этой технологии (рис. 2), образцы нагревались до  $1000^{\circ}\text{C}$  со скоростью  $300^{\circ}\text{C}$  в час, потом кратковременно на 5—10 минут температура образцов повышалась до  $1120^{\circ}\text{C}$  в атмосфере воздуха ( $1100^{\circ}\text{C}$  в газовой смеси из кислорода и аргона). В силитовой печи это осуществлялось включением дополнительного нагревателя, а в градиентной печи — перемещением образца в зону более высокой температуры, где нанесенный слой ВТСП материала частично плавится. Потом образцы перемещались в зону с более низкой температурой — порядка  $1000^{\circ}\text{C}$ , где начинался рост сверхпроводящих кристаллов. До  $980^{\circ}\text{C}$  образцы охлаждались со скоростью  $1\text{—}2^{\circ}\text{C}$  в час, и далее, до комнатной температуры, образцы охлаждались вместе с печью.

Процесс образования сверхпроводящей орторомбической фазы влияет на рост зерен и структуру толстой пленки в целом. Во время тетрагонально-орторомбического фазового перехода скорость охлаждения имеет существенное значение, особенно, в случае крупноразмерных кристаллов. При

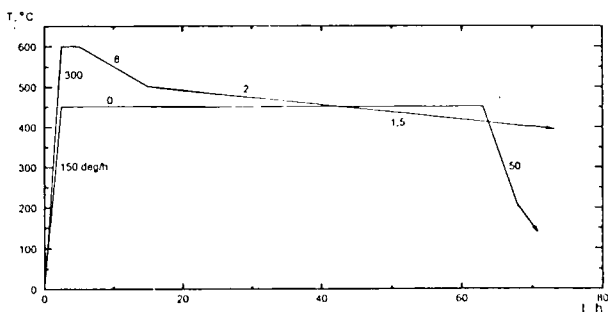


Рис. 3. Отжиг образцов УВСО в атмосфере кислорода.

термообработке толстых пленок происходит интенсивное взаимодействие ВТСП материала с подложкой. Нормальному развитию пленок при обжиге препятствует также припекание частиц к подложке уже на начальных этапах термообработки. Этот фактор делает усадку пленки практически невозможной и тормозит образование непрерывной пленки и рост отдельных кристаллов [7].

Соединения, синтезированные на основе УВСО, плавятся неконгруэнтно в области температур 980—1060°C с выделением твердой фазы  $Y_2BaCuO_5$  из расплава, обогащенного оксидами BaO и CuO. Обратная перитектическая реакция протекает после сильного переохлаждения и связана с появлением метастабильных промежуточных фаз. Область рекристаллизации ограничена узким интервалом температур, и процесс усложняется тем, что сверхпроводящая фаза УВСО является фазой переменного состава по кислороду. Плавление сопровождается потерей кислорода, что является причиной уменьшения количества сверхпроводящей фазы. Поэтому необходим дополнительный отжиг пленок в атмосфере кислорода при температуре  $300 < T < 600^\circ C$  (рис. 3) с последующим медленным охлаждением [8].

## Микроструктура и ее связь с процессом обжига толстых пленок УВСО

Микроструктура объемных образцов может быть исследована на полированных и травленных шлифах или на разломах. В первом случае упрощается анализ картин, во втором — микроструктура точнее отображает реальную ситуацию внутри образца.

Керамические ВТСП материалы в виде объемных образцов, в частности УВСО, получаемые по обычной керамической технологии, имеют выраженную зернистую структуру, являются пористыми и плотность керамики не превышает 85—90 % от расчетной по плотной упаковке ионов. На границах зерен наблюдаются скопления пор и примесей несверхпроводящих фаз, что обуславливает невысокую плотность критического тока. Если объемные образцы УВСО обжигались по МТГ технологии, то была получена плотная структура продолговатых, разупорядоченных кристаллов (рис. 4). Размеры отдельных текстурированных кристаллов превышают 1 мм.



Рис. 4. Объемный образец УВСО в разломе; увеличение 60 х.

Изучение микроструктуры толстых пленок, по сравнению с объемными образцами, имеет некоторые особенности, так как в толстых пленках отдельные кристаллы прорастают через всю толщину пленки. Такие пленки не подлежат полировке, а их структура может быть изучена по естественной поверхности. Методами рентгенофазового анализа и электронной микроскопии установлено, что пленки многофазны и имеют текстурированную поликристаллическую



Рис. 5. Розетка пластинчатых кристаллов сверхпроводящей фазы УВСО; увеличение 2000  $\times$ .

структуру с размерами зерен до 100 мкм, однако некоторые кристаллы, как будет показано далее, значительно превышают эти размеры.

Сложность изучения пленок только по их поверхности заключается в том, что расплав при температуре 1000—1100°C покрыт сверху “коркой”, состоящей из фаз, кристаллизующихся при более высокой температуре, чем стехиометрический состав УВСО. В начале кристаллизации образуется каркас зерен, дальнейшее уменьшение температуры и, соответственно, уменьшение объема пленки вызывает

уход оставшейся жидкой фазы в более глубокие слои пленки, оставляя на поверхности пустоты или поры. Таким образом, кристаллизация пленки всегда начинается сверху и после затвердения внутри пленки обнаруживаются полости, в которых находятся спонтанно образовавшиеся пластинчатые кристаллы прямоугольной формы. В результате кристаллизации УВСО из расплава от температуры  $T_{\text{охл}}$ , которая ниже перитектического перехода  $T_{\text{пт}} = 1010^\circ\text{C}$ , получен мелкокристаллический материал, в котором сверхпроводящую фазу представляют пластинчатые кристаллы. В случае использования керамических  $\text{SrTiO}_3$  подложек кристаллографическая плоскость (001) ВТСП кристаллов ориентирована перпендикулярно поверхности подложки. На подложке вокруг спонтанно образовавшихся центров кристаллизации образуются розетки пластинчатых кристаллов, одна из которых представлена на рис. 5.



а)



б)

**Рис. 6.** Морфология пластинчатых кристаллов УВСО:

а) увеличение 1000  $\times$ ; б) увеличение 3500  $\times$ .

Анализ поверхности пластинчатых кристаллов указывает на ступенчатый характер роста — на поверхности кристаллов обнаружены образования типа макроступеней и холмиков роста. Пластинчатые кристаллы растут предпочтительно в плоскости (001); перпендикулярно этой плоскости рост кристаллов затруднен и в случае возникновения на боковой поверхности пластины центра кристаллизации, начинается рост новой пластины в виде ступеньки к основной пластине (рис. 6, 7). На поверхности этой, новой пластины, возникает центр кристаллизации, растет пластина, и т. д., процесс продолжается.

Толстые пленки, кристаллизация которых начинается от температуры перитектического перехода  $T_{\text{пт}}$  имеют более плотную структуру. Как показано на рис. 7, кристаллические зерна плотно заполняют объем пленки: зерна растут до соприкосновения с поверхностью соседнего зерна и, следовательно, не выявляются естественные кристаллографические



а)



б)

**Рис. 7.** Морфология поверхности пленки УВСО, кристаллизованной от температуры перитектического перехода.

а) на подложках из керамики  $\text{SrTiO}_3$ ; увеличение 3500  $\times$ ; б) на подложках из монокристаллического  $\text{MgO}$ ; увеличение 1600  $\times$ .

кие грани кристаллов. В этом случае также четко выражен ступенчатый характер роста кристаллов и образовавшиеся ступеньки имеют фигурный “рисунки” (рис. 7).

Пленки, медленно охлажденные от температуры  $T_{\text{охл}}$ , которая выше температуры перитектического перехода  $T_{\text{пт}}$ , т. е.  $T_{\text{охл}} > T_{\text{пт}}$ , имеют характерный “рисунки”, состоящий из длинных (до 5 мм) игольчатых кристаллов (рис. 8, а), пространство между которыми заполнено более мелкими (до 30 мкм) пластинами (рис. 8, б).

Следует отметить, что рост крупнозернистой структуры способствует выходу отдельных кристаллов, например, игольчатых, за исходный геометрический предел пленки, что уменьшает интегральную контактную поверхность между кристаллами по образцу в целом, способствует механическому разрушению, и тем самым уменьшает электропроводность пленки. В этом случае необходимо раз-



*a)*



*б)*

**Рис. 8.** Структура пленки УВСО с температурой начала кристаллизации выше температуры перитектического перехода  $T_{\text{охл}} > T_{\text{пт}}$ :

*a)* игольчатые кристаллы: увеличение 35  $\times$ ; *б)* пластинчатые кристаллы: увеличение 1000  $\times$ .

вивать технологию роста ориентированных игольчатых кристаллов. Параллельное их расположение значительно повысит плотность пленки, что является реальной основой повышения плотности электрического тока.

### **Микроструктура толстых пленок УВСО на монокристаллических подложках**

Актуальной является проблема получения монолитных, плотных толстых пленок, которые жестко связаны с подложкой и имеют определенную кристаллическую структуру. Решение такой проблемы включает изучение следующего: 1) химическое взаимодействие ВТСП материала с подложкой; 2) коэффициенты теплового расширения подложки и сверхпроводящего материала (должны быть соизмеримыми); 3) кристаллическая структура подложки и обработка ее поверхностей; 4) уплотнение пленки в процессе кристаллизации. Невыполнение требований этих факторов

может привести к значительному ослаблению сверхпроводящих свойств, к возникновению механических напряжений и образованию макротрещин, к сильно мелкозернистой структуре пленки с зернами разупорядоченной ориентации. Однако "припекание" частиц ВТСП материала к подложке приводит к неравномерному расширению, что, в свою очередь, влияет на рост кристаллов. Отсюда возникает задача изучить влияние материала подложки на свойства толстой пленки.

В случае использования керамических  $\text{SrTiO}_3$  подложек, даже несмотря на механическую и химическую обработку ее поверхности, некоторые пленки слабо связаны с подложкой. Использование монокристаллических  $\text{MgO}$  и  $\text{BaF}_2$  подложек позволяет получить плотно прилегающие к подложке пленки УВСО, и, можно предположить, здесь взаимодействуют кристаллы пленки и подложки. При этом пленка УВСО образуется более плотной, что обеспечивает увеличение площадей соприкосновения между зернами, а это, в свою очередь, указывает на возможность увеличения плотности критического тока. На рис. 9 хорошо проявляется механизм роста отдельных структурных элементов.

Кристаллиты прорастают через всю толщину пленки и отдельные кристаллы достигают размеров 3—4 мм<sup>2</sup>. Можно предположить, что базисная плоскость (001) пленки повторяет кристаллографическую ориентацию подложки. Кристаллические слои пленки на подложках  $\text{MgO}$  растут параллельно поверхности подложки, и, таким образом, принципиально отличаются от пленок, выращенных на керамической  $\text{SrTiO}_3$  подложке, где пластинчатые кристаллы растут перпендикулярно подложке. В целом, пленки УВСО на подложках из монокристаллических  $\text{MgO}$  и  $\text{BaF}_2$  являются перспективными для практического применения.

### **Микроструктура неодимсодержащих пленок**

Наряду с возможностями практического использования толстых пленок УВСО в сверхпроводниковых устройствах, следует указать на некоторые характеристики, ограничивающие их применение, например, невысокая плотность



а)



б)

**Рис. 9.** Толстые пленки УВСО на подложках из монокристаллического MgO:

а)увеличение520 х; б)увеличение1000 х.

критического тока, несохранение сверхпроводящих свойств в сильных магнитных полях и др. Более перспективными являются материалы УВСО, в которых иттрий частично или полностью замещен редкоземельным элементом. В этих материалах сохраняется острый фазовый переход при температуре  $T_c > 90$  К. Толстые пленки УВСО обжигаются и кристаллизуются в стехиометрических соотношениях только в атмосфере кислорода. Твердые растворы УВСО с неодимом кристаллизуются в стехиометрических соотношениях, если их термическая обработка проводится в атмосфере аргона с последующим отжигом в кислороде при более низкой температуре

Изменение состава ВТСП материалов, в том числе легирование УВСО, создает возможности изменения и оптимизации определенных характеристик. Исследование легирования УВСО обусловлено тем, что модификаторы Ce и Nd



а)



б)

**Рис. 10.** Структура толстых пленок  $\text{Nd}_{1.62}\text{Ba}_{2.28}\text{Cu}_{3.3}\text{O}_{7-\delta}$ :

а) подложка — керамика  $\text{SrTiO}_3$ ; увеличение 5000  $\times$ ; б) подложка — монокристаллический  $\text{MgO}$ ; увеличение 2000  $\times$ .

изменяют кристаллическую структуру пленки и тем самым могут увеличить критическую плотность электрического тока. Важно отметить, что пленки УВСО материалов, легированные редкоземельными элементами, обжигаются при более низких температурах, чем пленки чистого УВСО. Пленки УВСО, в которых иттрий замещен неодимом или церием, на керамических  $\text{SrTiO}_3$  подложках обожжены согласно модифицированной МТГ технологии в аргоне. Присутствие Nd или Ce в пленках УВСО меняет механизм образования центров кристаллизации и форму кристаллов.

Наши исследования показали, что микроструктура пленок состава  $\text{Nd}_{1.62}\text{Ba}_{2.28}\text{Cu}_{3.3}\text{O}_{7-\delta}$  существенно отличается от микроструктуры УВСО с пластинчатыми и игольчатыми кристаллами. Все неодимсодержащие пленки имели мелкокристаллическую структуру; при этом большинство кристаллов компактно упакованы, их форма близка к регуляр-

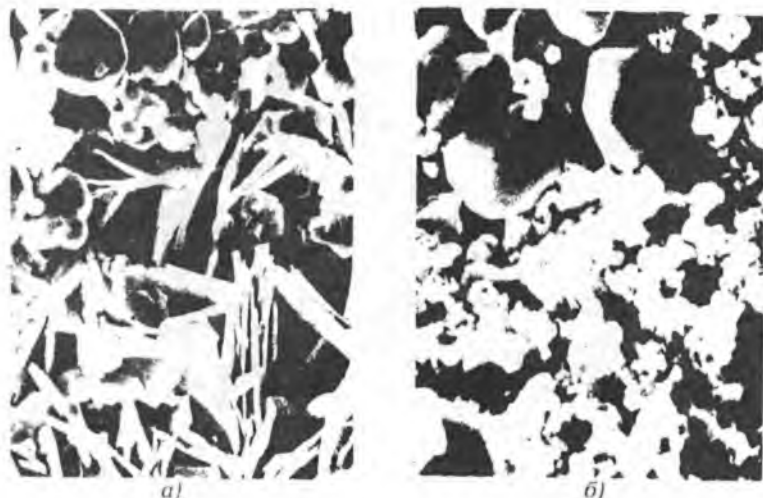


Рис. 11. Структура толстых пленок легированных YBCO материалов, обожженных в атмосфере аргона:  
*a)*  $(Y, Nd)BCO$ ; увеличение 1600  $\times$ ; *б)*  $(Y, Ce)BCO$ ; увеличение 5200  $\times$ .

ной, цилиндрической, независимо от типа подложки — керамика  $SrTiO_3$  (рис. 10, *a*) или монокристаллический  $MgO$  (рис. 10, *б*). В пленках на подложках из  $MgO$  сверхпроводящие кристаллы немного больше по размерам и немного выразительнее, чем в пленках на подложках из  $SrTiO_3$ . Такая мелкокристаллическая структура указывает на сильное переохлаждение в начале кристаллизации и быстром темпе этого процесса.

Легированные YBCO толстые пленки имеют сложную и многообразную структуру. Даже небольшое количество церия или неодима способствует образованию кристаллов других форм, а именно, помимо пластинчатых кристаллов, на рисунках микроструктур наблюдаются крупноразмерные глобулы (рис. 11). В пленках  $Y_{0.98}Ce_{0.02}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  образуются большие глобулы (до 5 мкм) и маленькие сферолиты, препятствующие росту пластинчатых кристаллов. При ле-



**Рис. 12.** Структура толстых пленок УВСО, обожженных в атмосфере аргона (увеличение 1200  $\times$ ).

гировании УВСО неодимом в пленках, так же, как в пленках чистого УВСО, преобладает наличие сверхпроводящих пластинчатых кристаллов, ориентированных перпендикулярно подложке (рис. 11). При легировании УВСО церием уже при небольших концентрациях возникает иная, возможно несверхпроводящая, структура в виде розеток, которая подавляет рост пластинчатых кристаллов (рис. 11, б).

Для выяснения причин возникновения кристаллов типа глобул, проводился обжиг УВСО на подложке  $\text{SrTiO}_3$  в атмосфере аргона. Обнаруженные глобулы (рис. 12) подтверждают роль атмосферы аргона в образовании кристаллов в форме крупноразмерных глобул.

### **Выводы**

1. Анализ полученных микроструктур выявляет узкий интервал температур  $T_{\text{охл}}$  (начала медленного охлаждения

в процессе МТГ), в котором образуются пленки с равномерной и ориентированной структурой.

2. Микроструктура показывает, что кристаллизация УВСО из расплава по модифицированной МТГ технологии зависит от соотношения температур начала кристаллизации и перитектического перехода:

- при  $T_{\text{охл}} > T_{\text{пт}}$  — образуется неоднородная структура, состоящая из длинных игольчатых кристаллов и пластинчатых кристаллов;
- при  $T_{\text{охл}} = T_{\text{пт}}$  — образуется плотная, однородная кристаллическая структура; на поверхности видны ступени роста;
- при  $T_{\text{охл}} < T_{\text{пт}}$  — образуется однородная структура, состоящая из пластинчатых кристаллов.

3. На подложках из монокристаллических материалов ( $\text{MgO}$ ,  $\text{BaF}_2$ ) условия образования ВТСП толстых пленок являются более выгодными. Эти пленки, по сравнению с пленками на подложках из керамики  $\text{SrTiO}_3$ , образуются более плотными и упорядоченными.

4. Легированные редкоземельными элементами толстые пленки УВСО имеют плотную, мелкокристаллическую структуру, условия образования которой зависят от степени переохлаждения и температуры перитектического перехода. Одновременно с понижением температуры перитектического перехода понижается также температура обжига. На рисунках микроструктур наблюдаются кристаллы своеобразной геометрической формы (глобулы, сферолиты), нехарактерные для чистого УВСО.

#### Список литературы

1. Ли С. Р., Олейников Н. Н., Гудилин Е. А. // Неорганические материалы. 1993. Т. 29. № 1. С. 3—17.
2. Murakami M. Melt processed high-temperature superconductors. Singapore: World Scientific, 1992. 365 p.
3. Kalnberga K., Livinsh M., Kundzinsh M. et al. // Journal of Low Temperature Physics. 1996. V. 105. № 5/6. P. 1433—1438.
4. Murakami M., Sakai N., Higuchi T., Yoo S. I. // Supercond. Sci. Technol. 1996. V. 9. P. 1015—1032.
5. Рывкина Г. Г., Рябин В. Л., Ходос М. Я. // Неорганические материалы. 1992. Т. 28. № 9. С. 1892—1895.

6. Грехов И. В., Делимова Л. Л., Кожух М. Л. и др. // Письма в ЖТФ. 1989. Т. 15. № 8. С. 77—80.
7. Григорашев Д. И., Ли С. Р., Олейников Н. Н. // Неорганические материалы. 1992. Т. 28. № 10—11. С. 2136—2140.
8. Gajevskis A., Porova I., Kalnberga M. et al. // *Ferroelectrics*. 1992. V. 131. 375—378.

# ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ НА СВОЙСТВА И ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В ПРОЗРАЧНОЙ СЕГНЕТОКЕРАМИКЕ ЦТСЛ

А. Р. Штернберг, Л. А. Шебанов, Э. Х. Биркс, А. П. Спуде,  
Х. В. Вебер, Х. Клима, Ф. Зауерцопф, У. А. Улманис

## Введение

Керамика цирконата-титаната свинца, модифицированная лантаном (ЦТСЛ), является известным материалом для оптических, электрооптических, диэлектрических, электромеханических и многофункциональных устройств [1, 2], а также перспективным исходным сырьем для изготовления сегнетоэлектрических тонких пленок [3, 4].

Модифицированием А-подрешетки в ЦТСЛ X/65/35 (X = 4.5—11 ат. % La), определяющим параметры структуры решетки, а также тип и концентрацию внутренних дефектов, представляется возможность варьирования сегнетоэлектрических свойств материала от обычных классических до так называемых "релаксорных".

При описании релаксорных свойств ЦТСЛ использована модель суперпараэлектрического состояния, учитывающая термические флуктуации полярных микрообластей, а также модели случайного поля и спинового стекла [5—6]. Следствием воздействия радиации на кристаллическое строение ЦТСЛ является образование определенного количества дополнительных неравновесных дефектов с последующим изменением физических свойств материала. Информация о степени влияния и критических дозах облучения важна при использовании устройств на основе соответствующих сегнетоэлектрических материалов, подвергаемых ра-

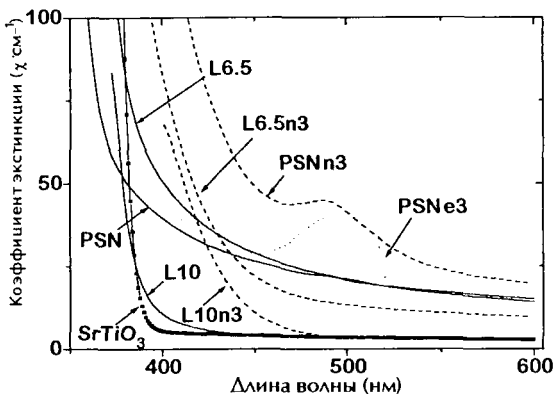
---

\* Приведенные исследования выполнены при частичной поддержке Международного научного фонда (грант No.LFA000-LJA100) Федерального Министерства по науке Австрии (договор No.45.246/2-IV/6a/92) и Латвийского Совета по Науке (грант No.93.648).

диационному воздействию. Предварительные результаты по изучению эффектов облучения в керамике ЦТСЛ и скандо-ниобата свинца СНС даются в [7, 8].

### Объект и методика исследований

Для изучения влияния исходной структуры и фазового состояния образцов на изменение свойств материала под действием облучения были использованы три характерные группы ЦТСЛ X/65/35 керамики: (1) X = 4.5—6.5 — четкая ромбоэдрическая структура, прямоугольные петли гистерезиса, температура распада макроскопической поляризации  $T_1$  выше температуры образцов при облучении  $T_{обл}$ ; (2) X = 7—8.5 — составы вблизи морфотропной фазовой границы с слабым ромбоэдрическим искажением и повышенной чувствительностью к внешним воздействиям  $T \approx T_{обл}$ ; (3) X = 10—11 — рентгенографически кубическая структура без оптически детектируемых полярных областей и признаков остаточной поляризации при  $T = 20^\circ\text{C}$ ; характерная узкая петля гистерезиса. Образцы облучались: нейтронами — средняя энергия  $> 0.1$  МэВ, доза  $(0.5; 1; 2) \cdot 10^{18}$  н/см<sup>2</sup> (обозначения в тексте n1, n2, n3, соответственно),  $T_{обл} < 60^\circ\text{C}$ ;  $\gamma$ -лучами — энергия 1.15 МэВ, доза  $9.23 \cdot 10^8$  рад (обозначение  $\gamma$ ); электронами — 4 МэВ, дозы  $(3; 4; 8.4) \cdot 10^{17}$  электр./см<sup>2</sup> (обозначения e1, e2, e3),  $T_{обл} < 30^\circ\text{C}$ . Оптические спектры определялись на спектрометре Perkin-Elmer Lambda-9 на термически деполяризованных (ТД) образцах толщиной 70–500 мкм. Петли диэлектрического гистерезиса в квазистатическом режиме по схеме Сойера-Тауэра снимались на образцах конденсаторного типа (5×5×1 мм) с серебрянными электродами как в ТД, так и в электрически поляризованном (ЭП) состояниях. Для регистрации диэлектрической проницаемости и потерь применялся автоматический мост переменного тока НР 4284 А. Отжиг образцов проводился в стабилизированном термостате (до 800°C); скорость нагрева 2°C/мин.



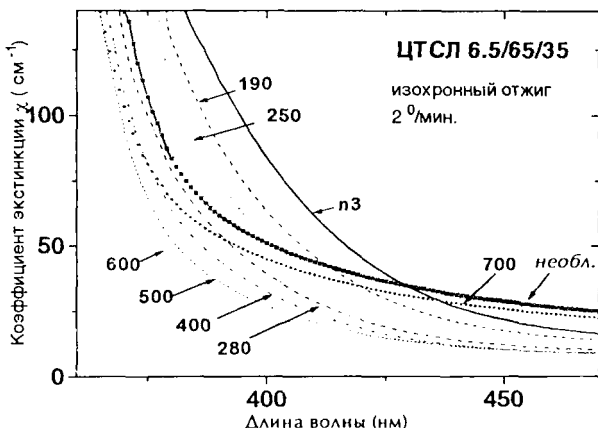
**Рис. 1.** Спектры экстинкции для облученных электронами (e3) и нейтронами (n3) керамик ЦТСЛ и СНС, и монокристалла  $\text{SrTiO}_3$  (n2).

### Оптические спектры

Оптические спектры являются одним из чувствительнейших индикаторов влияния облучения на вещество. Прозрачность горячепрессованных образцов позволяет использовать вышеупомянутый метод и в случае сегнетоэлектрической керамики ЦТСЛ.

Характерные спектры экстинкции приводятся на рис. 1 (для сравнения приведены также спектры для керамики СНС и монокристаллов  $\text{SrTiO}_3$ ) как необлученных, так и подвергнутых воздействию радиации. Установлено некоторое размытие спектров в области фундаментального края поглощения (после облучения электронами эффект проявляется в большей степени по сравнению с  $\gamma$ -лучами [8]).

Вследствие воздействия на керамику нейтронами (начиная с доз  $10^{16}$  н/см<sup>2</sup>) имеет место постепенный сдвиг края экстинкции в сторону длинных волн при увеличении дозы облучения. При последовательном отжиге образцов выявляется существенная разница в спектрах облученной изо-



**Рис. 2.** Спектры экстинкции для облученной нейтронами (n3) и изохронно отожженной керамики ЦТСЛ 6.5/65/35.

тропной керамики ЦТСЛ 10/65/35 и, например, ЦТСЛ 6.5/65/35 (рис. 2), (характеризующейся полярными микрообластями, деполяризующими свет в ТД состоянии образца и остаточной поляризацией в ЭП состоянии). Компонент рассеяния света для ЦТСЛ 6.5/65/35 значительно уменьшается после воздействия нейтронами, и образец становится более прозрачным по сравнению с исходным, необлученным. Спектры экстинкции для облученной нейтронами керамики ЦТСЛ 6.5/65/35, получаемые в процессе изохронного отжига (рис. 2), указывают на два процесса: (1) восстановление положения края экстинкции в области коротких волн (до температур отжига  $T$  порядка  $600^\circ\text{C}$ ) и (2) восстановление рассеивающих свет микрообластей (при  $T_{\text{отж}} \approx 700^\circ\text{C}$ ). Для ЦТСЛ 10/65/35 проявляет себя только первый процесс. При постепенном нагреве облученной нейтронами керамики ЦТСЛ 6.5/65/35 наблюдается суммарная карти-

на: (1) отжиг радиационных дефектов — восстановление спектрального положения края экстинкции (сдвиг в сторону коротких волн) и (2) характерный “красный сдвиг” края экстинкции для керамики ЦТСЛ в сторону длинных волн с повышением температуры [8].

Процессы дефектообразования в керамике характеризуются рядом специфических особенностей при использовании различного вида облучения.

Имеют место два характерных типа дефектов: (1) перераспределение собственных внутренних дефектов индуцированными радиацией носителями заряда (электронами, дырками) осуществляющаяся в результате  $\gamma$ -облучения (Комптоновскими электронами), облучения электронами и  $\gamma$ -компонентой смешанного нейтронно- $\gamma$ -облучения; предположительно изменяется также относительная концентрация вакансий в подрешетках А и В. Дефекты характеризуются невысокой энергией активации и отжигаются при относительно низких температурах (порядка 300°C); (2) пары Френкеля в облученной нейтронами керамике, сохраняющиеся при отжиге вплоть до температур 700—800°C (установлено по оптическим спектрам (рис. 2) и диэлектрическим измерениям).

### **Диэлектрические свойства**

Изменения поляризации для облученной электронами и нейтронами керамики ЦТСЛ 6.5-9/65/35 приводятся на рис. 3. Значения поляризации после облучения нейтронами относительно высоких доз ( $n_2$ ,  $n_3$ ) сильно занижены и существенно не зависят от состава материала. Отличия, указывающие на различный тип дефектов и отличающиеся по распределению их по энергиям активации, выявляются при отжиге облученных керамик. Так, например, эффект внутреннего поля смещения, приводящий к увеличению коэрцитивного поля и препятствующий процессам реполяризации, отчетливо выявляется для  $n_3$  облученной “сегнетомягкой” керамики ЦТСЛ 6.5/65/35 (рис. 3). В то же время указанное свойство наблюдается при более низкой температу-

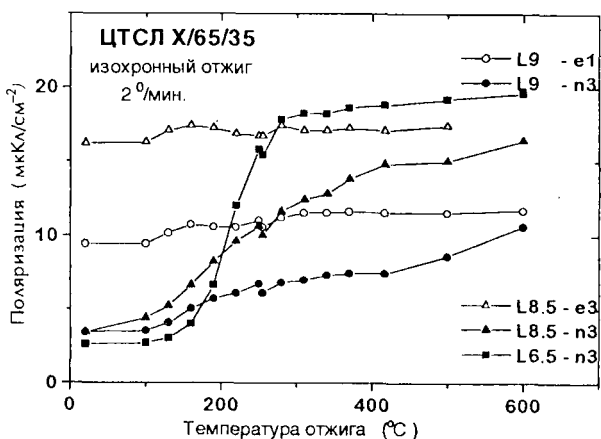


Рис. 3. Радиационно индуцированное изменение поляризации для облученной электронами (e1, e3), нейтронами (n3) и изохронно отожженной керамики ЦТСЛ.

ре (около 210°C) по сравнению с “сегнетожесткой” керамикой ЦТСЛ 4.5/65/35 (при 270°C) [8]. В свою очередь, в составах типа ЦТСЛ 7—8.5/65/35, характеризующихся относительно небольшим ромбоэдрическим искажением решетки, наряду с механизмом смещающего поля преобладает эффект внутреннего, индуцированного радиационными дефектами случайного поля; взаимодействие между диполями существенно понижается, уменьшается сегнетоэлектрическое искажение элементарной ячейки, одновременно приводящее к понижению значений поляризации. Рассмотренные механизмы отчетливо прослеживаются при отжиге — процессе, противоположном к облучению: наблюдается монотонное увеличение значений поляризации с повышением температуры отжига (см. рис. 3). Типичным примером является облученная нейтронами керамика ЦТСЛ 8.5/65/35, для

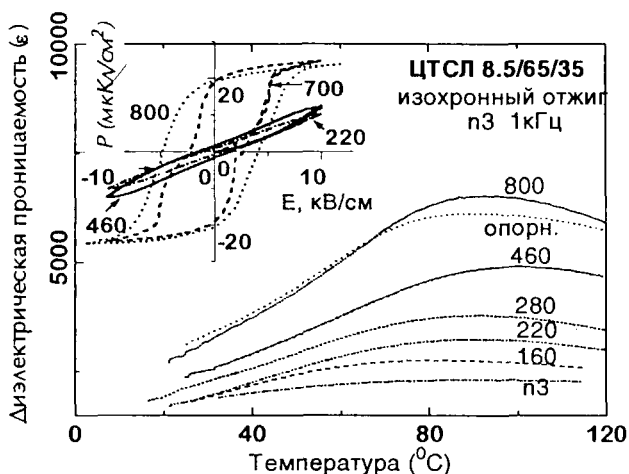


Рис. 4. Диэлектрическая проницаемость облученной нейтронами (n3) и изохронно отожженной керамики ЦТСЛ 8.5/65/35: вставка — петли гистерезиса после отжига при указанных температурах.

которой начальные значения поляризации, диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  и характер температурной зависимости  $\epsilon(T)$  — необлученного образца восстанавливаются только при  $T_{\text{отж}} \approx 800^{\circ}\text{C}$  (рис. 4).

Кривые  $\epsilon(T)$  для облученных нейтронами образцов существенно размыты по сравнению с исходными — размытие увеличивается в концентрационном ряду ЦТСЛ при изменении концентрации La от  $X = 6.5$  до 8.5 (рис. 4, 5).

Из проведенного цикла исследований можно также заключить, что повышение дозы нейтронного облучения от  $10^{18}$  до  $2 \times 10^{18}$  н/см $^2$  (сравнительно высокая доза относительно радиационной стойкости материалов) существенно влияет на абсолютные изменения значений поляризации для ЦТСЛ и, в частности, на температуру отжига, необхо-

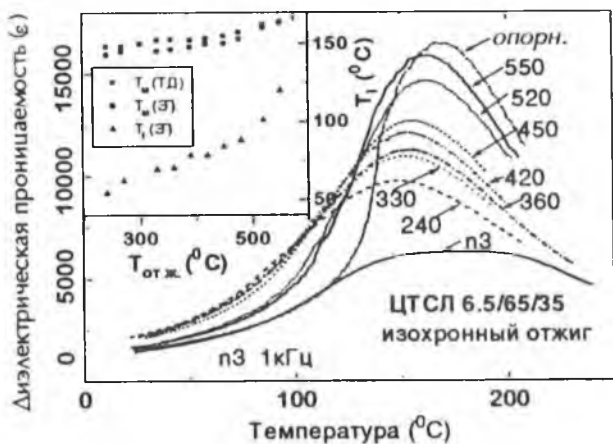


Рис. 5. Диэлектрическая проницаемость облученной нейтронами ( $\nu_3$ ) и изохронно отожженной керамики ЦТСЛ 6.5/65/35, вставка: зависимости  $T_m$  и  $T_l$  от температуры изохронного отжига.

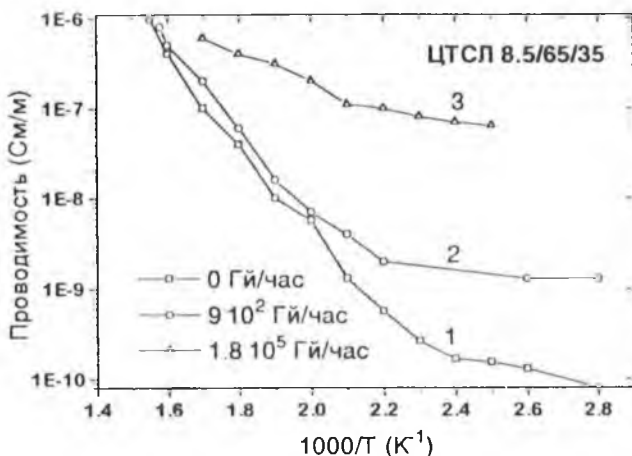


Рис. 6. Температурная зависимость электропроводности для керамики ЦТСЛ во время гамма-нейтронного облучения.

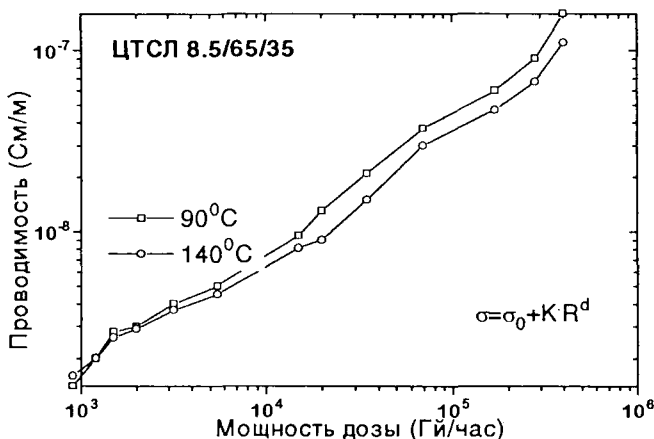


Рис. 7. Зависимость электропроводности от мощности дозы гамма-нейтронного облучения для керамики ЦТСЛ 8.5/65/35.

димую для полного восстановления начальных параметров керамики — для сравнения см. наши прежние данные, полученные при меньших дозах [7]. После облучения дозой  $2 \times 10^{18}$  н/см<sup>2</sup> указанная температура отжига находится в районе 700—800°C, при которой еще полностью сохраняется химический состав и стехиометрия образцов. Дальнейшее увеличение дозы уже может привести к необратимым изменениям свойств материала.

### Фазовая перестройка, стимулированная радиационными дефектами

Заметное размытие фазового перехода (ФП) после нейтронного облучения является характерной чертой стимулированной радиационными дефектами фазовой трансформации в ЦТСЛ 6.5—8.5/65/35, которая подтверждается изменениями в оптических спектрах и характеристиках поляризации, а также рентгеноструктурными данными (структура облученной керамики становится “квазикубической”; ром-

боздрический угол приближается к  $90^\circ$ ). Увеличивая температуру отжига, размытие максимума  $\epsilon(T)$  постепенно уменьшается, и кривая по форме стремится к  $\epsilon(T)$  для опорного (необлученного) образца. В ЦТСЛ 6.5/65/35 установлен четко выраженный сдвиг температуры максимума  $\epsilon$   $T_M$  в сторону низких температур (рис. 5); величина сдвига  $T_M$  для опорного образца уменьшается в процессе отжига. Температура  $T_t$ , определенная по максимуму кривых  $\text{tg}\delta(T)$  для ЭП образцов, при отжиге возрастает быстрее (разность  $T_M - T_t$  уменьшается, рис. 5, вставка) и, следовательно, уменьшается также размытие ФП. Следует отметить, что обнаруженный радиационно стимулированный ФП по изменению физических свойств в определенном смысле эквивалентен увеличению концентрации лантана X в ЦТСЛ X/65/35.

Для керамики ЦТСЛ 8.5/65/35 ФП более размыт, и надежное выявление индуцированного радиацией сдвига  $T_M$  не представляется возможным (рис. 4); температуры  $T_t \approx 36^\circ\text{C}$ , близкая к температуре  $T_t = 40^\circ\text{C}$  для опорного образца, определена только после окончательного отжига образца при максимальной возможной температуре  $800^\circ\text{C}$ . Форма и параметры диэлектрической петли гистерезиса для облученного образца восстанавливаются в области этой же температуры (рис. 4, вставка).

### **Радиационно индуцированная электропроводность**

Зависимости электропроводности от температуры для керамики ЦТСЛ 8.5/65/35 для опорного образца и подвергнутого гамма-нейтронному облучению приводятся на рис. 6. До облучения энергия активации ( $E_a$ ) составляет значение 0.96 эВ при температурах выше 460 К и 0.22 эВ ниже 440 К (кривая 1), что подтверждает доминирующий механизм электронно-дырочной проводимости [9]. Во время облучения (мощность дозы  $\gamma$ -излучения  $9 \cdot 10^2$  Гй/час (кривая 2) и  $1.8 \cdot 10^5$  Гй/час (кривая 3))  $E_a$  уменьшается до 0.34 эВ при температуре выше 500 К; при максимальной использованной дозе электропроводность практически не зависит от

температуры ниже 450 К. Свойство уменьшения энергии активации с увеличением мощности дозы аналогично наблюдаемому в монокристаллах MgO и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [10, 11]. Эффект гамма-нейтронного облучения обуславливается генерацией электронно-дырочных пар в результате возбуждения электронов из валентной зоны в зону проводимости и генерацией точечных или комплексных радиационных дефектов.

Концентрация носителей заряда повышается при облучении, следовательно, взаимодействие между носителями заряда и центрами захвата увеличивается.

На рис. 7 показана линейная в двойном логарифмическом масштабе зависимость электропроводности (в ЦТСЛ 8,5/65/35) от дозы гамма-нейтронного облучения (измерения проведены при двух различных температурах — 90°C и 140°C). Наклон зависимости характеризуется значением показателя степени  $d$  в зависимости  $\sigma = \sigma_0 + K \times R^d$ , где  $\sigma_0$  — проводимость до облучения,  $R$  — мощность дозы  $\gamma$ -облучения,  $K$  — постоянная. Величина  $d$  зависит от структуры кристалла, ее дефектности, а также от мощности дозы и температуры при облучении; согласно данным рис. 7 получено  $d = 0.66$  в интервале температур 90—160°C.

### Список литературы

1. Haertling G. H. // *Ferroelectrics*. 1992. 131. P. 1—12.
2. Stemberg A. // *Ferroelectrics*. 1992. 131. P. 13—23.
3. Jie Fang Li, Viehland D. D., Tani T. et al. // *J. Appl. Phys.* 1994. 75. P. 442—448.
4. *Electroceramic Thin Films. Part II: Device Applications / Auciello O. and Ramesh R.* (Guest Editors). *MRS Bulletin*. 1996. 21. № 7. P. 29—65.
5. Cross L. E. // *Ferroelectrics*. 1994. 151. P. 305—320.
6. Day X., Xu Z., Viehland D. // *Phil. Mag.* B. 1994. 70. P. 33—48.
7. Sternberg A., Shebanov L., Birks E. et al. // *Ferroelectrics*. 1994. 153. P. 309—314.
8. Sternberg A., Shebanov L., Birks E. et al. // *Ferroelectrics*. 1996. 183. P. 301—310.
9. Диндун С.С., Лапенас А. А., Улманис У.А. Горизонтальный экспериментальный канал ИРТ реактора для радиационно-физических исследований // Препринт ЛАФИ 056 Института физики. Саласпилс, 1993; Димза В.И., Круминь А.Э. // *Автометрия*. 1981. № 5. С. 14—19.
10. Костюков Н. С., Антонова Н. П., Зильберман М. И. и др. Радиационное электро-материаловедение. М.: Атомиздат, 1979.
11. Hodgson E. // *Cryst. Latt. Def. and Amorph. Mat.* 1989. 18. P. 169—180.

# СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ КЕРАМИКА СКАНДОНИОБАТА СВИНЦА $\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ , МОДИФИЦИРОВАННАЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

Л. А. Чакаре, М. Я. Дамбекалне, А. Р. Штернберг,  
К. Я. Борман, И. В. Бранте

## Введение

Современные сегнетоэлектрические материалы и их развитие во многом определяют развитие электро- и радиотехники, пьезотехники, электроакустики, аналитического приборостроения. Потребности практики стимулируют создание новых сегнетоэлектрических материалов с улучшенными электрическими, механическими, оптическими и электрооптическими (ЭО) характеристиками.

Интересным материалом с относительно высокими ЭО коэффициентами и расширенным температурным диапазоном применения является сегнетокерамика скандониобата свинца  $\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$  [1].

Скандониобат свинца (СНС) в поликристаллическом виде впервые был получен Смоленским, Исуповым и Аграновской. Установлено, что это соединение является сегнетоэлектрическим со структурой перовскита [2]. Далее была изучена структура, сегнето- и пьезоэлектрические свойства СНС [3, 4]. Качество керамики было улучшено применением современной технологии (горячее прессование). Сотрудникам Института физики твердого тела Латвийского университета впервые удалось получить сегнетокерамику  $\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$  в прозрачном виде [5]. В настоящее время интерес к этому материалу вызван наличием у него четко выраженных электрооптических свойств.

Целью проведенной работы являлось выяснение возможности получения новых твердых растворов на основе СНС и изучение свойств керамических образцов. Нами впервые получена керамика твердых растворов:

1)  $Pb_{0.9}Z_{0.1}Sc_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ , где Z — редкоземельные элементы: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Tm, Yb, Lu,

2) скандониобата свинца, модифицированная сверх стехиометрии до 5 вес. % редкоземельного элемента.

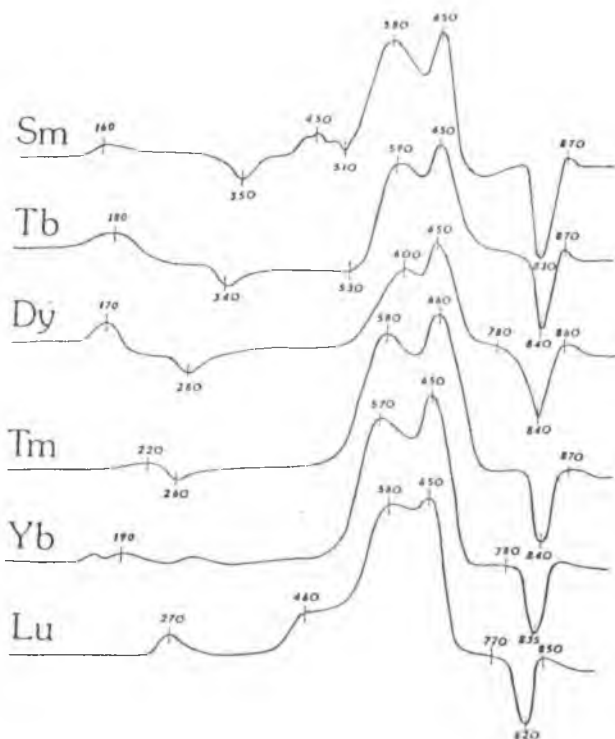
Образование свинецсодержащих соединений типа  $PbB'B''O_3$  и их твердых растворов структурой перовскита часто сопровождается появлением несегнетоэлектрических фаз. Исследования механизма образования соединений  $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ ,  $PbZn_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ ,  $PbIn_{1/2}Nb_{1/2}O_3$  и  $PbSc_{1/2}Nb_{1/2}O_3$  [6] показали наличие промежуточных фаз со структурой типа пирохлора. Поэтому одна из поставленных задач настоящей работы заключалась в определении оптимального режима синтеза, приводящего к наименьшей концентрации нежелательных фаз в материале. Изготовление свинецсодержащей плотной электрооптической керамики осложнено двумя обстоятельствами: испарением окиси свинца и восстановлением входящих в ее состав компонентов. Высококачественную электрооптическую керамику удастся получить лишь применением двухстадийного горячего прессования [7].

### **Термографические и рентгенографические исследования**

При разработке условий твердофазного синтеза материалов использовали термографический метод анализа в температурном интервале 20—1100°C. Условия проведения дифференциального термического анализа (ДТА) по ходу опытов сохранили постоянными — скорость повышения температуры 10 град/мин, навеска 0.2 г.

Результаты показали, что термограммы всех модифицированных составов СНС отличаются незначительно (рис. 1).

Эндоэффекты на кривых ДТА до 500°C связаны с диссоциацией карбонатов и гидроокисей, а также с полиморфным превращением PbO. Ярко выраженный экзоэффект при температуре 500—680°C соответствует процессу связывания оксида свинца с пентоксидом ниобия. Термографически обнаружен не вступивший в реакцию оксид свинца, о чем свидетельствует эндоэффект на кривой ДТА при тем-



**Рис. 1.** Термограммы шихт составов  $\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3 + 5 \text{ вес.}\% \text{Z}_2\text{O}_3$ , где Z — редкоземельные элементы.

температуре 780—870°C, соответствующий температуре плавления оксида свинца.

С целью уточнения природы и последовательности образования промежуточных и конечных фаз использовали рентгеноструктурный анализ. Было установлено, что реак-

ция образования твердого раствора имеет сложный и многоступенчатый характер.

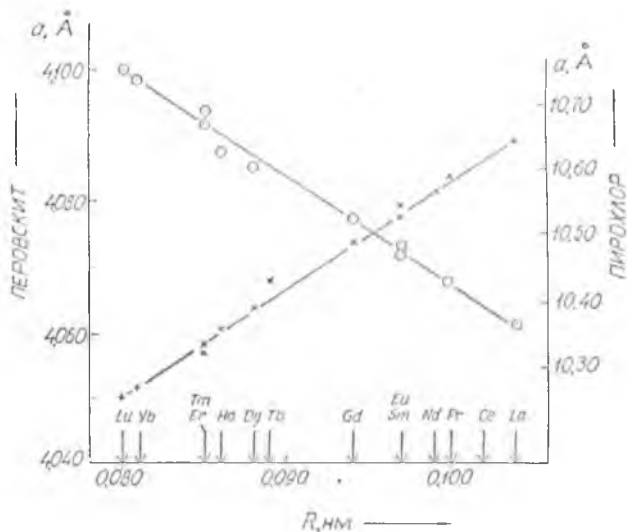
Сопоставление данных термографического и рентгеноструктурного анализа с нашими ранними результатами по исследованию последовательности образования фаз в системе оксидов  $\text{PbO}—\text{Nb}_2\text{O}_5$ , а также в  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ ,  $\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ ,  $\text{PbIn}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$  и  $\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$  [6] позволило установить, что на первой стадии ( $500—800^\circ\text{C}$ ) происходит взаимодействие оксидов свинца и ниобия с образованием промежуточных соединений, которые отличаются молекулярным соотношением 3:2, 2:1, 3:1, имеют структуру пирохлора и характеризуются ромбоэдрической, тетрагональной и кубической симметрией элементарной ячейки, соответственно. В материале, обожженном при  $750^\circ\text{C}$  в течение 4 часов, количество пирохлорной фазы составляет 80—90 %. Увеличивая температуру обжига — около  $800^\circ\text{C}$  промежуточные фазы начинают превращаться в твердые растворы со структурой перовскита.

### Получение керамики

Для полного протекания реакции взаимодействия и уменьшения количества нежелательной пирохлорной фазы был предпринят двухкратный синтез шихты. Фазовый состав после каждого синтеза контролировался рентгенографическим анализом.

В результате первого синтеза при  $900^\circ\text{C}$  с выдержкой 20 часов количество пирохлорной фазы составляло около 30 %. Второй синтез проводился при  $1000^\circ\text{C}$  в течение 5 часов, после чего количество этой нежелательной фазы уменьшилось до 10—20 %.

Спекание образцов проводилось методом горячего прессования. В результате полученные керамические образцы, модифицированные сверх стехиометрии  $\text{CHC} + 5$  вес. %  $\text{Z}_2\text{O}_3$  состояли только из перовскитной фазы. Керамика твердых растворов  $\text{Pb}_{0.9}\text{Z}_{0.1}\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ , в зависимости от состава, содержала от 2 % (если  $Z = \text{Nd}$ ) до 10 % (если  $Z = \text{Pr}$ ) пирохлорной фазы.



**Рис. 2.** Зависимость параметра  $a$  элементарной ячейки перовскитной и пирохлорной фазы от ионного радиуса редкоземельного элемента в керамических образцах  $Pb_{0,9}Zr_{0,1}Sc_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ .

При комнатной температуре СНС имеет ромбоэдрическое искажение элементарной ячейки:  $a = 4.080 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 89.89^\circ$ . Модифицированные составы также имеют незначительное ромбоэдрическое искажение элементарной ячейки:  $a = 4.100 \text{ \AA}$  (если  $Z = Lu$ ) и  $a = 4.062 \text{ \AA}$  (если  $Z = La$ ). В твердых растворах  $Pb_{0,9}Zr_{0,1}Sc_{1/2}Nb_{1/2}O_3$  параметр элементарной ячейки  $a$  перовскитной фазы уменьшается с увеличением радиуса иона редкоземельного элемента (рис. 2). Предполагается, что образуются твердые растворы вычитания. Обратная зависимость наблюдается в случае пирохлорной фазы. Параметр элементарной ячейки  $a$  возрастает с увеличением ион-

ного радиуса редкоземельного элемента. Следовательно, в этом случае образуются твердые растворы замещения.

Горячее прессование модифицированных образцов проводилось при температуре 1050—1250°C, т. е. на 100—300°C ниже, чем при получении чистого СНС (1350°C), давление прессования 20 МПа в течение 1.5—7 часов.

Следует отметить, что качество керамических образцов характеризует высокая плотность (98 % от рассчитанной по рентгенографическим измерениям), незначительное водопоглощение (ниже 0.02 %) и практически нулевая пористость.

Часть модифицированных составов получена в виде прозрачной керамики.

Применение предварительного вакуумного прессования при температуре 950—1040°C (выдержка 0.5—1 часов, вакуум 1 Па, давление на образец 40 МПа) улучшило светопропускание на 10—15 %.

Светопропускание керамики, модифицированной лютецием  $\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3 + 1$  вес. %  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ , достигает 30 % (при  $\lambda = 633$  нм, толщина пластинок 300 мкм).

### Электрооптические и диэлектрические свойства

Эффективное двупреломление  $\Delta\bar{n}$  определялось поляризационно-оптическим методом. При исследовании поперечного электрооптического эффекта электрическое поле в зазоре между электродами (нанесены на керамическую пластину толщиной 300 мкм) направлено под углом 45° относительно оси поляризатора. Для керамики  $\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3 + 1$  вес. %  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  в статическом измерительном поле при  $T = 16^\circ\text{C}$  ( $E_{\lambda/2} = 14$  кВ/см;  $\lambda = 633$  нм) получено значение эффективного линейного ЭО-коэффициента  $\bar{r} = 1.05 \cdot 10^{-10}$  м/В. Это значение сравнимо с величиной  $\bar{r} = (1.4—2.0) \cdot 10^{-10}$  м/В и  $\bar{r} = (1.1—1.4) \cdot 10^{-10}$  м/В для известных составов электрооптической керамики ЦТСЛ 8\40\60 и ЦТСЛ 12\40\60, соответственно. У чистого СНС величина  $\bar{r}$  примерно в два раза выше  $\bar{r} = 2.20 \cdot 10^{-10}$  м/В.

Для диэлектрических измерений образцы керамики шлифовались до толщины 1 мм, а электроды наносились

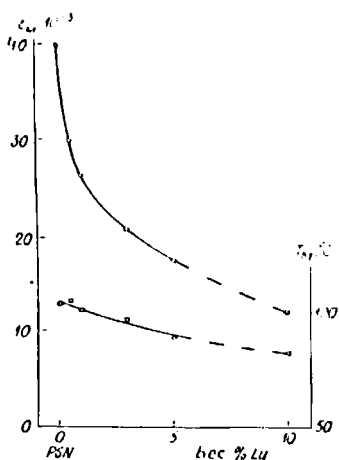


Рис. 3. Значения  $\epsilon_M$  и  $T_M$  в зависимости от концентрации Lu.

путем вжигания серебряной пасты. Для всех модифицированных керамических образцов были сняты температурные зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  и тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg}\delta$  в температурном интервале  $-190^\circ\text{C}$ — $+150^\circ\text{C}$  при частотах 0.1—100 кГц.

Номинально чистый СНС в области фазового перехода на температурной зависимости диэлектрической проницаемости при  $102^\circ\text{C}$  имеет максимум со значением  $\epsilon_M = 4 \cdot 10^4$  (при частоте 1 кГц). По мере замещения ионов свинца ионами редкоземельного эле-

мента в твердых растворах значения  $\epsilon_M$  понижаются, а температуры максимумов  $\epsilon_M$  передвигаются в сторону более низких температур (рис. 3). Максимумы диэлектрической проницаемости  $\epsilon_M$  и температуры максимумов  $T_M$  уменьшаются с увеличением радиуса иона редкоземельного элемента (рис. 4). В районе фазового перехода наблюдается характерная дисперсия  $\epsilon(T)$  и  $\text{tg}\delta(T)$ : с повышением частоты измерительного поля, значения  $\epsilon_M$  имеют тенденцию понижаться и  $T_M$  передвигается в сторону высоких температур (рис. 5). Таким образом, уже при небольших концентрациях редкоземельных элементов в твердых растворах СНС наблюдается ослабление сегнетоэлектрических свойств. Эта тенденция усиливается с увеличением радиуса иона редкоземельного элемента. Но тем не менее, диэлектрическая проницаемость для керамики модифицированной лутецием

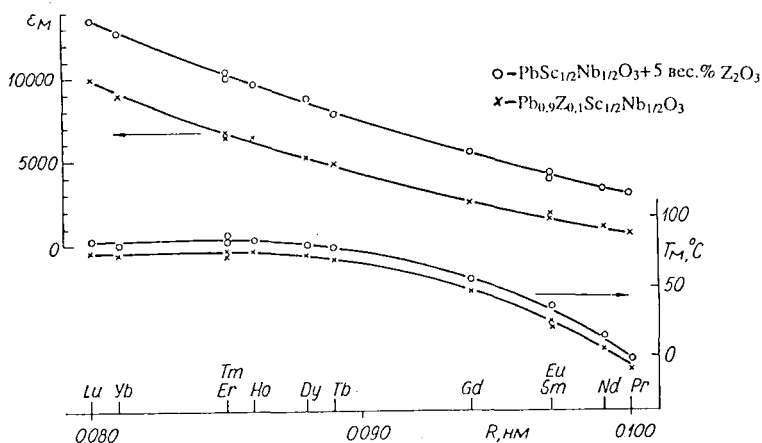


Рис. 4. Значения  $\epsilon_M$  и  $T_M$  в зависимости от ионного радиуса редкоземельного элемента.

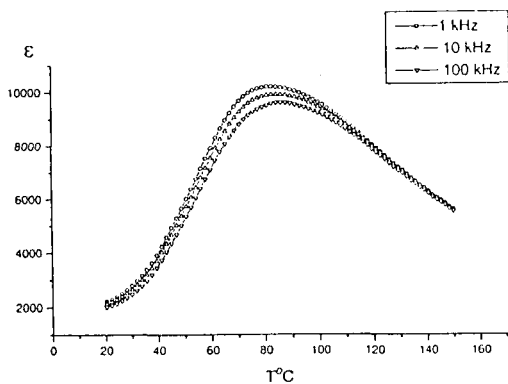


Рис. 5. Температурная зависимость  $\epsilon(T)$  при разных частотах для керамики  $(Pb_{0.9}Lu_{0.1})(Sc_{1/2}Nb_{1/2})_{0.975}O_3$ .

$\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3 + 0.5 \text{ \% Lu}_2\text{O}_3$  в максимуме достигает  $\epsilon = 30000$  (частота 1 кГц).

### Выводы

1. Впервые получены и исследованы свойства сегнетокерамики на основе твердых растворов  $\text{Pb}_{0.9}\text{Z}_{0.1}\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ , где Z — редкоземельные элементы: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Tm, Yb, Lu, а также скандониобата свинца, модифицированного сверх стехиометрии до 5 вес. % редкоземельного элемента.

2. Все модификаторы уменьшают температуру спекания СНС от 1350 С (для чистого) до 1050 С (для модифицированного лютецием).

3. Оптимизация технологии позволила получить:

а) керамику твердых растворов  $\text{Pb}_{0.9}\text{Z}_{0.1}\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$  с небольшим содержанием пироклорной фазы (2—10 %);

б) керамику, модифицированную сверх стехиометрии, состоящую только из перовскитной фазы.

4. В твердых растворах  $\text{Pb}_{0.9}\text{Z}_{0.1}\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$  параметр элементарной ячейки  $a$  перовскитной фазы уменьшается с увеличением радиуса иона редкоземельного элемента — образуются твердые растворы вычитания. В случае пироклорной фазы параметр элементарной ячейки  $a$  возрастает с увеличением ионного радиуса редкоземельного элемента — образуются твердые растворы замещения.

5. Керамические образцы имеют высокую плотность (98 % от рентгенографической), незначительное водопоглощение (ниже 0.02 %) и практически нулевую пористость.

6. В прозрачном виде керамику можно получить только применением метода горячего прессования. Предварительное вакуумное прессование улучшило светопропускание образцов на 10—15 %.

7. Керамические образцы  $\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2} + 1 \text{ вес. \% Lu}_2\text{O}_3$  имеют светопропускание 30 % (при  $\lambda = 633 \text{ нм}$ , толщина пластинок 300 мкм) и характеризуются значением эффективного поперечного ЭО-коэффициента  $r = 1.05 \cdot 10^{-10} \text{ м/В}$ .

8. В модифицированных твердых растворах СНС значения  $\epsilon_M$  понижаются, а температура максимума  $T_M$  передвигается в сторону более низких температур.

### Список литературы

1. *Dambekalne M., Sternberg A., Brante I. et al.* // *Ferroelectrics*. 1986. V. 69. № 1/2. P. 21—32.
2. *Смоленский Г. А., Исупов В. А., Аграиовская А. И.* // *Физика твердого тела*. 1959. Т. 1. Вып. 1. С. 170.
3. *Johnson V. J., Valenta M. W., Dowgherty I. E., Douglass R. M.* // *J. Phys. Chem. Solids*. 1963. V. 24. № 2. P. 85—93.
4. *Tennery V. J., Hang K. W., Novak R. E.* // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1968. V. 51. № 12. P. 671—674.
5. *Штернберг А. Р., Добре А. Я., Антонова М. К.* // *А.с. СССР № 692809 от 25.10.79, ВИ № 39.*
6. *Dambekalne M., Brante I., Sternberg A.* // *Ferroelectrics*. 1989. V. 90. P. 1—14.
7. *Вольнец Ф. К., Базарова Л. Ф., Рыжиков Э. Н., Логинов Ф. Н.* // *Тез. I Всес. конф. по физико-химическим основам технологии сегнетоэлектрических и родственных материалов*. Звенигород, 1980. С. 43.

# ГОРЯЧЕПРЕССОВАННАЯ КЕРАМИКА $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3-\text{PbTiO}_3$ С БОЛЬШИМИ КОЭФФИЦИЕНТАМИ ЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

А. И. Калване, М. К. Антонова, М. Г. Ливиньш,  
М. А. Кундзиньш, А. П. Спуде, Л. А. Шебанов,  
А. Р. Штернберг

## Введение

Известно широкое применение сегнетоэлектрических материалов типа  $\text{Pb}(\text{B}'\text{B}'')\text{O}_3$ , где  $\text{B}'$  — катионы низкой валентности, как  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Sc}^{+2}$  и т. д. и  $\text{B}''$  — катионы высокой валентности, как  $\text{Nb}^{+5}$ ,  $\text{Ta}^{+5}$  и т. д. В последнее время особое внимание обращено к бинарной системе релаксор типа  $\text{Pb}(\text{B}'\text{B}'')\text{O}_3$ —титанат свинца  $\text{PbTiO}_3$  (PT), так как материалы этого состава вблизи морфотропной тетрагонально-ромбоэдрической фазовой границы проявляют выражено большие значения коэффициентов электромеханической связи и остаточной поляризации [1—3].

Скандониобат свинца  $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$  (PSN) наряду с магрониобатом свинца  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$  (PMN) впервые в поликристаллическом виде синтезированы Г. А. Смоленским и др. [4, 5].

Скандониобат свинца характеризуется ромбоэдрической структурой и при частичном упорядочении ионов ( $\text{B}'\text{B}''$ ) температурой фазового перехода при  $90^\circ\text{C}$  [6].

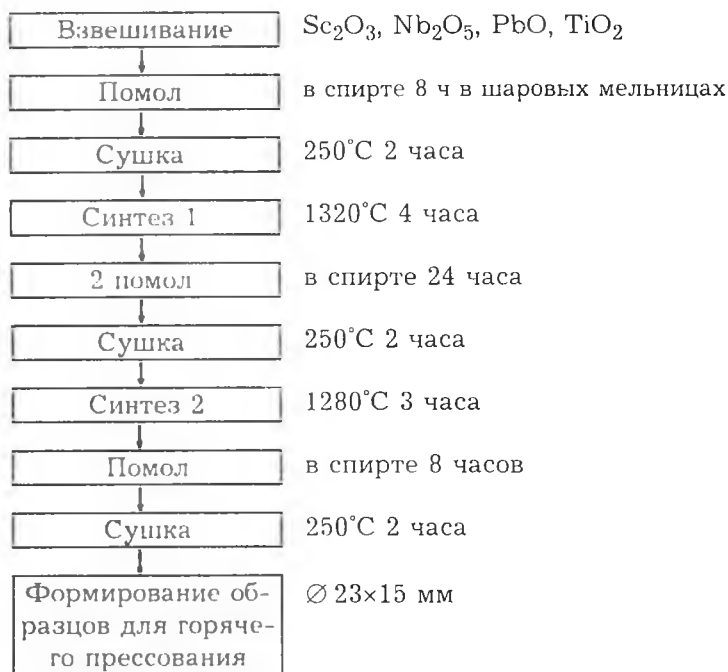
Бинарную систему PSN-PT (PSNT) исследовал В. Теннери и др. [7]. В этой системе морфотропная фазовая граница существует около 42.5 мол. % содержания титаната свинца (PSNT 57.5/42.5). Максимальные значения коэффициентов электромеханической связи проявляет PSNT 58/42 с 1 мол. %  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  [1—3]. Керамика с плотностью 97 % от теоретической получена обычной керамической технологией. Керамика с большей плотностью — 99.5 % получена комбинированием методов обычного высокотемпературного обжига с изостатическим горячим прессованием [8].

Большой интерес вызывают и некоторые другие бинарные системы, как, например, магнониобат свинца–скандониобат свинца (PMN–PSN) с высокими электрострикционными коэффициентами. Керамика этой системы методом горячего прессования получена и исследована авторским коллективом в НИИ ФТТ Латвийского университета [9].

Целью настоящей работы является получение методом горячего прессования керамики PSNT с составом вблизи морфотропной фазовой границы и исследование диэлектрических и пьезоэлектрических свойств в зависимости от параметров последующего отжига.

### Технология

Порошок состава PSNT 58/42 синтезирован методом твердофазного синтеза из оксидов  $PbO$ ,  $Sc_2O_3$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $TiO_2$  химической чистотой 99.9 % по следующей схеме.



Полученный порошок PSNT по данным рентгенофазового анализа представляет собой практически однофазный перовскит.

Спекание образцов проводилось методом горячего прессования. В установке горячего прессования применялись пуансоны и прессформы из карбида кремния. В качестве засыпки использован порошок  $Al_2O_3$ . Параметры процесса горячего прессования: температура выдержки 1140—1220°C, время выдержки 4 часа, давление 20 МПа. После завершения процесса горячего прессования керамические образцы повторно отжигались при  $T = 1000^\circ C$  с выдержкой до 100 часов для завершения процесса окисления керамики.

Плотность керамики определялась методом гидростатического взвешивания.

Для пьезоэлектрических измерений были изготовлены прямоугольные образцы  $12 \times 3 \times 1$  мм и диски  $\varnothing 20 \times 0.5$  мм. Electroды наносились путем вжигания Ag пастой при  $T = 400^\circ C$ . Образцы поляризовались при  $125^\circ C$  при напряженности электрического поля 30 кВ/см в течение 15 минут и охлаждались до комнатной температуры при наложенном поле. Коэффициенты электромеханической связи определялись методом резонанса-антирезонанса на анализаторе импеданса НР4194.

### Результаты

Оптимальные параметры процесса горячего прессования определялись по максимальному значению плотности в зависимости от времени выдержки и температуры прессования:  $T = 1200^\circ C$ ,  $t = 4$  часа при  $p = 20$  МПа. Плотность керамики PSNT 58/42 достигает  $8.01 \text{ г/см}^3$ , что составляет 99.9 % от расчетной, определенной из данных рентгеноструктурного анализа по параметрам элементарной ячейки. После длительного отжига при  $1000^\circ C$  плотность керамики уменьшается до  $7.86 \text{ г/см}^3$  (98 %).

Размер зерен горячепрессованной керамики PSNT 58/42 составляет 4—7 мкм. Средний размер зерен — 4.2 мкм. Отжиг керамики при  $T = 1000^\circ C$  с выдержкой до 100 часов

увеличивает средний размер зерен незначительно — до 4,3 мкм.

Температурная зависимость диэлектрической проницаемости и потерь керамики PSNT 58/42 после различной длительности отжига показана на рис. 1 и 2. После длительного отжига диэлектрическая проницаемость увеличивается.

На рис. 3 дается зависимость  $\epsilon(T)$  до и после поляризации образцов. После поляризации диэлектрическая проницаемость увеличивается, что, разумеется, указывает на тетрагональную структуру исследуемой PSNT 58/42 керамики. Такая же закономерность наблюдается и в керамике PZT. На рис. 4 отображены петли гистерезиса горячепрессованной керамики в зависимости от времени отжига. Остаточная поляризация горячепрессованной керамики  $P_{\text{ост}} = 37$  мкКл/см<sup>2</sup> и коэрцитивное поле  $E_c = 5.5$  кВ/см. После длительного отжига  $P_{\text{ост}}$  и  $E_c$  увеличиваются до 41 мкКл/см<sup>2</sup> и 7 кВ/см, соответственно.

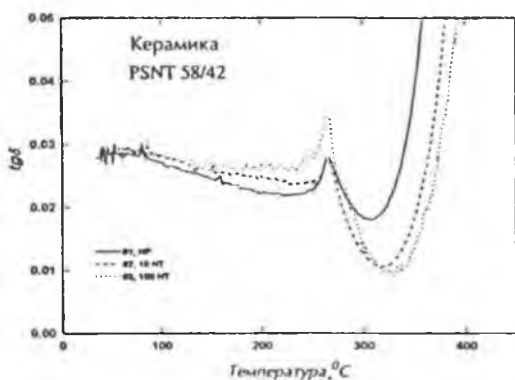
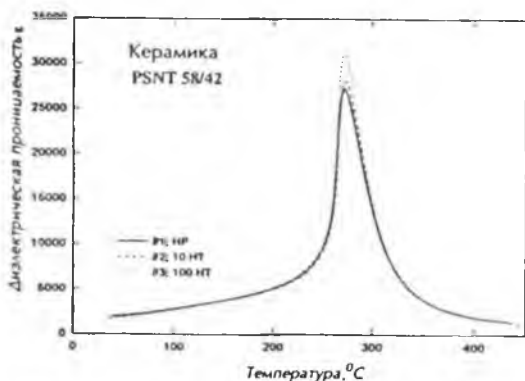
В таблице приведены данные о физических, диэлектрических и пьезоэлектрических свойствах керамики PSNT 58/42 в зависимости от длительности отжига. Как показано, значения коэффициентов электромеханической связи увеличивается при увеличении длительности отжига.

Продолжительный отжиг керамики после горячего прессования стимулирует процесс окисления и снимает остаточные напряжения в материале.

### Выводы

Методом горячего прессования получена керамика скандониобата свинца – титаната свинца (PSNT) с составом вблизи морфотропной тетрагонально–ромбоэдрической фазовой границы и исследованы физико–химические, диэлектрические и пьезоэлектрические свойства в зависимости от продолжительности отжига после процесса горячего прессования.

1. Керамика PSNT 58/42 горячепрессована при  $T = 1200^\circ\text{C}$  4 часа с давлением 20 МПа и получен практически



**Рис. 1.** Диэлектрическая проницаемость  $\epsilon(T)$  керамики PSNT 58/42 в зависимости от времени отжига ( $f = 1$  кГц). НР — горячепрессованная керамика; 10НТ — 10-часовой отжиг; 100НТ — 100-часовой отжиг.

**Рис. 2.** Диэлектрические потери  $\text{tg} \delta(T)$  керамики PSNT 58/42 в зависимости от времени отжига ( $f = 1$  кГц). НР — горячепрессованная керамика; 10НТ — 10-часовой отжиг; 100НТ — 100-часовой отжиг.

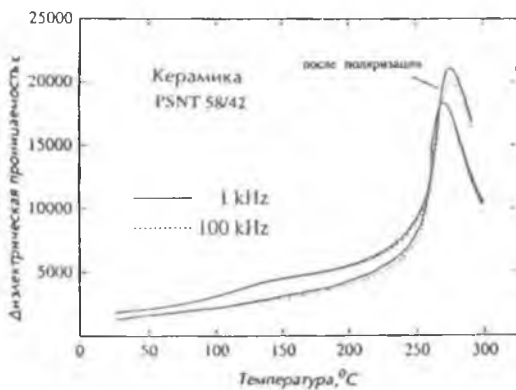


Рис. 3. Диэлектрическая проницаемость  $\epsilon(T)$  керамики PSNT 58/42 до и после поляризации.

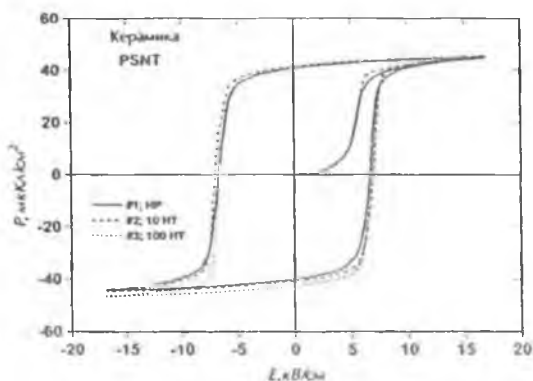


Рис. 4. Петля диэлектрического гистерезиса для дополнительно отожженной горячепрессованной керамики PSNT 58/42. HP — горячепрессованная керамика; 10HT — 10-часовой отжиг; 100HT — 100-часовой отжиг.

## Влияние высокотемпературного отжига на физические свойства керамики PSNT 58/42

Параметры		Плотность		Диэлектрическая проницаемость ( $f = 1$ кГц)			Петля гистерезиса		Коэффициенты электромеханической связи		
				$T_m$ , °C	$\epsilon_{max}$	$\epsilon_{20}$	$R_{ст.}$ , мкКл/см <sup>2</sup>	$E_c$ , кВ/см	$k_p$	$k_t$	$k_{31}$ , %
№		$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	% от расч.								
1	PSNT HP	8.01	99.87	270	25 050	1630	40.4	6.7	69.8	54	41.9
2	PSNT 10h HP	7.96	99.14	265	28 330	1940	41.2	7.0	—	—	44.4
3	PSNT 100h HP	7.90	98.43	268	31 160	2250	41.6	6.7	—	—	48.3

однофазный перовскит. Параметры элементарной ячейки:  $a = 4.0201 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.0695 \text{ \AA}$ ;  $c/a = 1.0123$ .

2. Плотность керамики PSNT 58/42 достигает 99.5 % от расчетной. Размер зерен — 4—7 мкм.

3. Значение диэлектрической проницаемости до поляризации при комнатной температуре  $\epsilon_{20} = 1600$ , после поляризации  $\epsilon_{20} = 2100$ . Максимальное значение диэлектрической проницаемости (при  $f = 1$  кГц)  $\epsilon = 31\,000$  при  $T_c = 273^\circ\text{C}$ .

4. Значения коэффициентов электромеханической связи:  $k_p = 69.8\%$ ,  $k_t = 54\%$ ,  $k_{31} = 48.3\%$ .

5. Значения остаточной поляризации и коэрцитивного поля 42 мкКл/см<sup>2</sup> и 7 кВ/см, соответственно.

6. Продолжительный отжиг после процесса горячего прессования увеличивает значения диэлектрической проницаемости, остаточной поляризации, коэрцитивного поля и коэффициентов электромеханической связи.

7. Характеризуясь высокими параметрами электромеханической связи и большой остаточной поляризацией, керамика бинарной системы PSNT может найти широкое применение в различного вида преобразователях, актуаторах и датчиках.

Авторы считают приятным долгом поблагодарить д-ра Я. Ямашита из Лаборатории Исследований материалов и устройств Научно-исследовательского центра "Тошиба"

(Япония) за ценные советы во время работы и существенные замечания при обсуждении результатов.

### **Список литературы**

1. Yamashita Y. // Jpn. J. Appl. Phys. 1993. V. 32. P. 5036.
2. Yamashita Y. // Jpn. J. Appl. Phys. 1994. V. 33. P. 4652.
3. Yamashita Y. // Jpn. J. Appl. Phys. 1994. V. 33. P.5328.
4. Смоленский Г. А., Аграновская А. Н. // Ж.Техн. физ. 1958. Т. 28. № 7.
5. Смоленский Г. А., Исупов В. А., Аграновская А. Н. // ФТТ. 1959. Т. 1. № 1. С. 170.
6. Dambekalne M., Sternberg A., Brante I. et al. Ferroelectrics. 1986. V. 69. № 1/2. P. 21.
7. Tennery V. J., Hung R. W., Novak R.E. // J. Amer. Ceram. Soc. 1968. V. 51. P. 671.
8. Adachi M., Toshima T., Takahashi M. et. al. // Jpn. J. Appl. Phys. 1995. V. 34. P. 5324.
9. Dambekalne M., Brante I., Antonova M., Sternberg A. // Ferroelectrics. 1992. V. 131. P. 67.

# ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК ТИТАНАТА БАРИЯ–СТРОНЦИЯ ЗОЛЬ–ГЕЛЬ МЕТОДОМ

М. И. Яновская, Л. И. Соловьева, В. А. Васильев,  
К. А. Воротилов, А. И. Медовой, А. С. Сигов

## Введение

В последние годы проводятся интенсивные исследования по разработке технологии формирования пленок ТБС для использования в динамических оперативных запоминающих устройствах (ДОЗУ) и монолитных СВЧ интегральных схемах (ИС). Основным ограничением на пути повышения степени интеграции современных ДОЗУ является недостаточная удельная емкость используемых диэлектрических материалов, что приводит к необходимости формирования сложных трехмерных конструкций конденсаторного элемента и является, на настоящий момент, единственно возможным путем создания ДОЗУ емкостью 256 Мбит—1 Гбит.

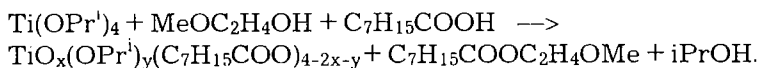
Все большее применение для формирования пленок сложных оксидов в ИС находит золь–гель метод. Ключевым вопросом процесса формирования тонких пленок золь–гель методом является химия исходных соединений, определяющая свойства формируемых оксидных покрытий. В качестве исходных растворов для формирования пленок часто используются 2–этилгексаноаты металлов совместно с алкоголятами металлов [1, 2]. В настоящей работе рассмотрено влияние модификации исходных компонентов 2–этилгексановой кислотой на эволюцию микроструктуры в процессе формирования пленок и их диэлектрические свойства.

## Приготовление исходных растворов и нанесение пленок

Для получения раствора с концентрацией 0.48 М и стехиометрией, соответствующей составу  $Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3$ , изопропилат титана, а также металлические Sr и Ba растворяли в метилцеллозольве. После полного растворения металлов добавляли избыточное количество 2–этилгексановой кислоты, раствор нагревали с одновременным перемешива-

нием и постепенным удалением растворителя. Количество отогнанного растворителя изменялось от 0 до 52 %. Отгонка при атмосферном давлении позволила удалить около 40 % от первоначального объема, для увеличения степени отгонки процесс проводили при пониженном давлении, что позволило удалить 52 % от исходного объема. После охлаждения в раствор добавляли ксилол в количестве, соответствующем объему отогнанного растворителя.

Как было показано ранее [3], реакция изопропилата титана с 2-этилгексановой кислотой в метилцеллозольве, протекающая при отгонке растворителя, приводит к удалению эфира и формированию оксоизопропоксид-2-этилгексаноата:



В соответствии с данными хроматомасспектроскопии и ЯМР были зарегистрированы только эфиры 2-этилгексановой кислоты с метилцеллозольвом, в то время как изопропоксидные группы частично присутствовали в продукте реакции. Метилцеллозольватные группы, замещающие изопропоксидные группы при растворении  $\text{Ti}(\text{OPr}^1)_4$  в метилцеллозольве [4] легко удалялись в реакции 2-этилгексановой кислоты, оставляя в продукте оксоатомы. Формируемые таким образом оксопродукты являются олигомерами различной молекулярной сложности. Дистилляция в жестких условиях ведет к увеличению сложности формируемых молекул.

По-видимому, подобные реакции протекают и в случае триметаллических растворов. По мере отгонки растворителя вязкость растворов уменьшалась в связи с потреблением наиболее вязкого компонента: 2-этилгексановой кислоты, и только дистилляция при пониженном давлении приводила к увеличению вязкости вследствие увеличения молекулярной сложности частиц. Таким образом, степень отгонки является основным параметром процесса, регулирующим природу частиц, формируемых в сложных триметалличес-

ких растворах и, в конечном счете, определяющим процесс формирования пленок.

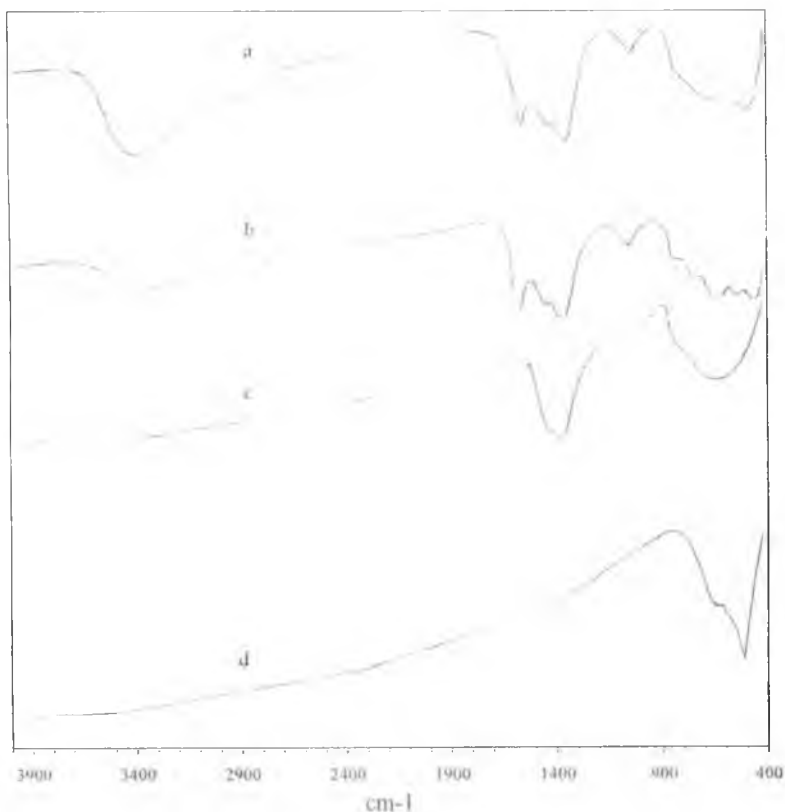
Для сравнения был приготовлен также раствор алкоголятов металлов без добавления 2-этилгексановой кислоты путем растворения необходимого количества Sr и Ba ( $Ba/(Ba+Sr) = 0.7$ ) в раствор  $Ti(OPr^1)_4$  в метилцеллозольве.

Пленки были получены методом центрифугирования на Si-подложках для проведения эллипсометрических измерений, Si/SiO<sub>2</sub>/Ti/Pt подложках для электрофизических и рентгенофазовых исследований и на монокристаллах KBr для ИК-спектроскопии.

### ИК-спектроскопия

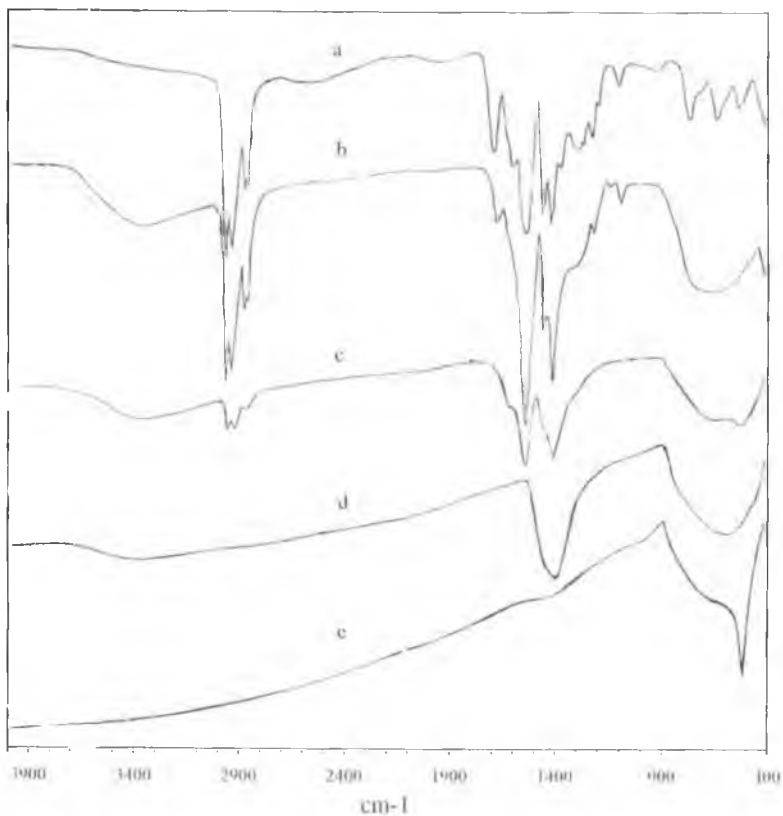
ИК-спектры исходного соединения ТБС на основе алкоголятов (без добавления 2-этилгексановой кислоты), термообработанные на воздухе при различных температурах в течение 30 минут, показаны на рис. 1. Широкая полоса в районе  $3400\text{ см}^{-1}$  (кривая а) обусловлена O-H растягивающими колебаниями присутствующих в системе гидроксильных групп, при этом ее интенсивность уменьшается с ростом температуры отжига и исчезает при отжиге выше  $400^\circ\text{C}$ . Малая интенсивность полосы C-H колебаний при  $2800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$  свидетельствует об исключительно малом содержании органических радикалов в образцах и практически полном удалении алкоксидных групп в процессах центрифугирования и сушки. Полное исчезновение этой полосы наблюдается в образцах, термообработанных при  $400^\circ\text{C}$ . Интересно отметить также наличие достаточно интенсивной полосы при  $1580\text{ см}^{-1}$ .

Ранее нами было показано, что эта полоса часто возникает в спектрах щелочных и щелочно-земельных алкоголятов и связана с образованием карбоксилатов (в основном, форматов) в результате окислительной термодеструкции алкоксидных радикалов кислородом, растворенным в растворах алкоголятов [5], что особенно выражено в случае щелочно-земельных метилцеллозольватов. В образцах, отожженных при  $400^\circ\text{C}$ , наблюдалась широкая полоса поглощения в районе  $1400\text{ см}^{-1}$ . Камаласанан и др. [2] связывают



**Рис. 1.** ИК-спектры исходного раствора алкоголятов металлов для получения пленок ТБС на подложке монокристалла КВг (а) и пленок, термообработанных при 200 (b), 400 (c) и 600°C (d).

эту полосу с образованием связи Ва—О—Ті, однако для выяснения истинной природы этой линии необходимы дальнейшие исследования. Увеличение температуры отжига приводит к исчезновению этой полосы и ее замещению на полосу поглощения при  $530\text{ см}^{-1}$ , являющуюся характерной для кристаллического соединения  $M^{II}TiO_3$ .



**Рис. 2.** ИК-спектры исходного раствора алколятов металлов, модифицированных 2-этилгексановой кислотой для получения пленок ТБС на подложке монокристалла КВг (а) и пленок, термообработанных при 200 (b), 300 (c), 400 (d) и 600°С (e).

ИК-спектры пленок, нанесенных из растворов с добавлением 2-этилгексановой кислоты и последующей отгонкой 41 % растворителя, показаны на рис. 2. Интенсивность полосы поглощения в районе  $3400\text{ см}^{-1}$ , связанной с гидроксильными группами, в этом случае значительно ниже, од-

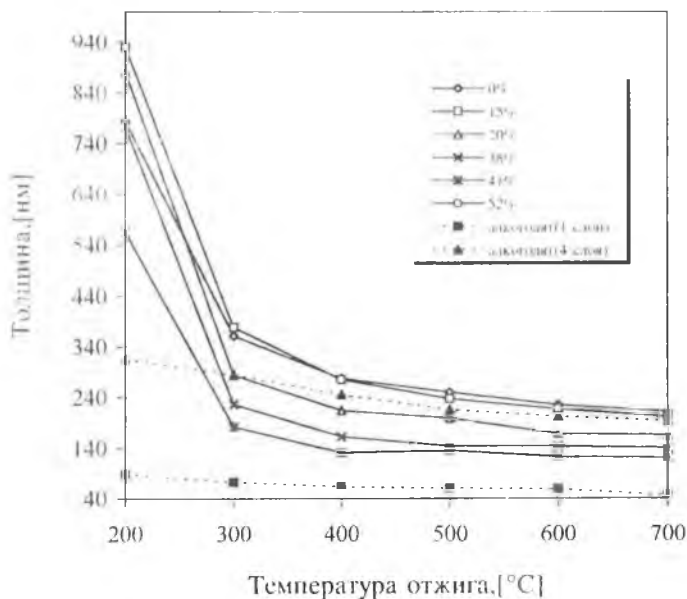
нако наблюдаются более интенсивные полосы поглощения в области  $2800\text{—}3000\text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует о значительно большем содержании органики в этих пленках. Интенсивность этих полос уменьшается при температуре отжига  $300^\circ\text{C}$ , а при отжиге  $400^\circ\text{C}$  они исчезают полностью.

Полоса поглощения при  $1700\text{ см}^{-1}$  в пленках, не подвергнутых отжигу, соответствует растягивающим колебаниям свободной 2-этилгексановой кислоты. Полосы деформационных ( $1300\text{—}1500\text{ см}^{-1}$ ) и растягивающих ( $1400\text{—}1600\text{ см}^{-1}$ ) колебаний карбоксилатных групп постепенно исчезают при отжиге, однако, как и в предыдущем случае, наблюдается широкая интенсивная полоса поглощения в области  $1400\text{ см}^{-1}$ , которая наиболее выражена в пленках, термообработанных при  $400^\circ\text{C}$ , и исчезает в кристаллических пленках, отожженных при  $600^\circ\text{C}$ .

### **Эволюция толщины и показателя преломления в процессе термообработки пленок**

Для изучения эволюции микроструктуры пленок в процессе их термообработки проводились измерения толщины пленок, их усадки и показателя преломления. Результаты представлены на рис. 3, а, б, в.

Пленки, полученные из растворов алкоголятов металлов, имели толщину около  $60\text{ нм}$  (после отжига  $500^\circ\text{C}$ ), что типично для пленок, получаемых этим способом. Получение более толстых слоев ограничено их растрескиванием в процессе сушки из-за возникающих в структуре высоких механических напряжений. Модификация алкоголятов металлов органическими группами позволяет получить пленки с большей толщиной ( $140\text{—}150\text{ нм}$ ) за одно нанесение, т. к. жесткий металл-кислородный каркас начинает формироваться не на стадии нанесения, а в процессе термической обработки. Поэтому, несмотря на существенно большую усадку этих пленок (рис. 3, б), на начальном этапе сушки ( $200\text{—}400^\circ\text{C}$ ) не происходит их растрескивания, т. к. сформированная структура еще сохраняет подвижность. Для получения пленок из растворов алкоголятов с той же толщиной, что и из модифицированных растворов, было использо-



а)

Рис. 3. Зависимость толщины (а), усадки ( $\bar{v}$ ) и показателя преломления ( $\bar{n}$ ) пленок ТБС, полученных из растворов алкоголятов металлов и модифицированных алкоголятов металлов с различной степенью отгонки растворителя, от температуры отжига.

ванно четырехкратное нанесение с промежуточной сушкой слоев.

Толщина пленок уменьшается с увеличением количества отогнанного растворителя (рис. 3, а), что связано, в основном, с уменьшением вязкости раствора. Пленки, полученные из алкоголятов металлов, демонстрировали более низкую усадку (примерно 30 % в интервале от 200—500°C), в сравнении с пленками, полученными из модифицированных исходных растворов (70—80 %). Необходимо отметить, что

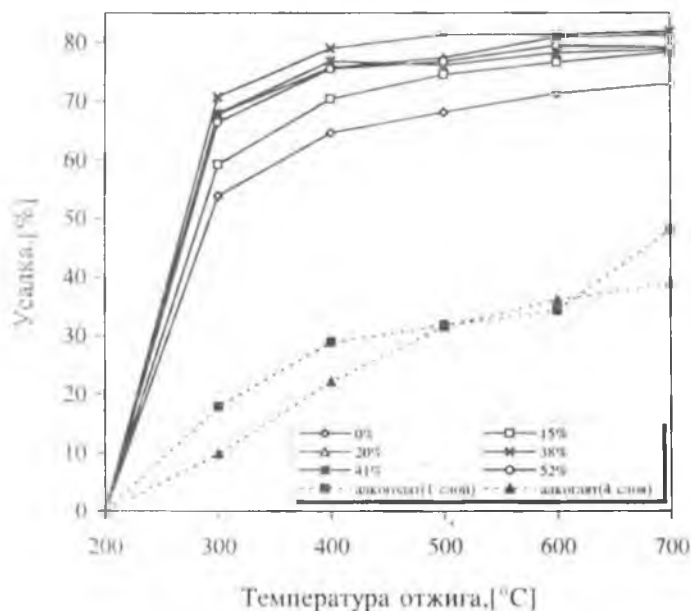


Рис. 3.6.

большая часть усадки для модифицированных пленок приходится на температурный интервал 200—300°C и обусловлена пиролизическим разложением органических групп. При этом усадка возрастает с увеличением степени отгонки в результате более полного замещения алкогольатных групп на 2-этилгексаноатные группы. Пиролиз органических групп завершается при 400°C, и дальнейшая усадка определяется процессами формирования металл-кислородной сетки, структурной релаксации и кристаллизации.

Пленки, полученные из растворов алкогольатов металлов без добавления 2-этилгексановой кислоты, не содержат остаточных органических групп, и металл-кислородная сетка

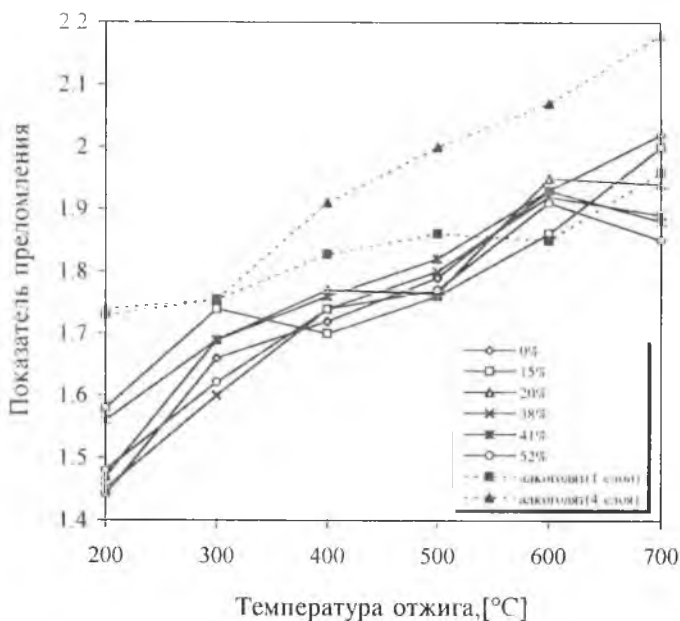


Рис. 3, в.

формируется непосредственно в процессе нанесения с последующим разветвлением при нагреве. Такие пленки обладали более высоким показателем преломления в сравнении с пленками, полученными из модифицированных исходных (рис. 3, в), что говорит об их большей плотности и меньших межатомных расстояниях. Это является также причиной растрескивания пленок, полученных из растворов акоголятов металлов. Необходимо отметить, что более толстые пленки из алкоголятов металлов (полученные четырехкратным нанесением) имеют более низкую усадку и высокое значение показателя преломления, чем однослойные пленки, в которых подложка оказывает большее влияние на процессы изменения их структуры.

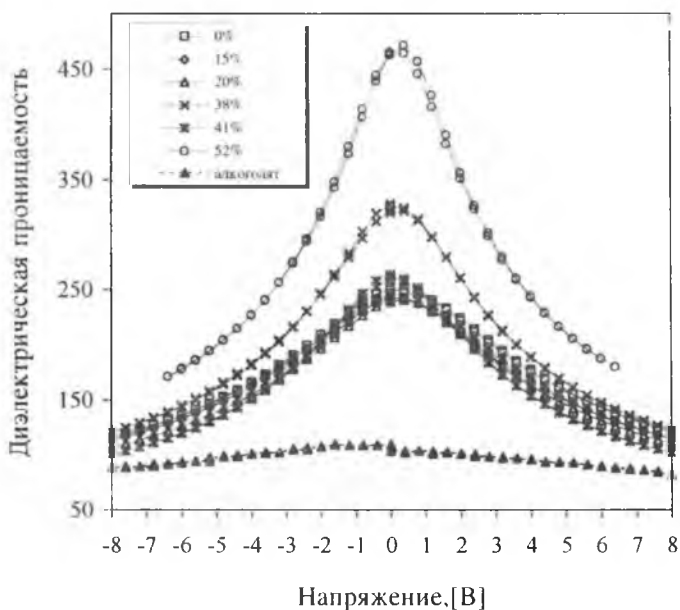


Рис. 4. Зависимость диэлектрической проницаемости пленок ТБС (1 МГц, 20 °С) от напряжения смещения.

### Диэлектрические свойства

На рис. 4 показаны зависимости диэлектрической проницаемости пленок ТБС (отжженных при 70 °С в течение 20 минут) от напряжения смещения. Пленки, полученные из растворов алколюлятов, имеют относительно низкую диэлектрическую проницаемость (около 100) со слабо выраженной нелинейностью от напряжения смещения. Причина этого заключается в формировании металл-кислородной сетки на ранней стадии процесса получения пленки. Это сдерживает структурную релаксацию и приводит к высоким механическим напряжениям в пленках. Поэтому, хотя

кристаллизация и начинается при относительно низких температурах, образуемая кристаллическая структура содержит дефекты и дислокации.

Напротив, в случае модифицированных исходных компонентов формирование металл-кислородной сетки происходит после пиролиза органики при более высоких температурах, когда атомы обладают высокой энергией и подвижностью, что создает более благоприятные условия для роста кристаллитов в пористой, ненапряженной структуре. В целом большая степень отгонки приводит к более высоким значениям диэлектрической проницаемости и более выраженным сегнетоэлектрическим свойствам (увеличивается нелинейность емкости от напряжения смещения). Более подробно вопросы корреляции диэлектрических свойств и кристаллической структуры пленок ТБС будут обсуждены в наших последующих работах.

Авторы благодарят за финансовую поддержку РФФИ (гранты 96-33553 и 97-02-17822) и ГНТЦ "Перспективные технологии и устройства микро- и нанoeлектроники" (проект 218/68/1-2).

### *Список литературы*

1. Klee M., Eusmann R., Waser R. et al. // J. Appl. Phys. 1992. V. 72. P. 1566.
2. Kamalasanan M. N., Kumar N. D., Chandra S. // J. Appl. Phys. 1994. V. 78. P. 4803.
3. Рогова Т. В., Яновская М. И., Грудцина Д. Ю. и др. // Журн. общей химии. 1997. Т. 67 (в печати).
4. Zattavirri D., Payne D. A. // J. Amer. Ceram. 1990. V. 73. P. 2547.
5. Турова Н. Я., Туревская Е. П., Яновская М. И. и др. // Журн. неорганической химии. 1993. Т. 38. С. 1137.
6. Last J. T. // Phys. Rev. 1957. V. 105. P. 1740.

# МЕТОДОЛОГИЯ КЛАССИФИКАЦИИ ПРОБ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ В ПРОЦЕДУРАХ ПОДСЧЕТА ЗАПАСОВ

В. А. Морохов

Практический опыт опробования, обобщенный в многочисленных руководствах, инструкциях, учебных пособиях, позволяет сформулировать его целевое назначение как обеспечение информацией задачи по формированию элементной базы модели объекта, сопровождаемой операциями дискретных измерений его свойств и поисками наилучших решений в оценках статистик этих свойств для установления количества, качества полезного ископаемого и его соответствия требованиям промышленности, т. е. задач ПЗ. С позиций системного анализа проба может рассматриваться как эмпирический элемент структуры модели, на котором измеряются ее свойства. Причем каждый измеряемый параметр (или свойство) обладает определенной структурой, детерминированной эмпирическими отношениями элементов множества.

Решающим правилом в реализации целевой функции ПЗ является аддитивность. Очевидными примерами аддитивных свойств могут служить размеры рудных тел и проб, а также их продуктивности, т. е. количества полезных компонентов, принадлежащих этим телам или пробам. Покажем реальную ситуацию, возникающую при ПЗ, следующим образом. Допустим, что  $W$  — множество проб  $w \in W$  с определенным на нем набором отношений  $R_i$  ( $i \in I$ ). Назовем множество  $W$  вместе с заданным на нем множеством отношений системой с отношениями, обозначив ее через  $\langle W; (R_i) i \in I \rangle$ . Приведем пример в соответствии с требованием соблюдения единой геометрии проб, обозначив через  $R_1$  отношение эквивалентности и саму эквивалентность символом " $\approx$ ". Отношение  $\approx (u, t)$  будет выполняться тогда и только тогда, когда пробы  $u$  и  $t$  будут одинаковы по своим гео-

метрическим формам, размерам и массе. Поскольку в примере принято условие, что пробы имеют единую геометрию, то легко прийти к доказательству эквивалентности по свойствам размер и масса:

1. рефлексивности:  $w \approx w$  для всех  $w \in W$ ;
2. симметричности: если  $w \approx u$ ,  $u \approx w$  для всех  $w, u \in W$ ;
3. транзитивности: если  $w \approx u$  и  $u \approx t$ , то  $w \approx t$  для всех  $w, u, t \in W$ .

Класс эквивалентности элемента  $w \in W$  принято обозначать тем же символом “ $\approx$ ”. Отношение эквивалентности классов проб может быть охарактеризовано следующими свойствами:

1.  $w \in \tilde{w}$  для всех  $w \in W$ ;
2. для всех  $w, u \in W$ , либо  $\tilde{w} \cap \tilde{u} = \emptyset$ , либо  $\tilde{w} = \tilde{u}$ ,

где  $\cap$  — символ, обозначающий пересечение,  $\emptyset$  — пустое множество.

Таким образом, при условии равенства геометрии проб ПЗ руды может рассматриваться как аддитивная операция. Действительно, из определения множества  $W$ , состоящего

из элементов  $w \in W$ , можно записать:  $W = \bigcup_{i=1}^N w_i$ , где  $N$  —

количество блоков, проб и прочих структурных элементов, образующих множество  $W$ ,  $\cup$  — знак объединения.

Эквивалентность размеров и масс проб приводит нас к очевидному выводу, что производные от этих свойств, в частности, плотности руды, также находятся в отношении эквивалентности. Тогда последняя формула может считаться для запасов руды тождественной

$$Q = V d,$$

где  $V$  — объем блока,  $d$  — средняя плотность руды.

Но эта модель запасов оказывается грубой, поскольку ею определяется лишь общий характер связей между элементами множества  $W$ . Представления о связях с другими свойствами, которыми обладает  $w$ , она не дает. При геометризации запасов практически не встречаются ситуации, когда рассматривается только одно свойство объекта вне его связи с другими. Например, говорить о содержании полезного компонента не имеет смысла, если не указывать при этом, какой объем оно характеризует. Сопоставляя две пробы с разными содержаниями, совершенно бессмысленно утверждать, что одна из них “продуктивнее” другой без измерения прочих свойств, которые позволяют различить их между собой (Э. Карлье, 1956; А. Б. Каждан, 1974 и др.). Дифференциация по этим свойствам неявно предполагает последующую классификацию с одновременным поиском “статистического решения”, учитывающего связи между измеренными параметрами. Строгое определение цели классификации проб при ПЗ дать достаточно сложно. Ее можно сформулировать, вычленив из известной совокупности требований к ПЗ: оценка запасов должна быть эффективной, наиболее полно проблемы оценки эффективности нашли свое отражение в имевшей место дискуссии по методам выявления и учета ураганных проб в 1964—1982 годах. Подводя ее итоги, А. Б. Каждан целевую функцию этой задачи, а по сути задачи кластеризации, определяет как минимизацию дисперсии оценки содержаний или линейных запасов. Он также пришел к выводу, что геологический анализ и методы математической статистики случайных величин не могут обеспечить ее корректного решения. Фактически последним дана отрицательная оценка используемым в практике ПЗ “статистическим решениям” при определении средних содержаний полезных компонентов. Действительно, если следовать “классическому” определению интервальной оценки “истинного” среднего, то, как известно, она выглядит следующим образом:  $\bar{x} - S \leq \hat{x} \leq \bar{x} + S$ , где  $\bar{x}$  — среднее по совокупности наблюдений в выборке,  $S$  — стандарт оценки среднего. Очевидно, что значение

стандарта (или коэффициента вариации) должно отвечать условию эквивалентности ( $\approx$ ) значений признака в исследуемой выборке. Однако это условие не соблюдается, о чем можно судить, в частности, по сводке значений коэффициентов вариации для различных полезных компонентов, составленной А. М. Прерисом (от 20 % и более — для свинца, до 994 % — для золота). Таким образом, более конкретная цель классификации состоит в разработке статистических решений, позволяющих корректно осуществлять решающее правило ПЗ по свойству концентрация (содержание) полезного компонента. Назовем классификацию по одному этому свойству монотетической и рассмотрим ее реализацию.

Содержание полезного компонента  $\xi$  не является аддитивной величиной и представляет собой некоторую функцию определяющих его аддитивных свойств: массы полезного компонента  $g$  и массы материала проб  $q$  элемента  $w$ . Поэтому  $\xi$  является производным измерением (свойством), которое на основе имеющихся шкал измерений  $g$  и  $q$  порождает новую шкалу. Очевидно, что функция содержаний, использованная для последней, становится эмпирическим законом, устанавливающим связь между фундаментальными шкалами. Так, исходя из определения понятия среднего содержания, можно утверждать, что отношение  $g/q$  постоянно, если постоянно  $\xi$ . Таким образом, при сопоставлении содержаний  $\xi$  полезных компонентов в совокупности проб  $W$  недостаточно вначале определить их объемы  $v$ , массы  $q$  и полезных компонентов в них  $g$ , а затем содержания, если после этого невозможно узнать, какая из троек  $(q, v, g)$  к какой пробе относится, равно как и координаты последней  $\varphi$ . Следовательно,  $\xi$  практически всегда рассматривается как тройка чисел  $(q, v, g)$  — область определения  $w$ , что предполагает “обоснованный” перенос этого производного свойства на смежные с опробованным объемы рудных тел. При этом подразумевается, что фундаментальные измерения — факторные, а производные — результативные.

К получению производного свойства — содержание  $\xi$  — и образованию нового множества  $L \subset W$  из элементов  $(g, q)$  приходят, например, следующим образом через дроби:  $\frac{1}{100}$ ,  $\frac{2}{200}$ ,  $\frac{3}{300}$ , ...  $\frac{10}{1000}$  и т. д.

Один из способов классификации подобных свойств проводится С. Клини (1973), который состоит в следующем: будем считать, что число  $\frac{1}{100}$  является множеством  $\frac{2}{200}$ ,  $\frac{3}{300}$ , ...  $\frac{10}{1000}$  и т. д.

Две дроби из каждого такого множества  $\frac{g}{q}$  и  $\frac{t}{h}$  равны (т. е. являются одной и той же дробью) тогда и только тогда, когда  $gh = gt$ . (Подобное построение нового множества производится, опираясь на постулат всеобщего гомоморфизма, и лишь в этом случае его следует считать корректным. Фактически, учитывая погрешности пробоотбора, разрешающую способность аналитики (погрешность, воспроизводимость), многократные перемешивания материала проб, квартование, отбор навесок, погрешности гомогенизации материала и последующее распространение (экстраполяцию) данных аналитики на весь материал пробы значения  $g$  и  $q$  будут близки средним интервальным оценкам).

Заметим, что в теории целых чисел принадлежность элементов к классам эквивалентности определяется следующим правилом:  $(g, q)$  и  $(t, h)$  принадлежат одному и тому же классу тогда и только тогда, когда  $gh = qt$  (П. Беран, 1981; И. М. Виноградов, 1972). Произведем замену в последнем равенстве, обозначив левую и правую части соответственно  $z$  и  $u$ . После замены продолжим разбиение множества  $L$  на непустые непересекающиеся классы, отметив предварительно, что утверждение “ $z$  и  $u$  принадлежат одному и тому же классу (кластеру, таксону) нашего разбиения” будет являться отношением эквивалентности. Обозначим это отношение ( $\approx$ ) и докажем его основные свойства. Это от-

ношение ( $\approx$ ) порядка рефлексивно ( $z \approx u$ ), антисимметрично (если  $z \leq u$  и  $u \leq z$ , то  $z = u$ ), трихотомично (для любых  $z$  и  $u$  либо  $z < u$ , либо  $u < z$ ) и транзитивно (если  $z \leq u$  и  $u = z^*$ , то  $z = z^*$ ).

От неявных предположений, что множество  $L$  дробей, характеризующих опробуемую совокупность проб, распадается на непересекающиеся классы, приходим к утверждению такого правила, а именно, что все дроби могут быть разбиты на классы  $L_1, L_2, L_3, \dots, L_k$ .

При переходе от дробей, образуемых отношениями фундаментальных измерений, к определяющим их рациональным числам происходит замена области определения  $L$  дробей новой областью  $L^*$  классов эквивалентности. Такой переход порождает отношение равенства ( $=$ ) на  $L^*$ , т. е. два рациональных числа  $z$  и  $u$  одинаковы ( $z = u$ ) тогда и только тогда, когда для любых пар  $(g, q) \in z$  и  $(t, h) \in u$  имеет место  $(g, q) \approx (t, h)$ . В реальной ситуации, при соблюдении условий единой геометрии проб,  $q \approx h = \text{const}$ , приходим, по сути, к одномерному случаю, в связи с чем классификация проб является монотетической. Полученные в результате такого разбиения классы  $L_1, L_2, L_3, \dots$  могут быть названы классами эквивалентности множества  $L$  по отношению  $\approx$ . При этом можно утверждать, что при разбиении выполняются следующие условия:

$$\begin{aligned} L_{j \in J}^* &\neq \emptyset; \\ L_j^* \cap L_{j+1}^* &= \emptyset, j \neq j+1; \\ \bigcup_{j \in J} L_j^* &= L^*, \end{aligned} \quad (1)$$

где  $\emptyset$  — пустое множество,  $\cup$  — знак объединения,  $\cap$  — знак пересечения.

Таким образом, при рассмотрении особенностей перечисления опробуемого множества  $W$  проб  $w \in W$  по свойству  $\xi$  приходим к весьма важному, очевидному выводу: множеств-

во  $L \subset W$ , как правило, представляет собой группу непересе-

кающихся непустых множеств  $\bigcup_{f=1}^k L_f^* = L^*$ , эквивалентных в

определенном интервале измеряемых свойств. Этот вывод является основополагающим в построении структурной схемы объекта исследований. Но вслед за ним возникает необходимость поиска корректных статистических решений, учитывающих эту закономерность. На стадии обработки информации, предшествующей ПЗ, гарантией корректности прогноза свойств на объемы рудных тел (блоков) в контурах подсчета является логически и математически правильная типология элементов множества  $W'$ , т. е. выделение групп, соответствующих объективно определившейся структурной схеме модели. Заметим, что целевая задача учета и устранения влияния ураганных содержаний на параметры ПЗ рассматривается нами как рядовой элемент задачи классификации проб.

Обратимся к рассмотрению особенностей монотетической классификации. Итак, имеется множество  $W'$  проб  $w \in W'$  вместе с заданным на нем набором отношений  $R_i$  ( $i \in I$ ). Повторим, что подобные системы обладают плохой структурой. Наши суждения о том или ином их состоянии, как упоминалось выше, относятся к совокупности их состояний, границы дискретности которых трудно четко и однозначно установить. Между тем, требование однозначной классификации элементов множества  $w$  является в кластерном анализе очень жестким, поскольку влияет, как в нашем случае, на эффективность оценки цифр запасов. Требования классификации: классы (кластеры) должны быть дизъюнктивными, их образы непересекающимися, т. е. каждый элемент должен принадлежать одному и только одному кластеру, в одной классификации используется одно и то же основание, объем класса равен сумме объемов подклассов (Р. И. Коган, Ю. П. Белов, Д. А. Родионов, 1983; Дж. Ту, Р. Гонсалес, 1978; А. Н. Бугаец, Л. Н. Дуденко, 1976). Но при-

рода объектов такова, что существующая изменчивость и помехи измерений, вызванные инженерно-техническим воздействием, не позволяют однозначно определиться с выделением однородных совокупностей (классов). Последнее означает, что для работы алгоритма классификации проб "человекоподобным" образом необходимо вспомогательное понятие о классе как о размытом, нечетком множестве объектов (Л. А. Заде, 1980; И. И. Елисеева, В. А. Рукавишников, 1977). Введение понятия размытых кластеров позволяет смягчить требования об их дизъюнктивности, как определяющем условии различимости, в связи с чем под кластером (классом, типом) будем понимать некоторое подмножество  $s \in \omega$ , выделенное на основании близости объектов  $\omega$  по свойству  $\xi$ . Описание кластера будем называть его наименованием. Правило или алгоритм, с использованием которого производится разбиение множества проб  $L$  по признаку  $\xi$  на классы эквивалентности, будем называть решающим. И далее, под образом будем понимать наименование области  $S$  пространства признаков, в которой отображается кластер. Под пространством признаков  $R^m$  будем понимать в одномерном случае содержания основных полезных компонентов  $\xi_j \in J$ .

Для наших целей необходимо провести различие между объектом кластеризации (пробой) и математическим объектом  $x$  (продуктивность, содержание полезного компонента), который может быть точно описан при помощи счетного набора параметров, например, в утверждении "Проба 26 405, одна из оконтурирующих блок X—C<sub>1</sub>, в котором геометризваны прожилково-вкрапленные руды месторождения Тигриного, по содержанию олова (1.2 %) может быть отнесена к категории ураганных", является не только указанием пробы с номером 26 405, но и математическим объектом. В этом случае двойка вида (1.2, 26 405) будет математическим объектом, связанным с упомянутой пробой. При этом неявно подразумевается, что методика измерения свойства об-

ладает допустимым уровнем разрешимости для определенного класса содержаний олова.

Интервальные измерения признаков в кластерах  $S_j$  обладают свойствами однозначности и упорядоченности. Центроиды кластеров  $\bar{x}_j$ , равно как и их дисперсии, являются несмещенными и эффективными оценками:

$$\bar{x}_j = \frac{1}{n_j} \sum_{i=1}^m \sum_{i=1}^n x_{ij}, \quad (2)$$

где  $j$  — номер кластера ( $j = \overline{1, m}$ ),  $i$  — номер пробы ( $i = \overline{1, n}$ ).

Понятие размытого множества, используемого в последующем решении оптимизационной задачи ПЗ, носит системное содержание, как и модель объекта. В связи с этим вероятностная интерпретация функций принадлежности пробы к  $k$ -му кластеру естественна, но не единственна. Как одно из решений задачи таксономии в данном случае может рассматриваться максимизация некоторого функционала  $I(g)$ , где вместо матрицы  $W' = |w_{ik}|$  используется матрица степеней принадлежности. Обозначим через  $X = \{X_1, X_2, \dots, X_n\}$  конечное множество содержаний в  $R^m$ ,  $C$  — множество степеней принадлежности каждого  $x_i \in X$  к  $j$ -му кластеру,  $S_j \in L$ ,  $f_s(x) = p(S_j/x)$ ;  $S_1, S_2, \dots, S_n$  — разбиение множества  $L$  содержаний на кластеры,  $M(x_i)$  — средняя плотность точек вокруг  $x_i$ ,  $M_j(x_i)$  — средняя плотность точек вокруг  $x_i$  в кластере  $S_j$ . Тогда будут очевидны следующие соотношения:

$$p(S_j) \geq 0; \quad \sum_{j=1}^N p(S_j) = 1; \quad (3)$$

$$p(x) = \sum_{j=1}^N p(S_j)p(x/S_j); \quad (4)$$

$$M(x_i) = \sum_{j=1}^N p(S_j) M_j(x_i). \quad (5)$$

Второе соотношение означает разложение плотности вероятностей  $p(x)$  на сумму плотностей кластеров. Правило этого разложения таково, что множество степеней принадлежности  $C$  должно соответствовать соотношению:

$$C = \{p(S_j/x), 1 \leq j \leq N\}, \quad (6)$$

т. е. представлять кластеры.

Оптимальность разбиения  $C$  для рассматриваемого случая оцениваем по значению функционала качества разбиения  $I(g)$ :

$$I(g) = 1 - \frac{\sum_i \sum_j p(S_j/x_i) d^2(x_i, x_{S_j})}{\sum_i \sum_j p(S_j/x_i) d^2(x_i, \bar{x})}, \quad (7)$$

где  $d^2(x_i, x_{S_j})$  — квадрат расстояния между  $i$ -м объектом и центроидом  $j$ -го кластера,  $d^2(x_i, \bar{x})$  — квадрат расстояния между  $i$ -м и центральным элементом множества  $L$ .

Условие оптимальности из совокупности вариантов разбиения достигается при  $I(g) = \max$ .

**Пример.** По завершении этапа разведки золоторудного месторождения произведена блокировка запасов. Один из блоков расположен между двумя штольневými горизонтами. Его оконтуривает счетное множество из 210 бороздовых проб. Размеры блока:  $25 \times 50 \times 20$  м. Будем считать, что пробы отобраны с соблюдением единой геометрии с параметрами борозды: длина 1 м, ширина 10 см, глубина отбойки материала 5 см. По каждой пробе определены содержания золота  $\xi$ . Каждое значение содержания будем считать элементарным событием, опосредствованно определяющим продуктивность пробы  $g$ . Все пробы имеют порядковые номера:  $x_1, x_2, \dots, x_n$  ( $i = 1, n$ ). Упорядоченное построение проб по

свойству  $\xi$  характеризует значение содержаний в этой совокупности от 2.1 до 20 г/т.

Оптимальный вариант разбиения по значению функционала  $I(g)$  — 6 кластеров (классов). При разбиении для каждого кластера определялись статистики: приближенное значение условной вероятности (частоты) принадлежности  $i$ -го значения к кластеру  $S_j$  ( $n_{ij}$  — количество проб в классе,  $n$  — объем выборки в целом), центроиды кластеров  $\xi_j$ . Будем считать, что в результате проведенной классификации справедливы следующие соотношения:

$$\sum_{j=1}^m p(S_j/\xi) = 1; \quad p(S_j/\xi) \geq 0. \quad (8)$$

Упорядочивание кластеров со средним значением в классе  $\xi$  обозначим индексом  $f$  ( $f = 1, 2, \dots, k$ ). Таким образом, каждая проба, прошедшая процедуру классификации, может быть обозначена как  $w_{ijf}$  (проба с  $i$ -м номером,  $j$ -м содержанием, принадлежит  $f$ -му кластеру). Подмножества проб, оказавшиеся в кластере, обозначим через  $W_f'$ . Тогда в результате разбиения справедливы следующие условия:

$$W_{f'} \neq \emptyset, \quad f \in k; \quad (9)$$

$$f \neq f + i \Rightarrow W_{f'} \cap W_{f+i} = \emptyset; \quad (10)$$

$$\bigcup_{f \in k} W_{f'} = W', \quad (11)$$

где  $\emptyset$  — пустое множество,  $\cup$  — знак объединения,  $\cap$  — знак пересечения.

Следуя этим условиям, можно утверждать, что между пробами каждого кластера по свойству  $\xi$  существует отношение, близкое к отношению эквивалентности, и оценка центроида каждого класса  $\xi$  будет несмещенной и состоятельной, обладающей минимальной дисперсией. Кластеризация отвечает природным особенностям распределения зо-

лота в блоке и уровню изученности (разведанности). Определение границ дискретности в распределении множества  $W'$  проб  $w \in W'$  позволяет перейти к вычислению важного структурного параметра модели месторождения — показателя структуры запасов  $\tau$ :

$$\tau_{ijf} = \frac{\sum_i \sum_j \sum_f q_i \xi_{ijf}}{n} = \frac{n_{ijf} \bar{\xi}_{ijf}}{n \cdot \bar{\xi}} \quad (\tau \leq 1), \quad (12)$$

где  $n$  — количество проб в выборке,  $\bar{\xi}$  — оценка среднего содержания по выборке в целом.

Для представления смысловой нагрузки показателя  $\tau$  отметим, что измерения свойств проб (и их оценка) и последующая кластеризация могут быть идентифицированы как сложное событие. Частоты, определяемые на каждом этапе разбиения, выполняют функции показателей структуры множества  $W'$  по свойству продуктивность  $g$ . В свою очередь  $\tau$  определяет долю запасов полезных компонентов в пробах с  $j$ -ми содержаниями (и, соответственно, продуктивностями) в общей конструкции модели месторождения. Оценки статистик для нашего примера приведены в таблице.

**Таблица**

Оценки статистик по результатам кластеризации проб

№ кластера, $f$	Центроид кластера $\xi$ , г/т	Частость, $n_{ijf}$	$n_{ijf} \bar{\xi}_{ijf}$	$\tau_{ijf}$
1	3.6	71	255.6	0.1664
2	5.3	55	291.5	0.1898
3	8.7	42	365.4	0.2379
4	13.6	28	380.8	0.2477
5	16.9	10	169.0	0.110
6	18.5	4	74.0	0.0482
		210	1536.3	1.000

Утверждая эмпирическую элементаризацию принятием условий соблюдения единой геометрии проб, фактически

реализуется разбиение блока объемом  $V$  на счетное множество  $N$  элементов с объемами  $v$  и продуктивностями  $g$ . Далее будем считать, что произведя разбиение выборки из 210 проб на 6 кластеров, мы получили частотную оценку этих событий (т. е. значение  $\tau$ ), полагая тем самым, что это структурное разбиение может быть отнесено и к множеству  $N$ . Обозначим через  $H_1, H_2, \dots, H_6$  полную систему событий и назовем их гипотезами, понимая под этими событиями “попадание” проб с  $j$ -м содержанием (продуктивностью) в  $f$ -й кластер. Поэтому значения  $\tau$ , т. е. числа последнего столбца таблицы — 0.17, 0.19, 0.24, 0.25, 0.11, 0.05 (17, 19, 24, 25, 11, 5 %) будем считать вероятностями этих событий:  $P(H_1) = 0.17$ ,  $P(H_2) = 0.19$ ,  $P(H_3) = 0.24$ ,  $P(H_4) = 0.25$ ,  $P(H_5) = 0.11$ ,  $P(H_6) = 0.05$ . Под событием  $A$  будем понимать выраженную в процентах ошибку отнесения  $i$ -й пробы в соседний или иной другой кластер, равную, соответственно в порядке нумерации, 9, 7, 5, 4, 3, 1 %. Какова вероятность того, что случайно выбранная проба попадет не в свой кластер? Событие  $A$  может произойти одновременно с некоторыми из событий  $H_1, H_2, \dots, H_6$ , т. к. последние образуют полную систему событий. Поэтому событие  $A$  есть сумма:  $A = AH_1 \cup AH_2 \cup \dots \cup AH_6$ . События  $AH_1, AH_2, \dots, AH_6$  попарно несовместны, гипотезы  $H_1, H_2, \dots, H_6$  также попарно несовместны (см. условия разбиения 9, 10, 11), в связи с чем применима аксиома сложения вероятностей. В соответствии с последней  $P(A) = \sum_k P(AH_k)$ . Используя применительно к вероятностям  $P(AH_k)$  правило умножения, получаем  $P(AH_k) = P(H_k)P(A/H_k)$ . Откуда  $P(A) = \sum_k P(H_k)P(A/H_k)$ , т. е. приходим к формуле полной вероятности, применив эту формулу для нашего примера, найдем:

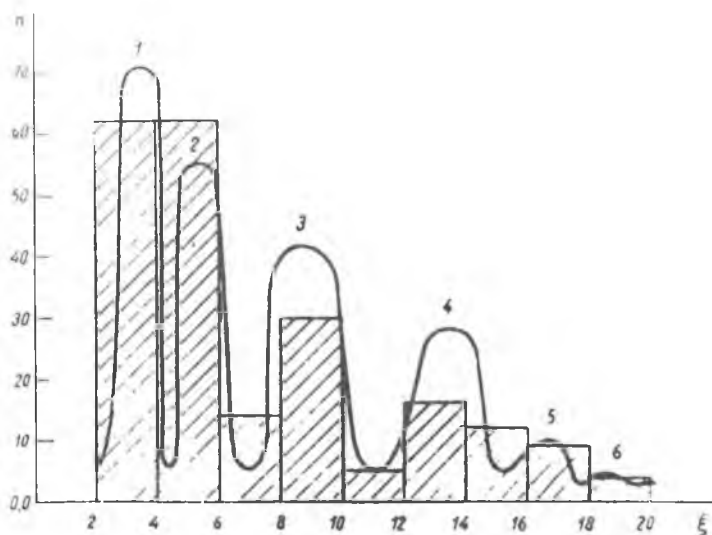


Рис. 1. Гистограмма распределения содержаний золота 210 проб и кривая, аппроксимирующая разбиение этой выборки на шесть кластеров. Цифры у вершин кривой — номера кластеров.

$$P(A) = \sum_{k=1}^6 P(H_k)P(A/H_k) = 0.17 \cdot 0.09 + 0.19 \cdot 0.07 + 0.24 \cdot 0.05 + 0.25 \cdot 0.04 + 0.11 \cdot 0.03 + 0.05 \cdot 0.01 = 0.054.$$

Для визуальной оценки результатов кластеризации рассмотрим рис. 1. На нем приведена гистограмма распределения содержаний золота по 210 пробам. Это распределение имеет левостороннюю асимметрию. Коэффициент вариации оценки среднего 56 %. Следовательно, эта оценка (7.25 г/т) для всей совокупности проб будет смещенной и заниженной. Здесь же приведена преобразующая это распределение на шесть кластеров аппроксимирующая кривая. Выборки в каждом классе распределены относительно групповой средней (центроида) симметрично. Эффективность класте-



1973). К такому заключению может привести конечная формула (12), в которой основными параметрами являются частоты  $n_i$ ,  $n$  и содержания  $\xi$ , что совсем не означает их исходность. Напомним, что исходными здесь являются продуктивности проб при условии их равной геометрии. В отличие от принятой в математической статистике гипотезы "статистической однородности" всех членов выборки кластеризация предполагает иную концепцию их распределения по свойству продуктивность  $g$ . Таковой является смесь распределений, что принципиально меняет подход к оценке статистик (среднего и дисперсии). Более того, можно утверждать, что стандартные формулы здесь не могут быть эффективно использованы. Продолжим рассмотрение нашего примера, сохранив первоначальные условия задачи и помня о том, что кластеризация предполагает дискретное распределение проб по свойству  $\xi$ .

**Пример (продолжение).** Итак, имеющиеся 210 проб единой геометрии, характеризующиеся содержанием золота  $\xi$ , кластеризованы на шесть классов с частотами 71, 55, 42, 28, 10, 4 (см. таблицу). Заметим, что если  $F(x)$  — функция дискретного распределения, то  $P(A) = 1$ . По условиям разбиения (9, 10, 11) распределение признака  $\xi$  (или  $g$ ) для первого кластера будет  $F_1(x)$ , для второго  $F_2(x)$  и т. д. Допустим, что из всей совокупности 210 проб необходимо подвергнуть контрольному анализу одну, причем выбрав ее случайно. Тогда функция распределения для этой пробы составит  $0.17 F_1(x) + 0.19 F_2(x) + 0.24 F_3(x) + 0.25 F_4(x) + 0.11 F_5(x) + 0.05 F_6(x)$ . Таким образом, с привлечением понятий и методов теории вероятности решается аддитивная задача или, иначе, задача апостериорного разложения целого, т. е. количества руды в блоке  $Q$  на слагаемые, представляющие тройку чисел  $\tau_{ijf} \cdot \xi_{ijf} \cdot Q$ . Поэтому, учитывая строгость изложения и реализации, оценки статистик в кластерах и в целом для блока будут минимально смещенными, более эффективными и состоятельными, чем определяемые по выборке в целом без ее разбиения.

Как метод описания структуры объекта и количественного прогноза его состояния, разработан способ подсчета запасов, названный системным. В качестве методологических средств и методов, обосновывающих разработку статистических решений, способ использует приемы логической организации конструкции месторождения по совокупности измеряемых свойств, исследования корреляций и регрессий для доказательства связности и единства признакового пространства, классификации элементов структуры приемами кластерного анализа. По своим разрешающим возможностям системный метод ПЗ выгодно отличается от традиционных оригинальным математическим аппаратом, который отвечает эмпирической конструкции объектов. Его статистические (численные) решения в несколько раз увеличивают точность определения основных оценочных параметров запасов. Алгоритм реализации ПЗ имеет законченную форму оценки результата логически обоснованной и завершенной исследовательской процедуры. Одним из его достоинств является решение практически всегда существующей для большинства рудных месторождений задачи по учету ураганных содержаний, по существу способ использует максимум геологоразведочной информации о вещественном составе и петрофизических свойствах рудных тел, определяющих их признаковое пространство в процессе формирования модели запасов, что дает возможность повысить изученность качества полезного ископаемого, способствует увеличению количества выпускаемой руды, размеров прибыли, повышению эффективности использования капитальных вложений. Системная методология облегчает решение задач рудничной геологии, расширяя возможности управления процессом эксплоразведки и планирования добычи. Она ограничивает пагубные последствия ошибок на результаты освоения месторождений, выражающиеся в сокращении сроков эксплуатации и снижении рентабельности их работы. В частности, например, известно, что погрешность в оценках запасов полезных компонентов в меньшую сторону на 5 % приводит к падению прибыли на 25—30 %.

# О ВОЗМОЖНОМ МЕХАНИЗМЕ ВОЗНИКНОВЕНИЯ АЛМАЗНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

А. И. Меловой. П. А. Сотников

Известно, что вопрос о механизме зарождения таких модификаций углерода, как карбин, лонсдейлит, чаоит, алмаз в земной коре и, в частности, в кемберлитовых трубках окончательно не решен. Общеизвестна точка зрения, что исходя из диаграммы фазовых состояний углерода, алмаз формируется из графита при температуре (1000—4000° К) и давлении (60—15 ГПа) [6]. Поэтому все технологии по промышленному производству искусственных алмазов базировались на формировании таких параметров в них.

Но за последние два десятилетия во многих промышленно развитых странах были разработаны технологии по нанесению пленочных полупроводниковых состояний углерода, когда данные состояния возникают вне больших давлений и температур [1—5, 7]. Такие покрытия уже нашли широкое применение в промышленности. Данные модификации углерода в технологиях формируются при протекании следующих процессов:

- химического осаждения атомов углерода из газов (паров) углеродных соединений типа метана, ацетона, спирта;
- эпитаксиального роста кристалла из атомов углерода, растворенных в других материалах типа меди;
- при взаимодействии ионов углерода, находящихся в растворах или в плазме, с поверхностями различных материалов, находящихся под электростатическим потенциалом.

Исходя из вышесказанного, мы обращаем внимание на то, что фазовые состояния углерода возможно переформировывать одно в другое не только путем физического воздействия на них, но и компоновкой различных структурных ячеек из отдельных атомов (ионов) углерода или их ком-

плексов. Такое утверждение справедливо к формированию любых веществ в природе и это является самоочевидным в физике. Но странно, что в практической геологии, когда речь идет о механизме возникновения месторождений и, в частности, алмазов, такого подхода не наблюдается.

Поэтому в этой работе предлагаются некоторые возможные варианты механизма зарождения алмазных месторождений как в кемберлитовых трубках, так и вне их.

Атомы и ионы углерода в земной коре могут возникать в результате процессов:

- термического воздействия на углеродосодержащие жидкости и газы



т. е. метан диссоциирует на углерод и водород при температуре  $1000^\circ\text{C}$ , синтезируется при  $500^\circ\text{C}$ ;

- при взаимодействии атомов углерода с электронами образуется ион углерода с поглощением энергии



- углерод может восстанавливаться из углеродосодержащих соединений



при температуре менее  $700^\circ\text{C}$ .

Поэтому, исходя из аналогии с технологиями формирования алмазных покрытий, при наличии в геологических породах атомов и ионов углерода, а также градиентов температур  $\Delta T$ , давлений  $\Delta P$ , электростатических потенциалов  $\Delta U$ , в них так же должны формироваться такие фазовые состояния углерода, как карбин, лонсдейлит, чаоит, алмаз. Возникающие микрзерна будут со временем увеличиваться в размерах за счет атомов аморфного углерода, углерода, растворенного в других веществах, или ионов углерода, возникающих в земной коре. Такой механизм зарождения и развития полупроводниковых состояний углерода будем называть низкотемпературным.

В то же время многие технологии по формированию полупроводниковых пленок, в том числе и алмазных, базируются на использовании ионных пучков (токов) углерода [7]. Данные ионы образуются при выбивании атомов углерода из графитовой мишени и их ионизации или при переводе углеводородосодержащих газов в плазменное состояние термическим воздействием или электрическим разрядом. При этом считается, что энергия ионов углерода должна быть больше энергии связи атомов в графите [5], а это значит, что в некоторых точках земной коры должны существовать условия

$$E_{св} < \frac{3}{2}kT; t_{геол} = T, \quad (4)$$

здесь  $k$  — постоянная Больцмана,  $E_{св}$  — энергия связи атомов в графите,  $t_{геол}$  — температура в геологических породах,  $T$  — температура атомов (ионов) углерода. Но такое утверждение не совсем справедливо, так как известно, что формирование той или иной фазы углерода определяется величиной плотности тока пучка ионов, которая пропорциональна как скорости ионов, так и их плотности. Таким образом, плотность числа частиц может быть основным параметром, определяющим тип зарождающейся фазы: карбин, лонсдейлит, чаоит, алмаз. Как известно, плазма характеризуется одним из основных параметров

$$D = \left( \sum 4\pi e^2 n_i / kT \right)^{-\frac{1}{2}}, \quad (5)$$

где  $D$  — дебаевский радиус экранирования. В данном объеме происходит экранирование произвольного заряда плазмы. И если в нем достаточно число частиц для формирования какой-то структурной ячейки, то она формируется, т. е. аналогично явлению перехода насыщенного пара в жидкость. Речь здесь идет не о давлениях и температурах, необходимых для формирования кристаллической структуры алмаза с точки зрения классической физики, а лишь о плотности частиц плазмы. Но плазма сильно взаи-

моделью с магнитными и электрическими полями и благодаря упругим свойствам возбуждается, в результате чего в ней возникают различные колебания и волны. Поэтому процесс формирования ячейки структуры алмаза из плазменного состояния углерода, особенно в земной коре, навряд ли поддается точному моделированию.

В условиях земной коры источником плазменного состояния углерода могут быть газовые пузыри углеводородных соединений в породах при высокой температуре. Состояние газа в данных пузырях до его ионизации будет описываться уравнением Менделеева-Клайперона

$$PV = \frac{m}{\mu} \cdot RT. \quad (6)$$

Здесь давление  $P = \rho gh$  определяется глубиной расположения и температурой.

Для образования месторождений алмаза в природных условиях наибольший интерес представляет модель кипящей магмы, когда пузыри в ней представляют из себя углеводородную плазму. Данные пузыри могут возникнуть при взаимодействии магмы, движущейся к поверхности Земли, с углеводородными жидкостями и газами и, в частности, с метаном  $CH_4$ . При температуре выше  $1000^\circ C$  метан будет диссоциировать на атомы, затем на ионы углерода и водорода. При взаимодействии газоплазменного углерода с охлаждающей магмой от  $1000^\circ C$  (хотя нужно говорить от температуры горения алмаза), когда происходит диссоциация метана, до  $500^\circ C$  его синтеза (1), возможны два этапа образования алмазной фазы углерода. Первый — зарождение ее в виде алмазной пленки на поверхности сферы пузыря, которая представляет из себя границу раздела двух фаз, твердого тела и атомарного газа. Формирование пленки возможно описать адсорбционным процессом атомов углерода или осаждением ионов углерода на поверхности сферы. При этом параллельно будет реализовываться как физическая адсорбция, так и химическая, что важно для понимания формирования спутников алмаза.

Следующий этап формирования алмазной фазы возникает, когда под давлением окружающей среды пузырь сжимается до таких размеров, что плотность газоплазменного углерода становится критической, т. е. наступает его насыщение, в результате чего происходит фазовый переход газового состояния в жидкое. Под действием дисперсионных сил между атомами углерода происходит дальнейшее сближение атомов углерода, а затем и кристаллизация жидкой фазы в кристалл алмаза. Таким образом, формирование алмазного кристалла происходит через процесс схлапывания газоплазменного углеводородного пузыря, причем присутствие водорода в нем препятствует зарождению фазы графита, хотя благодаря высоким диффузионным свойствам водород исчезает из области формирования кристалла. А дальнейшее развитие кристалла алмаза, который под действием подъемной силы Архимеда будет дрейфовать вверх, возможно за счет диффузии атомов углерода, находящихся в состоянии раствора в окружающей среде.

Говоря о метане, мы исходим из того, что в природном алмазе, как и в метане, содержится 1 % изотопа углерода  $^{13}\text{C}$  и 99 % углерода  $^{12}\text{C}$  [2]. Во-вторых, в молекуле метана  $\text{CH}_4$  угол между тетраэдрическими связями составляет  $109^\circ 28'$ , как и между связями атомов углерода в алмазе. Кроме того, известны промышленные технологии получения алмазных пленок с использованием метана [1]. Но так как метан является одной из конечных молекул диссоциации углеводородных соединений при термическом воздействии на них, то возникновение пузырей углеводородной плазмы будет происходить и при взаимодействии магмы с другими углеводородными соединениями: нефть, природный газ, уголь. В том случае, когда данное взаимодействие не происходит, в кемберлитовой трубке алмазы будут отсутствовать.

Таким образом, основным механизмом возникновения алмазной фазы углерода в природных условиях является процесс "выпадения алмазной росы и дальнейшей ее кристаллизации", через схлапывание плазменных углеводород-

ных пузырей. при их насыщении под давлением окружающей магмы

Но указанный механизм не исключает и возможность возникновения алмазной фазы углерода в результате вероятностных флуктуаций плотности атомов углерода в термодинамически активных средах в земной коре. Возьмем к примеру тот же самый процесс возникновения атомов углерода из оксида углерода (3). Поэтому алмазы в природе не идентичны. А дальнейшее развитие микрокристаллов алмаза возможно, как и в промышленных технологиях алмазных пленок, в результате их эпитаксиального роста за счет атомов и ионов углерода, возникающих в окружающих горных породах и жидкостях (парах).

### *Список литературы*

1. БИНИТИ № 22 (2424) ТАСС 31.5.89 New Scientist (Англия). 1989. Т. 121. № 1656. 39 с.
2. БИНИТИ № 35 (2433) ТАСС 30.8.89 New Scientist (Англия). 1990. Т. 127. № 1728. 36 с.
3. БИНИТИ № 35 (2437) ТАСС 26.9.90 Popular Scientist (США). 1988. Т. 233. № 3. 58 с.
4. Дерягин Б. В., Спицын Б. В. Синтез кристаллов алмаза на неалмазных подложках // ДАН СССР. 1976. Т. 231. № 2.
5. Раков Э. Г. Расчет областей осаждения алмаза на фазовых диаграммах систем С–Н–О, С–Н–О–F, С–S–F // ДАН СССР. 1996. Т. 349. № 3. С. 350.
6. Справочник "Алмаз". Киев: Наукова Думка, 1981.
7. Чайковский Э. Ф. Осаждение алмазных пленок из ионных пучков углерода // Кристаллография. 1981. Т. 26. № 1. 21 с.

# МОДУЛЯЦИОННЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ЛАЗУРИТЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ПРИРОДА УСТОЙЧИВОСТИ МОДУЛИРОВАННЫХ СТРУКТУР

В. Л. Таусон, В. В. Акимов, А. Н. Сапожников,  
К. Е. Кузнецов

Природа несоизмеримых модуляций в минералах группы сульфатного содалита (лазурит, нозеан, гаюин) остается не вполне ясной, несмотря на интенсивное изучение этого вопроса методами рентгеновской дифракции и электронной микроскопии высокого разрешения [1, 2]. В работах Хассана и Бусека доказывается, что в сульфатных содалитах имеет место упорядочение кластеров, вследствие чего полости структуры, центрированные в позициях  $(0, 0, 0)$  и  $(i/2, 1/2, 1/2)$ , не являются химически эквивалентными. Например, в нозеане упорядочение состоит в том, что указанные позиции занимают кластеры  $[\text{Na}_4\cdot\text{SO}_4]^{2+}$  и  $[\text{Na}_4\cdot\text{H}_2\text{O}]^{4+}$  в пределах одного домена; в соседнем домене они меняются местами. Если кластеры полностью упорядочены, то появляется антифазная доменная граница, разделяющая домены с локальной симметрией  $P2_3$ , являющейся подгруппой "средней" для всего кристалла пространственной группы  $P\bar{4}3n$ . Упорядочение разных по размеру кластеров вызывает позиционную модуляцию (модуляцию смещения) атомов кислорода каркаса, в результате чего на рентгенограммах появляются сверхструктурные рефлексy. Подобная ситуация предполагается и для лазурита, причем главным управляющим фактором процесса упорядочения считается температура [2]. Вместе с тем, в случае лазурита есть основания предполагать более сложные механизмы структурно-химических превращений. Во-первых, температурный интервал образования лазурита на месторождениях Прибайкалья довольно узок —  $500\text{--}600^\circ\text{C}$  [3], и поэтому температура вряд ли является единственным управляющим фактором. Во-вторых, превращение осложнено образованием триклинной,

моноклинной, ромбической разностей лазурита [3], встречающихся, правда, достаточно редко. В-третьих, несоразмерная модуляция наблюдается у лазуритов, рентгенограммы которых содержат сателлиты первого порядка, что характерно для кристаллов с синусоидально меняющейся структурной амплитудой [4]. Обычно это связано с модуляцией плотности, волнообразным изменением состава, как это хорошо известно для металлических сплавов (Au-Ni и др. [5]). Поэтому можно полагать, что несоразмерная модуляция структуры лазурита определяется модуляцией плотности, вклад в которую обусловлен ионами в положениях, альтернативно занимаемых Na, K или Ca, а также связанными с ними добавочными анионами S, SO<sub>4</sub>, Cl и др. Но причина образования модуляции все же остается неясной. Легкость снятия модуляции даже при умеренных температурах (при 600°C модуляция снимается за 24 ч [6]) говорит о том, что температура не является единственным фактором, определяющим структуру лазурита в природных условиях. Естественно предположить, что определенную роль в структурообразовании играют летучие компоненты, и прежде всего сера — важнейшая составляющая лазуритсодержащих пород. Однако вопрос о влиянии летучих на структуру и устойчивость лазурита до сих пор экспериментально не изучался. Настоящая работа призвана не только и даже не столько восполнить этот пробел, сколько подготовить почву для экспериментального воспроизведения модуляций различного типа, что позволит лучше понять природу модулированных структур.

### **Методика эксперимента**

Выполнено три серии опытов, в которых в качестве исходного материала использовался широко распространенный на месторождениях Прибайкалья кубический лазурит с четко выраженной трехмерной несоразмерной модуляцией структуры. Первая серия опытов состояла в отжиге лазурита в запаянных золотых пробирках в “сухих” условиях. Лазуритовая шихта (обычно 50 мг чисто отобранного и истертого до ~ 0.01—0.05 мм природного кубического лазу-

рита с четко выраженной трехмерной несоразмерной модуляцией структуры) помещалась на дно золотой пробирки, в которую вставлялись две золотые пробирки меньшего диаметра. Одна из них содержала оксидную буферную смесь, а другая — индикатор летучести серы — пирротин. Внутренние пробирки пережимали, но не запаивали, внешнюю же запаивали графитовым электродом. Полученные ампулы помещали в предварительно прогретую при температуре опыта шахтную печь, в гнезда выравнивающего температурные градиенты массивного стального блока. Продолжительность опытов составляла от 11 до 60 суток в зависимости от температуры (в интервале 700—550°C). После опыта ампулы охлаждали на воздухе, вскрывали и определяли рентгеновскими методами фазовый состав лазуритовой шихты, оксидного буфера и пирротинового индикатора, а также атомный процент железа в пирротине [7]. Золотые ампулы взвешивали до и после опыта. Эмпирически установлено, что изменения не должны превышать 0.2—0.3 % массы ампулы, причем даже небольшое увеличение массы (> 0.4—0.5 %) недопустимо и указывает на приток кислорода воздуха из атмосферы, пусть и очень ограниченный. Как правило, это приводит к неравновесным фазовым ассоциациям. Удачными в этой серии оказались менее половины всех опытов.

Эксперименты второй серии выполнены в пробирках из кварцевого стекла, в которые помещали сульфидный буфер и более тонкую пробирку с лазуритовой шихтой, закрытую кварцевой ватой. Внешнюю пробирку запаивали после ее кратковременного прогрева пламенем кислородной горелки. Продолжительность этих опытов составляла от 2.5 ч до 60 суток, ампулы охлаждали на воздухе.

Наконец, третья серия опытов выполнена в гидротермальных условиях, в режиме внешней поддержки давления на экзоклавной установке, снабженной устройством для изобарической закалки [8]. Эксперименты выполнены в автоклаве из жаропрочной стали в золотых пробирках, в которые помещали лазуритовую шихту, водную фазу (дис-

тиллированную воду или водный раствор солей  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$  и  $\text{NaCl}$ ), пережатую золотую пробирку с пирротинном и запаянную платиновую пробирку с оксидной буферной смесью и водой. Давление в опытах измерялось манометром и составляло 1000 бар. Как и во всех предыдущих сериях опытов, температуру измеряли хромель-алюмелевыми термомпарами в комплекте с самописцем КСП-4. Регулировка температуры осуществлялась с помощью приборов ВРТ-3 и платино-платинородиевых термомпар. Температурный режим в опытах поддерживался с точностью  $\pm 3^\circ\text{C}$ . Продолжительность опытов составляла 4 сут. при  $600^\circ\text{C}$  и 7 сут. при  $550^\circ\text{C}$ , опыты заканчивали подачей проточной воды в рабочее пространство печи.

### Расчет летучестей компонентов газовой фазы

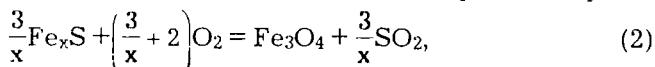
Состав пирротина в опытах с золотыми ампулами как в сухих, так и в гидротермальных условиях является функцией активности серы в газовой фазе и температуры [7]. В опытах с кварцевыми ампулами летучесть серы при данной температуре задается сульфидной буферной ассоциацией и может быть легко вычислена по данным о стандартной энергии Гиббса соответствующей буферной реакции [9]. Летучесть кислорода задается оксидным буфером при условии, что он сохраняется в процессе опыта. В других случаях (например, при окислении буфера и переходе в область устойчивости одной оксидной фазы) могут быть оценены верхний и (или) нижний пределы  $f_{\text{O}_2}$ , (табл. 1, оп. 7, 8). Для расчета  $f_{\text{O}_2}$  использовали данные по химическим потенциалам кислорода в различных оксидных равновесиях в стандартных условиях [10—12]:  $\mu_{\text{O}_2} = RT \ln f_{\text{O}_2} = 19.144553 T \lg f_{\text{O}_2}$ , где  $f_{\text{O}_2}$  — в бар,  $T$  — в К,  $\mu_{\text{O}_2}$  — в Дж/моль.

В “сухих” условиях, когда буферная смесь находится в незапаянной пробирке, активность кислорода задается непосредственно кислородным буфером. В этом случае в газовой фазе может быть определена и фугитивность двуокиси

серы, причем в простейшем случае можно использовать гомогенную газовойфазную реакцию



константа равновесия которой  $K^{(1)}_{\text{SO}_2}$  может быть вычислена по справочным термодинамическим данным [13]. В отдельных опытах в пирротинном индикаторе появлялся магнетит, и тогда данные расчета по реакции (1) могли быть проверены путем вычисления  $f_{\text{SO}_2}$  по гетерогенной реакции



константа равновесия которой выражается как:

$$K_p^{(2)} = \frac{1}{a_{\text{FeS}}^{3/x} f_{\text{O}_2}^{3/x+2}} \cdot f_{\text{SO}_2}^{3/x} \quad (3)$$

и может быть вычислена через стандартные энергии Гиббса участников реакции (2):

$$-RT \ln K_p^{(2)} = \frac{3}{x} \Delta G_{\text{SO}_2}^0 + \Delta G_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^0 - \left(\frac{3}{x} + 2\right) \Delta G_{\text{O}_2}^0 - \frac{3}{x} \Delta G_{\text{Fe}_x\text{S}}^0. \quad (4)$$

В выражениях (2)—(4)  $x$  — индекс нестехиометричности пирротина, который связан с аналитически определяемым атомным процентом железа в пирротине:

$$x = \frac{1}{\frac{100}{\% \text{Fe}} - 1}.$$

Таким образом, летучесть  $\text{SO}_2$  может быть определена двумя независимыми методами — по реакциям (1) и (2):

$$\lg f_{\text{SO}_2} = \frac{1}{2} \lg f_{\text{S}_2} + \lg f_{\text{O}_2} - \lg K_{\text{SO}_2}^{(1)}, \quad (5)$$

$$\lg f_{\text{SO}_2} = \frac{x}{3} \lg K_p^{(2)} + \lg a_{\text{FeS}} + \left(1 + \frac{2x}{3}\right) \lg f_{\text{O}_2}, \quad (6)$$

где  $a_{\text{FeS}}$  в пирротине определяется по формуле Тулмина и Бартона [7].

В гидротермальных опытах оксидный буфер задает  $f_{\text{O}_2}$  в платиновой ампуле, но  $f_{\text{O}_2}$  во внешней золотой ампуле оп-

ределяется активностью водорода, диффундирующего через стенку платиновой ампулы во внешнюю золотую пробырку. Летучесть водорода может быть вычислена следующим образом:

$$\lg f_{\text{H}_2} = \lg \gamma_{\text{H}_2\text{O}} + \lg P_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{1}{2} \lg f_{\text{O}_2} + \lg K_{\text{H}_2\text{O}}, \quad (7)$$

где  $K_{\text{H}_2\text{O}}$  — константа равновесия реакции образования  $\text{H}_2\text{O}$  из молекулярных газов  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$ ,  $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}$  — коэффициент активности воды [14],  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1000$  бар, летучесть кислорода определяется кислородным буфером.

### Результаты эксперимента

Полученные данные и результаты основанных на них расчетов фугитивностей летучих компонентов представлены в табл. 1—4. Исходный кубический лазурит состава  $(\text{Na}, \text{Ca})_{7-8}\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{24}(\text{SO}_4, \text{S}, \text{Cl})_2$  характеризуется трехмерной несоразмерной модуляцией структуры с параметром модуляции  $n = 0.217$ . Величина этого параметра определяет относительное смещение сателлита от основного рефлекса вдоль оси обратной решетки [15]. Величина, обратная данному параметру, показывает, что в исходном минерале период модуляции в 4.6 раза больше размера субъединицы. При отжиге в различных условиях в большинстве случаев происходило снятие модуляции. При одновременно высоких активностях  $\text{O}_2$  и  $\text{SO}_2$  наблюдалось разложение лазурита. К сожалению, в большинстве этих опытов не удалось определить летучесть  $\text{SO}_2$ , в связи с чем верхняя граница поля 1 на рисунке намечена очень приблизительно. В опыте 5 (табл. 1) верхний предел  $f\text{SO}_2$  оценен по равновесию тенорита и оксисульфата меди [16]. Эксперименты показывают, что в зависимости от температуры и окислительной обстановки лазурит трансформируется в сложные сульфаты Na и Ca (табл. 1, оп. 5), Na и Al, а также  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и другие фазы, диагностика которых вызывает затруднения. Полученные данные не оставляют сомнения в том, что основным фактором, определяющим фазовые превращения лазурита, является активность двуокиси серы в газовой фазе. Дейст-

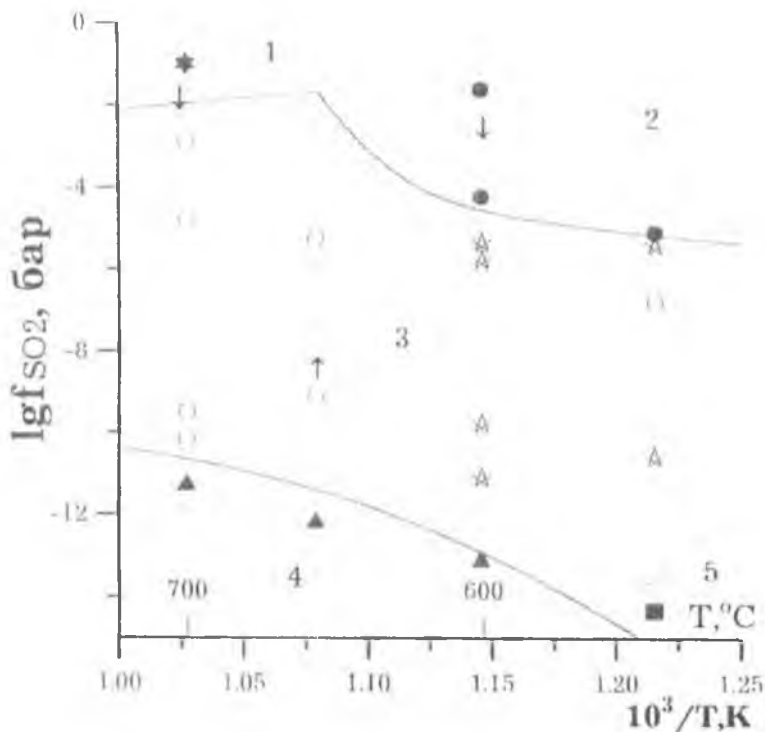


Рис. Области устойчивости фаз лазуритовой системы в координатах температура — летучесть двуокиси серы.

1 — продукты разложения лазурита — сульфаты Na, Ca, Al, оксиды Al, Si; 2 — лазурит с несообразмерной модуляцией  $n=0,217$ ; 3 — лазурит без модуляции; 4 — сульфидный содалит; 5 — лазурит с несообразмерной модуляцией  $n=0,136$ . Звездочками показаны гидротермальные опыты. При  $600^{\circ}\text{C}$  во всех гидротермальных опытах присутствует нефелин. Штрихпунктиром показаны верхняя и нижняя границы синей окраски лазурита в "сухих" условиях; точечная линия — примерное положение нижней границы синего лазурита в гидротермальных опытах.

вительно, активность кислорода не является решающим фактором хотя бы потому, что лазурит устойчив при отжиге в системе, полностью открытой к кислороду воздуха [6]. На первый взгляд, большую роль играет летучесть серы. Из табл. 2 видно, что лазурит устойчив в широкой области

Таблица 1

Результаты опытов по отжигу прибайкальского лазурита в запаянных золотых ампулах при заданной  $fO_2$  в присутствии пирротинового индикатора летучести серы

№ оп	T, °C	Продолжит., сут	Исходная буферная смесь	Лазуритовая шихта после опыта		Фазы, образовавшиеся в оксидном буфере	Фазы в пирротинном индикаторе	Мол. доля FeS в пирротине	Летучесть газов, бар		
				Фаза	Сверхструкт				lgfO <sub>2</sub>	lgfS <sub>2</sub>	lgfSO <sub>2</sub>
1	700	11	Fe + FeO	Laz	нет	железо + вюстит	Po	0.992	-21.56	-8.42	-10.14*
2	700	20	Fe + FeO	Laz	нет	железо + вюстит	Po	0.984	-21.56	-7.06	-9.49*
3	700	11	Co + CoO	Laz	нет	кобальт + монооксид Co	Po + Mt	0.960	-17.70	-4.22	-4.80**
4	700	11	Ni + NiO	Laz	нет	никель + бунзенит	Po + Mt	0.956	-16.29	-3.83	-2.89**
5	700	11	CuO + Cu <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub> Ca(SO <sub>4</sub> ) <sub>13</sub>	—	тенорит + оксисульфат Cu	Hm	—	> -4.33	не опр.	< -1.0***
6	650	20	Co + CoO	Laz	нет	кобальт + монооксид Co	Po + Mt	0.958	-19.05	-4.70	-5.26**
7	650	20	FeO + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Laz	нет	кобальт + монооксид Co	Po	0.974	> -22.54 < -13.59	-6.48	> -9.13 > -0.18*
8	600	30	FeO + Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Laz	исх	магнетит	Po	0.982	> -24.54 < -15.25	-8.44	> -10.94 < -1.65
9	600	30	Ni + NiO	Laz	исх	магнетит	Po	0.960	-19.19	-5.76	-4.25*
10	550	60	Ni + NiO	Laz	исх	никель + бунзенит	Po + Mt	0.960	-20.90	-6.53	-5.14**
11	550	60	Co + CoO	Laz	нет	кобальт + монооксид Co	Po + Mt	0.956	-22.24	-6.08	-6.82**

\* Расчет по реакции (1).

\*\* Усредненные данные расчета по реакциям (1) и (2).

\*\*\* Оценка по равновесию CuO–CuO–CuSO<sub>4</sub> [16].

Обозначения фаз: Laz - лазурит, Po - пирротин, Mt - магнетит, Hm - гематит. Исх. - исходная несоразмерная модуляция с параметром  $n=0,217$ .

Таблица 2

Результаты опытов по отжигу прибайкальского лазурита в кварцевых ампулах в присутствиибуфера летучести серы

№ опыта	Т, °С	Продолжит., сут	Буфер	Лазуритовая шихта после опыта		-lgfS <sub>2</sub> , бар
				Фаза	Сверхструкт.	
12	700	10.4	S <sup>V</sup> + S <sup>L</sup>	Laz	нет	-0.61
13	700	10.4	FeS + FeS <sub>2</sub>	Laz	нет	0.44
14	700	10.4	Ag <sub>2</sub> S + Ag	Laz	нет	5.82
15	700	10.4	PbS + Pb	Laz	нет	8.29
16	700	10.4	FeS + Fe	S-Sod	—	10.64
17	650	20	FeS + FeS <sub>2</sub>	Laz	нет	1.25
18	650	20	Ag <sub>2</sub> S + Ag	Laz	нет	6.32
19	650	20	PbS + Pb	Laz	нет	9.25
20	650	20	Cu <sub>2</sub> S + Cu	Laz	нет	11.51
21	650	20	FeS + Fe	S-Sod	—	11.52
22	600	35	S <sup>V</sup> + S <sup>L</sup>	Laz	нет	0.10
23	600	35	FeS + FeS <sub>2</sub>	Laz	нет	2.16
24	600	35	Ag <sub>2</sub> S + Ag	Laz	нет	6.90
25	600	35	PbS + Pb	Laz	нет	10.32
26	600	35	FeS + Fe	S-Sod	—	12.49
27	550	60	FeS + FeS <sub>2</sub>	Laz	нет	3.19
28	550	60	Ag <sub>2</sub> S + Ag	Laz	нет	7.53
29	550	60	PbS + Pb	Laz	нет	11.51
30	550	60	FeS + Fe	Laz	нов	13.58

Обозначения фаз: Laz — лазурит, S-Sod — сульфидный содалит.

Модуляции: исх — исходная несоразмерная с параметром  $n = 0.217$ , нов — новая несоразмерная с параметром  $n = 0.136$ .

$f_{S_2}$ , хотя исходная сверхструктура сохраняется в нем только при температурах 600 и 550°C и умеренных значениях  $f_{S_2}$  (буферы Ag + Ag<sub>2</sub>S, FeS + FeS<sub>2</sub>, табл. 2). Однако, сопоставление опытов 20 и 21 в табл. 2, отвечающих практически одной и той же  $f_{S_2}$ , но приведших к совершенно различным результатам, показывает, что летучесть серы не является определяющим фактором устойчивости лазурита. Согласно табл. 2, при низких  $f_{S_2}$  (в условиях буфера FeS + Fe)

Таблица 3

Оценки летучести  $\text{SO}_2$  в опытах в кварцевых ампулах в условиях буфера серы троилит + железо

№ опыта	Т, °C	Буфер	Оксидная фаза	Летучести газов, бар		
				$\lg f_{\text{O}_2}$	$\lg f_{\text{S}_2}$	$\lg f_{\text{SO}_2}$
30	550	FeS + FeS <sub>2</sub>	Mt	-26.70	-13.58	-14.32
26	600	FeS + FeS <sub>2</sub>	Wu	-24.79	-12.49	-13.13
21	650	FeS + FeS <sub>2</sub>	(Wu)	-23.09	-11.52	-12.20
16	700	FeS + FeS <sub>2</sub>	(Wu)	-21.56	-10.64	-11.28

Обозначения фаз: Mt — магнетит, Wu — вюрцит. В скобках — виртуальные фазы, предположительно присутствующие в концентрациях ниже границы обнаружения в виде тонких пленок на частицах металлического железа.

при 600—700°C лазурит становится неустойчивым по отношению к сульфидному содалиту. При этом исходный образец с параметром кубической субъячейки 0.907 нм переходит в S-содалит с параметром 0.893 нм. Такой же параметр имеет синтезированный М. Б. Эпельбаумом и др. S-содалит [17]. Химический анализ не обнаруживает понижения общего содержания серы, но фиксирует изменение формы ее присутствия. Таким образом, ион  $\text{SO}_4^{2-}$  теряет устойчивость в этих условиях и превращается, скорее всего, в более мелкий  $\text{S}^{2-}$ , что сопровождается довольно сильным сжатием структуры. При 550°C лазурит частично переходит в новую, тоже содалитоподобную фазу с параметром субъячейки 0.905 нм и несоразмерной модулированной структурой с  $p = 0.136$  (табл. 2, оп. 30). Граница между полями устойчивости лазурита и S-содалита достаточно четко отбивается только по летучести  $\text{SO}_2$ . Суммируя все сказанное, наиболее важными факторами, влияющими на фазовые превращения лазурита, следует признать летучесть  $\text{SO}_2$  и температуру. В соответствующих координатах и построена диаграмма фазовых полей лазуритовой системы, показанная на рис. 1. При ее построении использовались результаты всех трех серий экспериментов. Однако в опытах с кварцевыми ампулами удалось оценить  $f_{\text{SO}_2}$  только для области перехода ла-

Таблица 4

Результаты экспериментов по гидротермальной обработке прибайкальского лазурита в воде и водных растворах солей при давлении 1000 бар

№ оп	Водная фаза	Исходная буферная смесь	Лазуритовая шихта после опыта		Фазы, образовавшиеся в оксидном буфере	Фазы в пирротиновом индикаторе	Мол. доля FeS в пирротине	Летучесть газов, бар		
			Фаза	Цвет				lgfO <sub>2</sub>	lgfS <sub>2</sub>	lgfSO <sub>2</sub>
31	H <sub>2</sub> O	FeO + Fe	Laz, Nph	бесцв	вюстит + магнетит	Po	0.984	3.12	-8.76	-11.10
32	H <sub>2</sub> O	CoO + Co	Laz, Nph	бесцв	кобальт + монооксид Co	Po + γ-HFeO <sub>2</sub>	0.956	1.13	-5.25	-5.36
33	H <sub>2</sub> O	Cu <sub>2</sub> O + Cu	Laz, Nph	синий	медь + куприт	Po + Mt	0.956	-2.89	отсут равн *	
34	H <sub>2</sub> O +	FeO + Fe	Laz, Nph	бесцв	вюстит + магнетит	Po + Mt	0.964	3.12	-6.12	-9.78
35	Na <sub>2</sub> S +	Cu <sub>2</sub> O + Cu	Laz, Nph	синий	медь + куприт	Po + Mt	0.948	-2.89	отсут равн *	
36	NaCl + CaCl <sub>2</sub>	CoO + Co	Laz, Nph, Cl-Sod	бесцв	кобальт + монооксид Co	Po + Mt + γ-HFeO <sub>2</sub>	0.964	1.13	-6.12	-5.49
37	H <sub>2</sub> O	Cu <sub>2</sub> O + Cu	Laz	синий	медь + куприт	Po	0.958	-3.24	отсут равн *	
38	H <sub>2</sub> O	Cu <sub>2</sub> O + CuO	Laz	синий	куприт + тенорит	Po	0.951	-6.61	отсут равн *	
39	H <sub>2</sub> O	FeO + Fe	Laz	бесцв	железо + магнетит	Po	0.956	3.24	-6.08	-10.60
40	H <sub>2</sub> O	CoO + Co	He опр.	—	кобальт + монооксид Co	Po	0.958	1.01	-6.31	-6.26
41	H <sub>2</sub> O	NiO + Ni	Laz	синий	никель + бунзенит	Po	0.966	0.34	-7.24	-5.38
42	H <sub>2</sub> O	FeO + Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Laz, Nph	бесцв	магнетит	Po	0.962	<3.24 >-1.54	-6.76	>-10.94 <-1.97

\* Фазовая ассоциация или фаза в пирротиновом индикаторе не соответствует летучести кислорода, задаваемой буферной ассоциацией.

Обозначения фаз: Laz — лазурит; Nph — нефелин; Cl-Sod — содалит, Po — пирротин; Mt — магнетит.

Продолжительность опытов № 31—36 — 4 суток (T = 600°C), № 37—42 — 7 суток (T = 550°C).

зурита в S-содалит, причем при температурах 650 и 700°C использовалось приближение виртуальных фаз (табл. 3).

На рис. 1 область устойчивости лазурита с исходной несоизмеримой модуляцией структуры выглядит довольно узкой, что подтверждает уникальность данной разновидности минерала, устойчивой в области параметров  $T < -600^\circ\text{C}$ ,  $-10^2 > f_{\text{SO}_2} > -10^{-5}$  бар. Гидротермальные опыты не противоречат этим данным, хотя, как будет обсуждаться ниже, в них достижение равновесных оксидным буферам фугитивностей летучих компонентов весьма проблематично.

### Обсуждение результатов

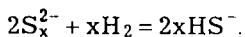
При использовании в эксперименте природных материалов особое значение приобретает вопрос о равновесии, с которого мы и начнем обсуждение. Следует подчеркнуть, что до тех пор пока полученные данные не будут проверены методом синтеза, при котором возможен подход к равновесию с разных сторон, к диаграмме на рис. 1 не следует относиться как к фазовой диаграмме лазурита. Она должна рассматриваться лишь как экспериментальная основа для синтеза лазурита определенного структурного состояния. Тем не менее мы полагаем, что по крайней мере часть данных, представленных на рис. 1, отвечает равновесию или близка к нему. Об этом говорит их непротиворечивость и в целом удовлетворительное согласие расчетов  $f_{\text{SO}_2}$  по реакциям (1) и (2), в пределах логарифмической единицы, что вполне допустимо, учитывая погрешности исходных термодинамических величин, используемых в расчетах. Большее отклонение отмечается для гидротермальных опытов, что скорее всего указывает на их недостаточную продолжительность для уравнивания пирротина и магнетита. Вследствие этого, а также для сопоставления данных в табл. 4 и на рис. 1 для гидротермальных опытов приняты значения  $f_{\text{SO}_2}$ , рассчитанные по реакции (1). В отношении гидротермальных опытов следует добавить, что все эксперименты с медными буферами обнаруживают несоответствие фазовых ассоциаций или фаз в пробирке с индикато-

ром используемой оксидной буферной смеси (табл. 4). Это приводит при расчетах по реакциям (1) и (2) к нереально высоким фугитивностям  $\text{SO}_2$ . Очевидно, равновесие в этих опытах не достигается. Вообще, к представленным в табл. 4 фугитивностям  $\text{H}_2$  и  $\text{SO}_2$  следует относиться как к некоторым предельным значениям, недостижимым за реальные сроки проведения экспериментов, которые должны быть в этой температурной области гораздо более продолжительными. Об этом же говорят и данные по скорости диффузии водорода через платиновые мембраны [18].

Большой практический интерес вызывает проблема окраски лазурита, которая окончательно не решена. Полагают, что причиной окраски является сульфидная сера, скорее всего, в полисульфидных группировках  $\text{S}_x$ , как это известно для ультрамарина [19], считающегося "неупорядоченной формой лазурита" [20]. Детальные оптико-спектроскопические исследования ультрамаринов и других серусодержащих веществ позволяют считать возможными кандидатами на роль центров окраски такие группы как  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{S}_2^{2-}$ ,  $\text{S}^{3-}$ ,  $\text{S}^{4-}$ . Наиболее убедительны данные в пользу  $\text{S}^{3-}$  (см. обзор в работе [21]). Однако следует учитывать, что анион  $\text{S}^{3-}$  не образуется в водных средах и поэтому связь окраски лазурита именно с этим полисульфидным ионом проблематична.

Синяя окраска обесцвеченного отжигом на воздухе лазурита легко восстанавливается путем прогрева образца в парах серы [6]. Наши эксперименты показывают, что наиболее рациональный способ облагораживания лазурита, придания ему глубокой синей окраски, состоит в его отжиге в условиях буфера  $\text{FeS}_2 + \text{FeS}$ . С понижением активности серы в газовой фазе (буфер  $\text{Ag} + \text{Ag}_2\text{S}$ ) синяя окраска становится чуть более светлой, а в условиях еще более низкого буфера  $\text{Pb} + \text{PbS}$  (табл. 2) мелкие зерна полностью обесцвечиваются и окраска становится неоднородной. Полное обесцвечивание происходит в условиях буфера  $\text{FeS} + \text{Fe}$ . Таким образом, область обесцвечивания лазурита совпадает с интервалом смены преобладающих форм серы в паре от

димера  $S_2$  к мономеру  $S$  [9]. Эти наблюдения над поведением окраски лазурита при его отжиге в кварцевых ампулах косвенно подтверждают связь синей окраски лазурита с оптическими переходами в полисульфидных ионах, входящих в его структуру. Однако опыты с более детальным контролем состава газовой фазы показывают, что ситуация здесь сложнее и связь окраски с  $f_{S_2}$  не является однозначной. Примерные границы синей окраски лазурита в координатах  $T-f_{SO_2}$  по данным опытов в "сухих" системах показаны штрихпунктирными линиями на рис. 1. Сопоставление с данными табл. 1 показывает, что  $f_{S_2}$  не является единственным контролирующим окраску фактором. Лазурит обесцвечивается как при очень низких, так и при высоких  $f_{SO_2}$ , причем в последнем случае — при достаточно высокой  $f_{S_2}$  (оп. 4 в табл. 1). В гидротермальных условиях нижняя граница синей окраски лазурита (точечная линия на рис. 1) сильно смещается в направлении более высоких  $f_{S_2}$ . Причина этого не вполне понятна, если учесть в общем "рядовые" значения  $f_{S_2}$  в опытах. Ситуацию несколько проясняет сохранение синей окраски лазурита во всех опытах с медными оксидными буферами (табл. 4). По-видимому, во внешней ампуле, содержащей пирротин, парциальное давление водорода выше, чем в ампуле с буфером, и он диффундирует в платиновую ампулу (хотя и довольно медленно, так что равновесие не достигается), вместо того, чтобы реагировать с лазуритовой шихтой. В случае же более восстановительных буферов,  $H_2$  диффундирует во внешнюю ампулу и реагирует с лазуритом, гидрируя полисульфидные центры:



Таким образом, условием сохранения синей окраски лазурита являются высокие или умеренные  $f_{S_2}$ , умеренные  $f_{SO_2}$  и низкие  $f_{H_2}$ .

Следует упомянуть, что окраска лазурита зависит не только от состава газовой фазы, но и от размера кристал-

лов. Этот эффект особенно заметен в области  $f_{S_2}$  (и  $f_{SO_2}$ ), соответствующей началу обесцвечивания кристаллов (буферы  $Ag_2S + Ag$ ,  $PbS + Pb$ ). Здесь зерна с размером менее  $\sim 0.02$  мм полностью обесцвечиваются, тогда как более крупные ( $\geq \sim 0.03$ — $0.05$  мм) остаются синими или даже темнеют. Природа этого необычного размерного эффекта не ясна и требует специального исследования.

Переходя к обсуждению вопроса о структурно-химических превращениях лазурита, заметим, что если пренебречь некоторыми второстепенными компонентами, то лазурит можно представить как промежуточный твердый раствор гаюина и полисульфидного содалита. В устойчивости лазурита, таким образом, должны проявляться тенденции, связанные, во-первых, с явлениями распада этого твердого раствора и, во-вторых — со взаимодействием полостных ионов и упорядочением кластеров, предшествующим разрушению алюмосиликатного каркаса. В том и другом случае будем говорить о структурно-химических превращениях в лазурите. Особенности этих превращений, по-видимому, во многом определяются как исходной микроструктурой кристаллов, так и способностью ее видоизменяться во время превращений.

Процессы упорядочения кластеров и распада твердого раствора взаимосвязаны. Процесс упорядочения должен предшествовать распаду матрицы на содалитовые и гаюиновые домены, при котором продолжается конденсация кластеров. В результате создаются локальные флуктуации состава, отвечающие стехиометрии вновь образующихся сульфатных фаз. В пределах поля 3 на рис. 1 кластеры располагаются в структуре случайным образом и сверхструктура не возникает. При переходе в поле 2 начинает проявляться неустойчивость полисульфидного ( $S_x$ -содалитового) минала, что должно вести сначала к распаду твердого раствора и далее к разрушению кристаллической структуры. Однако в некоторых пределах изменения  $T$  и  $f_{SO_2}$  система способна реагировать на начинающиеся пре-

вращения путем частичного упорядочения кластеров (предположительно состава  $[\text{Na}_3\text{Ca SO}_4]^{3+}$  и  $[\text{Na}_3\text{Ca S}]^{3+}$  [2]) или формированием устойчивой микроструктуры кристаллов (в частности, доменной структуры). Если в некотором интервале параметров состояния системы выигрыш за счет энергии упорядочения или конденсации кластеров компенсируется увеличением энергии упругой деформации структуры, то превращение может быть полностью заблокировано и в системе установится вынужденное равновесие вследствие баланса между двумя противоположными по знаку энергетическими термами. В соответствии с классификацией термодинамических состояний природных систем [22—24], данное равновесие является метастабильным вынужденным равновесием II типа; для него вынуждающий фактор (упомянутый энергетический баланс) вызывает компромиссное состояние с фиксированным внутренним параметром — определенным периодом модуляции. Анализ этого состояния дается ниже. Следует сразу оговориться, что сложность структуры и состава лазурита, отсутствие некоторых необходимых констант для него делают термодинамический анализ весьма приближенным. Поэтому развиваемые ниже теоретические представления являются в определенной мере модельными, хотя и относятся к реальному объекту.

#### **Теоретическое рассмотрение и численные оценки**

Упомянутый выше энергетический баланс в общем виде можно записать следующим образом:

$$\Delta E_{\text{деф}}(\eta) = \Delta E_{\text{пр}}(\eta), \quad (8)$$

где  $\Delta E_{\text{деф}}$  — приращение упругой энергии деформации структуры,  $\Delta E_{\text{пр}}$  — изменение энергии в процессе структурно-химического превращения, связанное с упорядочением либо с конденсацией кластеров, и  $\eta$  — внутренний термодинамический параметр, чувствительный к процессу упорядочения или конденсации кластеров. В качестве такого параметра выберем период модуляции кристаллической

структуры  $T = 1/n$ , т. е. величину, обратную параметру модуляции.

Разлагая выражение (8) в ряд Тейлора по степеням  $\Delta\eta$  и ограничиваясь линейными членами, получим

$$\frac{dE_{\text{деф}}}{d\eta}\Delta\eta - \frac{dE_{\text{пр}}}{d\eta}\Delta\eta = 0, \quad (9)$$

или учитывая, что приращение аргумента  $\Delta\eta$  должно быть произвольным (но достаточно малым), будем иметь:

$$\frac{dE_{\text{деф}}}{d\eta} = \frac{dE_{\text{пр}}}{d\eta}. \quad (10)$$

Физический смысл этого выражения заключается в том, что баланс энергетических термов наступает при таком значении внутреннего параметра, когда малые флуктуации  $\eta$  приводят к бесконечно малым энергетическим возмущениям в системе. Однако, в отличие от истинного равновесия, величина параметра  $\eta$  не соответствует равновесному значению, которое устанавливается при соблюдении условий механического и химического равновесия.

Принимаемая нами кристаллохимическая модель модуляции структуры кристаллов лазурита предполагает, что при частичном упорядочении кластеров (разделении по позициям  $(0, 0, 0)$  и  $(1/2, 1/2, 1/2)$  сульфатных и сульфидных кластеров) происходят синусоидальные деформации кристаллической структуры в трех измерениях. Это связано с тем, что разные по химическому составу кластеры проявляют склонность к чередованию позиций заполнения в соответствии с синусоидальным законом. Состоянию полного упорядочения кластеров соответствует доменная микроструктура, в которой соседние домены одинакового размера имеют на одних и тех же позициях разные кластеры. В общем случае период волновых деформаций не связан с параметром субъячейки и может быть не кратен ему. Напротив, размер доменов определяется параметром субъячейки и кратен ему. При распаде твердого раствора данная синусоидальная деформация или доменная микроструктура переходит в другую доменную структуру, харак-

теризующуюся чередованием гаюиновых и  $S_x$ -содалитовых доменов.

Рассмотренные особенности микроструктуры кристаллов в определенной мере можно соотнести со степенью конденсации кластеров. Слабое взаимодействие однотипных кластеров соответствует разупорядоченному состоянию или же бесконечной длине модуляций. По мере увеличения взаимодействия кластеров появляются модуляции структуры с определенной длиной волны, переходящие в доменную структуру при распаде твердого раствора. Полная же конденсация кластеров приводит к разрушению алюмосиликатного каркаса и образованию сульфатных и оксидных фаз.

Цель нашего дальнейшего теоретического анализа состоит в том, чтобы определить, при какой микроструктуре кристаллов лазурита могут проявляться вынужденные равновесия II типа. В связи с этим рассмотрим два варианта реализации вынужденного равновесия II типа в области химических и структурных превращений в лазурите: 1) баланс упругой энергии синусоидальных деформаций и энергии упорядочения кластеров; 2) баланс упругой энергии, возникающей при образовании когерентной доменной микроструктуры, и энергии конденсации кластеров. Напомним, что доменная микроструктура появляется как в результате полного упорядочения кластеров, так и при распаде твердого раствора.

Прежде чем перейти к теоретическому анализу, определим упругую энергию синусоидальных деформаций, когерентных доменов, энергию конденсации и упорядочения кластеров.

Кристаллохимическая модель трехмерной модуляции структуры предполагает синусоидальные смещения в направлении кристаллографических осей X, Y и Z (продольные модуляции) или перпендикулярные им (поперечные модуляции). В кристаллах с сингонией, имеющей ортогональные оси, они совпадают с обычной пространственной

системой координат. Поэтому компоненты вектора смещения  $\vec{u}$  определяются выражениями:

$$\begin{aligned}u_x &= A_x \sin(2\pi x/T_x) \sin(2\pi y/T_y) \sin(2\pi z/T_z), \\u_y &= A_y \sin(2\pi x/T_x) \sin(2\pi y/T_y) \sin(2\pi z/T_z), \\u_z &= A_z \sin(2\pi x/T_x) \sin(2\pi y/T_y) \sin(2\pi z/T_z),\end{aligned}\quad (11)$$

где  $A_x$ ,  $A_y$ ,  $A_z$  — амплитуда смещений;  $T_x$ ,  $T_y$  и  $T_z$  — периоды модуляции в направлении соответствующих осей. С позиций континуальной теории упругости трехмерная синусоидальная модуляция в общем случае является неустойчивой (не выполняются условия равновесия упругой среды). Поэтому любые флуктуации в такой системе должны привести к исчезновению модуляции. Однако в действительности подобные модуляции обладают определенной устойчивостью, особенно в случае веществ с “рыхлой” структурой. Дело в том, что при модуляции значительные смещения испытывают только ионы, находящиеся в полостях каркасной структуры, т. е. те ионы, которые наиболее слабо связаны с алюмосиликатным каркасом и которые имеют достаточно пространства для подобных смещений. Следовательно, данные смещения не вызывают значительных внутренних напряжений, т. е. деформация по своему характеру близка к пластическому течению, при котором условия механического равновесия выполняются автоматически. Можно поэтому говорить о двух “подрешетках” в структуре лазурита: жесткой алюмосиликатной, деформации которой невелики, и легко деформируемой подрешетке полостных ионов, характеризующейся нулевыми напряжениями. Внутреннее противоречие между кристаллографической и континуальной моделями структурной модуляции имеет под собой ту же почву, что и дискретно-континуальное описание строения твердых тел, и не может быть разрешено в пользу какого-то одного подхода. Поэтому мы будем исходить из того, что математический аппарат линейной континуальной теории упругости может использоваться при описании структурной модуляции в каркасных и слоистых минералах, когда смещения в алюмосиликатном каркасе невелики

(смещения полостных ионов не должны превышать 15 % наименьшей из длин химических связей, что согласуется с правилом Гольдшмита о 15 %-ном несоответствии радиусов ионов при изоморфизме минералов с достаточно широкой областью смесимости), а упругие константы веществ слабо зависят от качественного и количественного состава полостных или межслоевых ионов. Все эти ограничения не носят принципиального характера, но позволяют существенно упростить задачу анализа вынужденных равновесий.

Амплитуда смещений определяется химическим составом кристаллической матрицы, точнее, соотношением концентраций структурных единиц, ответственных за модуляцию структуры (в случае лазурита ими являются сульфатные и сульфидные кластеры), и принимает максимальную величину при эквимольном составе (при наличии только двух неэквивалентных структурных единиц). Преобладание какого-либо одного компонента приводит к уменьшению амплитуды смещений, а при переходе в область химической неустойчивости одного из компонентов амплитуда модуляции становится равной нулю. Конкретная зависимость  $A_x$ ,  $A_y$  и  $A_z$  от химического состава имеет, по-видимому, достаточно сложный вид, однако, если принять ту формальную зависимость, о которой говорилось выше, то самой простой функцией будет парабола, т. е.:

$$\begin{aligned} A_x &= 4C(1 - C)(a_1 - a_2), \\ A_y &= 4C(1 - C)(b_1 - b_2), \\ A_z &= 4C(1 - C)(c_1 - c_2), \end{aligned} \quad (12)$$

где  $C$  — доля одного из двух структурных элементов в кристаллической матрице;  $a_1 - a_2$ ,  $b_1 - b_2$ ,  $c_1 - c_2$  — изменение параметров элементарной ячейки при исчезновении того или иного структурного элемента. Для кубического лазурита будем иметь:

$$A_x = A_y = A_z = 4C(1 - C)(a_1 - a_2), \quad (12')$$

где  $C$  — доля сульфатных кластеров в лазурите;  $a_1$  и  $a_2$  — параметры элементарной ячейки сульфатного и сульфидного минала соответственно. Последние величины были оцене-

ны путем экстраполяции зависимости параметра элементарной ячейки лазурита от соотношения сульфидного и сульфатного миналов на "чистые" компоненты. Они составили соответственно  $a_1 = 9.12 \pm 0.02$  и  $a_2 = 8.94 \pm 0.02$  Å. Очевидно, что это максимальная оценка амплитуды модуляции структуры. Поскольку нам не известно реальное значение этой величины, имеет смысл привести здесь и оценку минимального значения. В структуре лазурита наименьшей деформации подвержены алюмосиликатные тетраэдры. Средняя величина деформации этих тетраэдров будет соответствовать минимальной оценке амплитуды модуляций. Согласно рентгеновским данным, изменение длин связей Al-O и Si-O составляют соответственно 0.024 и 0.048 Å, следовательно, средняя величина составит 0.036 Å.

Тензор деформаций определим из выражений  $e_{ij} = 1/2(\partial u_i/\partial q_j + \partial u_j/\partial q_i)$ , где  $u_i$  — компоненты вектора смещений;  $q_j$  — декартовы координаты —  $x$ ,  $y$  и  $z$ . Тогда будем иметь:

$$\begin{aligned}
 e_{xx} &= (2\pi/T_x)A_x \cos(2\pi x/T_x) \sin(2\pi y/T_y) \sin(2\pi z/T_z); \\
 e_{yy} &= (2\pi/T_y)A_y \cos(2\pi y/T_y) \sin(2\pi x/T_x) \sin(2\pi z/T_z); \\
 e_{zz} &= (2\pi/T_z)A_z \cos(2\pi z/T_z) \sin(2\pi y/T_y) \sin(2\pi x/T_x); \\
 e_{xy} &= (\pi/T_x)A_x \cos(2\pi x/T_x) \sin(2\pi y/T_y) \sin(2\pi z/T_z) + \\
 &\quad + (\pi/T_y)A_y \cos(2\pi y/T_y) \sin(2\pi x/T_x) \sin(2\pi z/T_z); \\
 e_{xz} &= (\pi/T_x)A_x \cos(2\pi x/T_x) \sin(2\pi y/T_y) \sin(2\pi z/T_z) + \\
 &\quad + (\pi/T_z)A_z \cos(2\pi z/T_z) \sin(2\pi x/T_x) \sin(2\pi y/T_y); \\
 e_{yz} &= (\pi/T_y)A_y \cos(2\pi y/T_y) \sin(2\pi x/T_x) \sin(2\pi z/T_z) + \\
 &\quad + (\pi/T_z)A_z \cos(2\pi z/T_z) \sin(2\pi x/T_x) \sin(2\pi y/T_y).
 \end{aligned} \tag{13}$$

В изотропном приближении и при выполнении закона Гука локальная упругая энергия деформации определяется выражением:

$$e(x, y, z) = G \left( \epsilon_{ij} - \frac{1}{3} \delta_{ij} \text{tr} \epsilon_{ij} \right)^2 + \frac{K}{2} \text{tr}^2 \epsilon_{ij}, \tag{14}$$

где  $G$  и  $K$  — модуль сдвига и модуль всестороннего сжатия соответственно;  $\delta_{ij}$  — символ Кронекера;  $\text{tr}\epsilon_{ij}$  — шпур тензора деформаций. Как оказалось, упругие свойства лазурита изучены слабо и в литературе отсутствуют какие-либо сведения на этот счет, поэтому в расчетах мы ориентировались на соответствующие свойства канкринита — полиморфа содалита ( $G = 26.7$  ГПа,  $K = 26.6$  ГПа [25]). Близость упругих свойств к содалиту подтверждается данными работы [26] по его сжимаемости. Плотность упругой энергии, связанной с модуляцией структуры, определяется интегрированием выражения (14) в пределах периода модуляции в направлении каждой из координат  $x$ ,  $y$  и  $z$ . Однако, учитывая симметрию поставленной задачи, интегрирование можно вести в пределах четверти периода. С учетом этого можно записать выражение:

$$E_{\text{уп}} = \frac{4^3}{T_x T_y T_z} \int_0^{T_x/4} \int_0^{T_y/4} \int_0^{T_z/4} e(x, y, z) dx dy dz. \quad (15)$$

Не останавливаясь на промежуточных выкладках, приведем конечное выражение, определяющее плотность упругой энергии при синусоидальной модуляции структуры, для случая равных во всех направлениях периодов модуляции, т. е.  $T_x = T_y = T_z = T$ :

$$E_{\text{уп}} = (292.0 G + 166.3 K) C^2 (1 - C)^2 (a_1 - a_2)^2 \frac{1}{T^2}. \quad (16)$$

Умножив выражение (16) на мольный объем лазурита ( $V_m = 219 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$ ) и подставив все известные константы, получим выражение, определяющее упругую энергию деформации:

$$E_{\text{уп}} = 8.64 \cdot 10^4 C^2 (1 - C)^2 \frac{1}{T^2} \quad (17)$$

для максимальной амплитуды модуляций и

$$E_{\text{уп}} = 3.46 \cdot 10^3 C^2 (1 - C)^2 \frac{1}{T^2} \quad (17')$$

для минимальной амплитуды модуляций.

В формулах (17), (17')  $T$  выражается в ангстремах, а упругая энергия деформации имеет размерность кДж/моль.

Далее получим выражение, определяющее энергию упругих деформаций при образовании когерентной доменной структуры. Будем считать, что доменная структура представляет собой чередующиеся плоскопараллельные пластины, отличающиеся друг от друга химическим составом и толщиной. Кроме того, нас будет интересовать случай когерентной (полукогерентной) междоменной границы, поскольку только в этом случае домены находятся в деформированном состоянии.

При образовании когерентной границы кристаллические структуры соседних доменов переходят одна в другую без нарушения сплошности вещества. При этом в плоскости междоменной границы ( $X$ ,  $Y$ ) наблюдаются смещения атомов кристаллической матрицы, которые вызывают деформацию всего домена. Такое деформированное состояние кристалла описывается тензором деформаций, ненулевые компоненты которого равны [23]:

$$\begin{aligned}\varepsilon'_{xx} &= \beta_x \xi, \\ \varepsilon'_{yy} &= \beta_y \xi\end{aligned}\quad (18)$$

для доменов первого типа и

$$\begin{aligned}\varepsilon''_{xx} &= -\beta_x(1 - \xi), \\ \varepsilon''_{yy} &= -\beta_y(1 - \xi),\end{aligned}\quad (19)$$

для доменов второго типа. Здесь  $\beta_x$  и  $\beta_y$  — линейная дилатация в направлении осей  $X$  и  $Y$  соответственно;  $\xi$  — степень превращения доменов, определяемая через толщину доменов  $h'$  и  $h''$  как

$$\xi = \frac{h''}{h' + h''}.\quad (20)$$

Используя уравнение (14), после интегрирования по объему доменов получим выражение, определяющее удель-

ную упругую энергию деформации когерентной доменной системы

$$E_{уп} = A\xi(1 - \xi), \quad (21)$$

где коэффициент  $A = (K/2)[b_x + b_y]^2 + (2G/3)[\beta_x^2 - \beta_x\beta_y + \beta_y^2]$ . Умножив выражение (21) на мольный объем системы, получим мольную упругую энергию деформации, которая будет использоваться в дальнейших расчетах.

Линейную дилатацию в плоскости (X, Y) можно определить по формулам :

$$\begin{aligned} \beta_x &= A_x/a_0, \\ \beta_y &= A_y/a_0, \end{aligned} \quad (22)$$

где  $A_x$  и  $A_y$  — амплитуды смещений атомов в плоскости (X, Y) сопряжения доменов в направлении осей X и Y (определяются выражениями (12) в случае упорядочения кластеров и имеют максимальное значение при распаде твердого раствора);  $a_0$  — параметр элементарной ячейки лазурита соответствующего состава.

Далее оценим энергию упорядочения и конденсации кластеров. Получение надежных теоретических и особенно экспериментальных данных по термодинамическим свойствам лазурита сильно затруднено по нескольким причинам. Из-за больших вариаций в химическом составе лазурита использование природных образцов приводит к ошибкам, сопоставимым с энергией упорядочения или образования кластеров. Синтез же искусственного лазурита в контролируемых физико-химических условиях требует знания диаграммы состояния лазуритовой системы, которая в настоящее время отсутствует. Поэтому будем ориентироваться на теоретические методы расчета термодинамических свойств лазурита, учитывающие структурные особенности минерала: возможность упорядочения, энергетическую неэквивалентность позиций, образование кластеров и др. Следует отметить, что хотя существует богатый выбор теоретических методов, все они имеют свои ограничения. Это связано и с внутренними постулатами теории, и с отсутствием не-

которых физико-химических характеристик минералов, необходимых для расчетов.

В настоящей работе применен подход, развиваемый в публикациях Ф. Виелларда [27—29]. Этот метод достаточно хорошо обоснован теоретически и (самое, может быть, главное) в нем используются доступные физические константы веществ. Кроме того, метод апробирован на 270 минералах, получено неплохое согласие теоретических и экспериментальных данных на классе каркасных силикатов (цеолитов), близком в структурном отношении к лазуриту. Это может служить доказательством того, что в целом данная методология верна и может быть использована для оценки термодинамических свойств сложных по составу и в структурном отношении минералов.

Следуя работе [28], будем считать, что энтальпия образования соединения  $M_1, M_2, \dots, M_{x_i}O_N$  из соответствующих оксидов определяется выражением:

$$\Delta H_{\text{comp}}^0 = -N \sum \sum X_i X_j (\Delta H_{O^{2-}} M_i(\text{comp}) - \Delta H_{O^{2-}} M_j(\text{comp})). \quad (23)$$

Здесь  $X_i$  и  $X_j$  — мольные доли компонентов  $M_{x_i}O_y$  и  $M_{x_j}O_y$  в соединении  $M_1, M_2, \dots, M_{x_i}O_N$ ;  $M_{x_i}$  — число катионов сорта  $M_x$  в  $i$ -ой кристаллографической позиции (если этот катион может занимать несколько неэквивалентных позиций);  $N$  — число атомов кислорода в формуле соединения;  $\Delta H_{O^{2-}} M_i(\text{comp})$  — параметр, характеризующий энтальпию образования химической связи  $M_{x_i}-O^{2-}$  в данном соединении. Последний параметр может быть определен как:

$$\Delta H_{O^{2-}} M_i(\text{comp}) = \Delta H_{O^{2-}} M_i(\text{ox}) + (E_i^{\text{comp}} - E_i^{\text{ox}}), \quad (24)$$

где  $E_i^{\text{comp}}$  и  $E_i^{\text{ox}}$  — энергии атомизации  $i$ -го иона в соединении и в оксиде соответственно (вычисление этих величин подробно изложено в работе [30]);  $\Delta H_{O^{2-}} M_i(\text{ox}) = 1/n(\Delta H_f^0 M O_n - \Delta H^0 M^{z+}(\text{ox}))$ ;  $\Delta H_f^0 M O_n$  и  $\Delta H^0 M^{z+}(\text{ox})$  — энтальпии образования оксида из химических элементов и катиона  $M^{z+}$  в нем. Последняя величина является свободным параметром в данной теории и определяется условием стандартизации.

Виеллард принял, что  $\Delta H^0 H^1(H_2O) = 0$ , т. е. энтальпией протона в структуре льда можно пренебречь.

В случае если катион имеет связь не только с кислородом, но и с каким-либо другим анионом, "эффективную" энтальпию химической связи катиона можно определить аналогично тому, как это было сделано для кислорода, т. е.:

$$\Delta H A^z M_i(\text{comp}) = \Delta H A^z M_i(\text{in}) + (E_i^{\text{comp}} - E_i^{\text{in}}), \quad (25)$$

где  $\Delta H A^z M_i(\text{in})$  — энтальпия образования простого соединения данного катиона и аниона (например, сульфата, сульфида, хлорида и т. д.), которая принимается в качестве первого приближения для оценки энергии связи в рассматриваемом соединении;  $E_i^{\text{comp}}$  и  $E_i^{\text{in}}$  — соответственно энергия атомизации катиона в рассматриваемом соединении и в состоянии, принятом за начальное приближение.

Применим рассмотренную выше процедуру к определению энтальпии образования лазурита разного химического состава и степени упорядочения.

В работе [31] приведены результаты рентгеноструктурного анализа лазуритов разного генезиса. Как следует из этих данных, атомы кислорода, входящие в алюмосиликатный каркас, хотя и находятся в кристаллографически эквивалентных позициях, но из-за асимметрии электронной плотности эти позиции можно разделить на две подгруппы с 50 %-ным заполнением кислородом каждой из них, т. е. считается, что в каркасе имеются две структурные позиции атомов кислорода  $O^1$  и  $O^2$ . Еще две позиции  $O^3$  и  $O^4$  могут быть заняты атомами кислорода при образовании группы  $SO_4^{2-}$ . Атомы Al и Si полностью упорядочены и занимают разные позиции. Атомы Na размещаются по трем позициям M1, M2 и M3, которые являются результатом расщепления позиции 8(e) в структуре содалита из-за несимметричного переноса заряда на анионы при образовании кластеров. Заселенность этих позиций зависит от соотношения сульфидного и сульфатного миналов в лазурите. Есть основания полагать [31], что при увеличении концентрации ионов  $SO_4^{2-}$

заселенность позиции M1 уменьшается, а позиций M2 и M3 увеличивается. Поэтому будем считать, что в полностью упорядоченном "чистом" сульфатном минале заселены только позиции M2 и M3, а в сульфидном минале — позиции M1. В неупорядоченном же лазурите распределение ионов Na и Ca по неэквивалентным позициям является равномерным. Атомы Ca располагаются в той же позиции, что и атомы Na. Сера в структуре лазурита занимает дважды вырожденную позицию 2(a). Поскольку мы условились различать сульфатную и сульфидную серу, то данная позиция при полном упорядочении кластеров распадается на две в связи с неэквивалентным (в химическом отношении) окружением, как это известно для нозеана ( $\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). Заселенность этих позиций равна концентрации сульфатных и сульфидных групп в упорядоченном лазурите. При полном разупорядочении кластеров эти две позиции становятся эквивалентными. Кроме того, будем предполагать, что коэффициент заполнения катионом определенной кристаллографической позиции (t) линейно зависит от степени упорядочения кластеров в лазурите ( $\rho$ ).

В табл. 5 приведены данные по длинам химических связей и коэффициентам заполнения кристаллографических позиций, использованные в расчетах. Вычисленные энтальпии образования лазуритов разного химического состава и степени упорядочения приведены в табл. 6. Аналитическая зависимость  $\Delta H_f^0$  от степени упорядочения кластеров достаточно хорошо описывается линейным законом. Ниже приводится формальная зависимость  $\Delta H_f^0$  от  $\rho$  для лазуритов разного химического состава:

$$\begin{aligned} & (\text{Na, Ca})_{7-8}(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{SO}_4)_{1.56}\text{S}_{0.44} - \Delta H_f^0 = \\ & = -4.114\rho - 19\,268 \text{ (кДж/моль)}, \end{aligned} \quad (26)$$

$$\begin{aligned} & (\text{Na, Ca})_{7-8}(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{SO}_4)_{1.14}\text{S}_{0.86} - \Delta H_f^0 = \\ & = -0.492\rho - 18\,737.5 \text{ (кДж/моль)}. \end{aligned} \quad (26')$$

Таблица 5

Длина химической связи ( $l$ , Å) и коэффициент заполнения ( $t$ ) соответствующей катионной позиции в лазуритах разного химического состава в зависимости от степени упорядочения кластеров ( $\rho$ )

Связь	$l$	$t$					
		$\rho = 0.0$	$\rho = 0.2$	$\rho = 0.4$	$\rho = 0.6$	$\rho = 0.8$	$\rho = 1.0$
(Na, Ca) <sub>7-8</sub> (Al <sub>6</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>24</sub> )(SO <sub>4</sub> ) <sub>1.56</sub> S <sub>0.44</sub>							
Al-O	1.725	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Si-O	1.625	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Na <sup>M1</sup> -O	2.885	0.33	0.308	0.286	0.264	0.242	0.220
Na <sup>M2</sup> -O	2.655	0.33	0.346	0.357	0.368	0.379	0.390
Na <sup>M3</sup> -O	2.755	0.33	0.346	0.357	0.368	0.379	0.390
Na <sup>M1</sup> -S	2.820	0.33	0.308	0.286	0.264	0.242	0.220
Na <sup>M2</sup> -S	3.650	0.33	0.346	0.357	0.368	0.379	0.390
Na <sup>M3</sup> -S	3.080	0.33	0.346	0.357	0.368	0.379	0.390
(Na, Ca) <sub>7-8</sub> (Al <sub>6</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>24</sub> )(SO <sub>4</sub> ) <sub>1.14</sub> S <sub>0.86</sub>							
Al-O	1.730	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Si-O	1.615	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Na <sup>M1</sup> -O	2.570	0.33	0.350	0.370	0.390	0.410	0.410
Na <sup>M2</sup> -O	2.430	0.33	0.325	0.315	0.305	0.295	0.285
Na <sup>M3</sup> -O	2.480	0.33	0.325	0.315	0.305	0.295	0.285
Na <sup>M1</sup> -S	3.070	0.33	0.350	0.370	0.390	0.410	0.430
Na <sup>M2</sup> -S	3.840	0.33	0.325	0.315	0.305	0.295	0.285
Na <sup>M3</sup> -S	2.870	0.33	0.325	0.315	0.305	0.295	0.285

Будем считать, что энергия упорядочения кластеров определяется разностью энтальпий образования полностью разупорядоченного лазурита и лазурита с определенной степенью упорядочения кластеров:  $\Delta H_{f(\rho=0)}^0 - \Delta H_{f(\rho=\text{const})}^0$ . Вкладом конфигурационной энтропии здесь можно пренебречь, поскольку реальный процесс упорядочения кластеров сопровождается превращением сульфатного и сульфидного ионов друг в друга, в зависимости от активности двуокиси серы в газовой фазе, а не путем диффузионного перераспределения атомов по позициям.

Тогда из анализа выражений (26), (26') следует, что энергия упорядочения кластеров достаточно сильно зависит от химического состава лазурита (точнее, от соотношения сульфидной и сульфатной форм серы). Величина энергии упорядочения уменьшается при приближении этого отношения к единице. Упорядочение кластеров способствует стабилизации системы (уменьшается энтальпия образования лазурита).

Антифазные домены, появляющиеся при упорядочении кластеров, энергетически неравноценны (разность энергий обозначим как  $\Delta H$ ), поскольку,

как отмечалось выше, позиции (0, 0, 0) и (1/2, 1/2, 1/2) в лазурите химически неэквивалентны. Это должно выражаться в том, что ионы Na в действительности находятся на разных расстояниях от сульфатной и сульфидной серы. Выше же (поскольку в работе [31] приведены только усредненные длины связей Na-S) мы этим эффектом пренебрегали. Оценить корректно величину  $\Delta H$  из имеющихся на сегодняшний день данных не представляется возможным. Но можно дать максимальную оценку, которая определяется как разность между энтальпией образования упорядоченного лазурита с усредненными длинами связей Na-S в каждой из позиций (M1, M2, M3) и энтальпией образования лазурита с усредненными длинами связей Na-S по всем этим позициям. Фактически данная величина отвечает изменению энтальпии упорядоченного лазурита при рас-

Таблица 6

Стандартная энтальпия  $\Delta H_f^0$  образования лазуритов  $(Na, Ca)_{7-8}(Al_6Si_6O_{24})(SO_4)_{2-x}S_x$ , имеющих различную степень упорядочения кластеров  $\rho$  (теоретический расчет по методу Виелларда)

$\rho$	$\Delta H_f^0$ , кДж/моль	
	$x=0.44$	$x=0.86$
0.0	-19 268.3	-18 737.46
0.2	-19 269.6	-18 737.55
0.4	-19 270.2	-18 737.66
0.6	-19 270.8	-18 737.77
0.8	-19 272.0	-18 737.85
1.0	-19 272.5	-18 737.95
1.0*	-19 303.2	-18 757.38

\*Принимали среднее значение длины связи Na-S по всем позициям Na.

щеплении позиции 8(e) для Na. Из табл. 6 видно, что эта величина равна 30.7 и 19.4 кДж/моль для лазуритов с химическим составом  $(\text{Na}, \text{Ca})_{7-8}(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{SO}_4)_{1.56}\text{S}_{0.44}$  и  $(\text{Na}, \text{Ca})_{7-8}(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{SO}_4)_{1.14}\text{S}_{0.86}$  соответственно. Энергию конденсации кластеров при данном структурно-химическом превращении можно определить как:

$$E_{\text{кон}} = \Delta H \cdot \xi, \quad (27)$$

Аналогичное выражение можно записать и для энергии конденсации кластеров при распаде твердого раствора с образованием микроструктуры из гаюиновых и S-содалитовых доменов. Однако в этом случае  $\Delta H$  соответствует энтальпии превращения гаюина в S-содалит. Экстраполируя  $\Delta H_f^0$  упорядоченных лазуритов промежуточного состава (см. табл. 6) на химический состав гаюина и S-содалита и вычисляя разность между ними, получим  $\Delta H = 2545.5$  кДж/моль.

Теперь перейдем к анализу условий реализации вынужденных равновесий II типа.

Из выражений (26) и (26') определим зависимость энергии упорядочения кластеров от внутреннего термодинамического параметра T (периода модуляции структуры лазурита). Напомним, что в разупорядоченном лазурите период модуляции равен бесконечности, а в случае полностью упорядоченного он принимает минимальное значение, равное размеру удвоенной элементарной ячейки, причем в этих двух ячейках сульфатная и сульфидная сера поочередно занимают позиции (0, 0, 0) или (1/2, 1/2, 1/2). Из этих граничных условий можно определить аналитическую зависимость между T и  $\rho$ , она имеет вид:  $T = T_{\text{min}}/\rho$ . Здесь  $T_{\text{min}}$  — минимальный период модуляции (равен удвоенному параметру элементарной ячейки). Тогда выражения (26) и (26') можно записать в следующем виде:

$$\begin{aligned} & (\text{Na}, \text{Ca})_{7-8}(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{SO}_4)_{1.56}\text{S}_{0.44} - E_{\text{ог}} = \\ & = 4.114T_{\text{min}}/T \text{ (кДж/моль)}, \end{aligned} \quad (28)$$

$$\begin{aligned} & (\text{Na, Ca})_{7-8}(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{SO}_4)_{1.14}\text{S}_{0.86} - E_{\text{or}} = \\ & = 0.492T_{\text{min}}/T \text{ (кДж/моль)}. \end{aligned} \quad (28')$$

Продифференцировав выражения (17), (17') и (28), (28') по  $T$  и подставив результаты в уравнение (10), получим уравнение относительно переменной  $T$ , решив которое можно определить, при каких значениях  $T$  в лазурите возможно вынужденное равновесие. В результате получаем для лазурита с составом  $(\text{Na, Ca})_{7-8}(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{SO}_4)_{1.56}\text{S}_{0.44}$

$$T(\text{Å}) = 4.2 \cdot 10^4 C^2 (1 - C)^2 / T_{\text{min}} \quad (29)$$

для максимальной амплитуды модуляций и

$$T(\text{Å}) = 1.7 \cdot 10^3 C^2 (1 - C)^2 / T_{\text{min}} \quad (29')$$

для минимальной амплитуды модуляций. Для лазурита с составом  $(\text{Na, Ca})_{7-8}(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{SO}_4)_{1.14}\text{S}_{0.86}$

$$T(\text{Å}) = 3.5 \cdot 10^5 C^2 (1 - C)^2 / T_{\text{min}} \quad (30)$$

для максимальной амплитуды модуляций и

$$T(\text{Å}) = 1.4 \cdot 10^4 C^2 (1 - C)^2 / T_{\text{min}} \quad (30')$$

для минимальной амплитуды модуляций.

Если предположить, что вся сера в лазурите кластеризована, т. е. концентрация сульфатных кластеров (параметр  $C$  в формулах (29)—(30')) совпадает с концентрацией сульфатной серы по данным химического и структурного анализа (0.78 для первого лазурита и 0.57 для второго), то равновесное значение  $T$  будет находиться в интервале  $69 - T_{\text{min}}$  (Å), что соответствует интервалу степени упорядочения 0.26—1.0 для лазурита с химическим составом  $(\text{Na, Ca})_{7-8}(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{SO}_4)_{1.56}\text{S}_{0.44}$ . Для лазурита с составом  $(\text{Na, Ca})_{7-8}(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{SO}_4)_{1.14}\text{S}_{0.86}$  аналогичные величины составляют:  $T = 1.17 \cdot 10^3 - 46.7$  Å и  $\rho = 0.015 - 0.38$ .

Из полученных данных следует, что устойчивые короткопериодные (4—6 элементарных ячеек) модуляции структуры, вероятнее всего, могут возникать в лазуритах с химическим составом, смещенным в сторону сульфатного минала.

Рассмотрим два варианта вынужденных равновесий, реализующихся при формировании доменной структуры. Здесь удобнее использовать вместо периода модуляции ( $T$ ) переменную  $\xi$ , хотя между ними существует очевидная связь:  $\xi = h''/T$ . В случае когерентного сопряжения доменов по плоскостям (110), для линейной дилатации будем иметь следующие величины:  $\beta_x = \beta_y = 0.014$  для лазурита с составом  $(\text{Na}, \text{Ca})_{7-8}(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{SO}_4)_{1.56}\text{S}_{0.44}$  и  $\beta_x = \beta_y = 0.02$  для лазурита с составом  $(\text{Na}, \text{Ca})_{7-8}(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{SO}_4)_{1.14}\text{S}_{0.86}$ . Подставляя выражения (21), (27) в (10) и дифференцируя по переменной  $\xi$ , получим:

$$7.6(1 - 2\xi) = 30.7 \quad (31)$$

для первого и

$$24.85(1 - 2\xi) = 19.4 \quad (31')$$

для второго.

Решая эти уравнения относительно  $\xi$ , можно убедиться, что для первого лазурита правдоподобного решения нет, а для второго  $\xi = 0.11$ , что соответствует минимальному периоду соразмерной модуляции  $\sim 9a_0$ . Повторив эту же процедуру для случая распада твердого раствора с образованием гаюиновых и S-содалитовых доменов, с использованием уравнения (27) с  $\Delta H$ , соответствующей превращению гаюина в S-содалит, можно убедиться, что при распаде твердого раствора реальных значений  $\xi$  тем более не получается. Следовательно, устойчивая доменная структура вполне реальна для лазурита с близким к единице отношением сульфатной и сульфидной серы и менее реальна для сульфатного лазурита. Однако учитывая, что для оценки энергии конденсации кластеров мы использовали максимальную величину, для сульфатного лазурита нельзя полностью исключить наличие устойчивой доменной структуры. Пожалуй, только при распаде твердого раствора можно утверждать, что доменная структура не является результатом реализации вынужденного равновесия.

Подводя итог теоретическому рассмотрению, отметим следующие его результаты: 1) в лазуритах различного состава может реализовываться метастабильное вынужденное равновесие II типа, для которого, в отличие от других подобных состояний, вынуждающие факторы достаточно очевидны; 2) в обогащенных  $\text{SO}_4$ -ионом лазуритах природа модуляций может быть связана с частичным упорядочением кластеров, тогда как в случае близких содержаний  $\text{SO}_4$  и  $\text{S}_x$ -ионов модуляция может обуславливаться устойчивой доменной микроструктурой; последнее способно препятствовать окислительно-восстановительным превращениям в лазурите, поскольку они вызывают переход к менее устойчивому структурному состоянию; 3) при распаде лазуритового твердого раствора на гаюиновые и  $\text{S}_x$ -содалитовые домены вынужденное равновесие не может реализоваться и такая доменная микроструктура будет термодинамически неустойчивой.

Полученные выводы отражены в табл. 7, где они сопоставляются с данными о модуляциях в природных кубических лазуритах и соотношении форм серы в них по результатам работ [3, 32, 33]. Как видно из этой таблицы, периоды модуляций природных лазуритов различного генезиса находятся в интервале 41.7—58.5 Å, что согласуется с данными моделирования метастабильного ВР II типа для случая баланса упругой энергии синусоидальных деформаций и энергии упорядочения кластеров. Более длиннопериодные модуляции могут возникать только в лазуритах, содержащих больше восстановленной серы (на уровне концентрации сульфатной серы).

Заметим, что проведенный теоретический анализ существенно ограничен точностью и объемом информации о свойствах и структурных особенностях рассматриваемых сложных фаз. Поэтому для подтверждения возможности образования прогнозируемых модуляций и доказательства их устойчивости крайне желателен синтез лазурита с различным соотношением сульфатной и сульфидной серы. Представленные в экспериментальной части работы данные

Таблица 7

Сопоставление возможных периодов модуляций ( $T, \text{\AA}$ ) при метастабильном ВР II типа с их реальными значениями в кубических лазуритах

Моделирование			Природные минералы		
Вынуждающий фактор	$SO_4/S=$ 3.55	$SO_4/S=$ 1.33	Афган- ский ( $SO_4/S=$ 1.9)	Байкаль- ский ( $SO_4/S=$ 1.6—3.7)	Памир- ский ( $SO_4/S$ =?)
Баланс упругой энергии синусоидальных деформаций и энергии упорядочения кластеров	18.1— 69 (сораз- мер. или не- сораз- мер.)	46,7— 1170 (со- размер. или не- сораз- мер.)	54.4 и 58.5 (сораз- мер. и несораз- мер.)	41.7 (несо- размер.)	51.8 и 54.4 (несо- размер. и сораз- мер.)
Баланс энергии конденсации кластеров и упругой энергии когерентной доменной микроструктуры (доменная структура - результат упорядочения кластеров)	—	> 81.6 (сораз- мер.)			
То же, но доменная структура - следствие распада твердого раствора	—	—			

**Примечание:** данные по периодам модуляции природных лазуритов — по работе [32], по соотношению форм серы — [3, 33].

позволяют предложить перспективные области термодинамических параметров для такого синтеза с учетом того, что целевой фазой должен быть именно лазурит (т. е. минерал с той или иной модуляцией кристаллической структуры), а не окрашенный в синий цвет содалит (без модуляции).

## Заключение

Выполнены эксперименты по изучению условий устойчивости Прибайкальского лазурита с несоразмерно-модулированной структурой. Выяснено, что основным фактором, определяющим фазовые превращения лазурита, является активность двуокиси серы в газовой фазе. При низких летучестях  $\text{SO}_2$  лазурит переходит в сульфидный содалит, при высоких — превращается в сложные смеси оксидных и сульфатных фаз. Исходная несоразмерно-модулированная структура устойчива при  $T \leq 600^\circ\text{C}$  в интервале  $-10^{-2} > f_{\text{SO}_2} \geq 10^{-5}$  бар. Для описания устойчивости модуляций в структуре лазурита впервые использована теория вынужденных равновесий. Анализ показал, что наблюдаемые в природных образцах периоды модуляций согласуются с данными моделирования так называемого метастабильного вынужденного равновесия II типа для случая баланса упругой энергии синусоидальных деформаций структуры и энергии упорядочения кластеров.

Авторы признательны проф. И. К. Карпову за предложение воспользоваться методом Виелларда. Работа поддерживалась Российским фондом фундаментальных исследований в рамках проектов №№ 94-05-16405, 96-05-64946.

## Список литературы

1. Hassan I., Buseck P. R. // *Can. Miner.* 1989. V. 27. № 2. P. 173—180.
2. Hassan I., Buseck P. R. // *Amer. Miner.* 1989. V. 74. № 3/4. P. 394—410.
3. Иванов В. Г., Сапожников А. Н. Лазуриты СССР. Новосибирск: Наука, 1985. 173 с.
4. Сапожников А. Н. // *Кристаллография.* 1992. Т. 37. № 4. С. 889—893.
5. Woodilla J. E., Averbach B. L. // *Acta Metallurgica.* 1968. V. 16. P. 255—263.
6. Сапожников А. Н., Медведев А. Я., Иванов В. Г. и др. // *ЗВМО.* 1994 № 2. С. 82—88.
7. Toulmin P., III, Barton P. B., Jr. // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1964. V. 28. № 5 P. 641—671.
8. Таусон В. Л., Чернышев Л. В. Экспериментальные исследования по кристаллохимии и геохимии сульфида цинка. Новосибирск: Наука, 1981. 191 с.
9. Barton P. B., Jr., Skinner B. J. // *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits.* N. Y.: John Wiley and Sons, 1979. P. 278—403.
10. O'Neill H. St. C. // *Amer. Miner.* 1987. V. 72. № 3/4. P. 280—291.
11. O'Neill H. St. C. // *Amer. Miner.* 1988. V. 73. № 5/6. P. 470—486.
12. Hemingway B. S. // *Amer. Miner.* 1990. V. 75. № 7/8. P. 781—790.

13. Гурвич Л. В., Вейц И. В., Медведев В. А и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справ. изд. в 4-х т. М.: Наука, 1978. Т. 1. Кн. 2. 328 с.
14. Андерсон Дж. М // Геохимия гидротермальных рудных месторождений. М.: Мир, 1970. С. 529—531.
15. Сапожников А. Н. // ЗВМО. 1990. Вып 1 С. 110—116.
16. Туркдоган Е. Т. Физическая химия высокотемпературных процессов. М.: Металлургия, 1985. 344 с.
17. Епельбаум М. Б., Горбатый Ю. Е., Гусьнин В. Ф., Иванов И. П. // Очерки физико-химической петрологии. М.: Наука, 1970. Т. 2. С. 269—280.
18. Chou I-Ming, Eugster H. P., Berens P., Weure J. H // Geochim. Cosmochim. Acta, 1978. V. 42. № 3. P. 281—288.
19. Prener J. S., Ward R. // J. Amer. Chem. Soc. 1950. V. 72. № 6. P. 2780—2781.
20. Klinowski J., Carr S. W., Tarling P., Barnes P. // Nature. 1987. V. 330. № 6143. P. 56—58.
21. Tarling S. E., Barnes P., Klinowski J. // Acta Cryst.(B), 1988. v. B44, pt.2, p.128—135.
22. Таусон В. Л., Акимов В. В. // Геология и геофизика. 1993. № 5. С. 103—112.
23. Таусон В. Л., Акимов В. В. // Геология и геофизика. 1994. № 12. С. 57—74.
24. Акимов В. В., Таусон В. Л. // Геохимия. 1995. № 11. С. 1570—1585.
25. Францевич И. Н., Воронов Ф. Ф., Бакута С.А. Упругие постоянные и модули упругости металлов и неметаллов. Киев: Наукова думка, 1982. 286 с.
26. Hazen R. M., Sharp Z. D. // Amer. Miner. 1988. V. 73. № 9/10. P. 1120—1122.
27. Vieillard Ph., Lamarche A. // Sci. Geol. Bull. 1989. V.42. № 2. P. 351—364.
28. Vieillard Ph. // Geochim. Cosmochim. Acta. 1994. V.58. № 19. P. 4049—4063.
29. Vieillard Ph. // Zeolites. 1995. V.15. P. 202—212.
30. Урусов В. С. Энергетическая кристаллохимия. М.: Наука, 1975. 335 с.
31. Hassan i., Peterson R. C., Grundy H. D. // Acta Cryst. C 1985. V. 41. P. 827—832.
32. Сапожников А. Н., Иванов В. И., Левицкий В. И., Пискунова Л. Ф. // ЗВМО. 1993. Вып. 1. С. 108—115.
33. Hogarth D. D., Griffin W. L. // Lithos. 1976. V. 9. № 1. P. 39—54.

# РЕДКИЕ МИНЕРАЛЫ ГРУППЫ ТИТАНОСИЛИКАТОВ ИЗ МЕТАСОМАТИТОВ МАЛОМУРУНСКОГО ЩЕЛОЧНОГО МАССИВА

Т. В. Соболева, А. А. Смирнов

Маломурунский щелочной сиенитовый массив — один из интереснейших минералогических объектов России. Его значимость определяется, прежде всего, открытием единственного в мире минерала чароита, образующего в южном экзоконтакте крупное месторождение поделочного камня. Вместе с тем, он является крупнейшим потенциальным поставщиком разнообразных коллекционных минералов [1].

В метасоматитах, связанных со становлением Маломурунского массива, установлено до 200 минералов [2], большинство из которых могут служить коллекционным сырьем. Среди такого количества минералов группа титаносиликатов занимает не последнее место.

Титаносиликаты — группа природных соединений, число которых за последнее время значительно возросло благодаря открытию целого ряда новых минералов.

В метасоматитах Маломурунского массива из группы титаносиликатов обнаружено 12 минералов: тинаксит, титанит, калиевый батисит, лоренценит, лабунцовит, фресноит, нарсарсукит, даванит, юкспорит, мозандрит, одинцовит, лампрофиллит.

Титаносиликаты формируются во вторую мезотермальную стадию регрессивного этапа метасоматоза после чароита и приурочены, в основном, к измененным вмещающим породам массива и реже — к апосиенитовым метасоматитам. Они образуют по структурно-ослабленным зонам единичные кристаллы или их агрегаты, а также полосчатые или шпироподобные выделения. Редко титаносиликаты представлены маломощными прожилками тонкозернистой структуры (тинаксит, титанит). Лоренценит и лабунцовит могут откладываться по стенкам мелких пустоток выщелачивания в виде друзовидных корочек.

Большая часть мурунских титаносиликатов или впервые открыты в этом районе (тинаксит, даванит, одинцовит) или имеют ограниченное распространение в мире (таблица). Степень изученности этой группы довольно слабая, за исключением титанита, тинаксита и калиевого батисита. Это обуславливается ограниченным количеством материала и небольшими объемами проведенных здесь систематических минералогических исследований. Однако в последнее время авторами открыты новые проявления этих минералов, что позволяет прогнозировать для большинства из них обнаружение относительно крупных объектов для получения промышленных партий коллекционного сырья. Почти все мурунские титаносиликаты имеют высокодекоративные формы выделения и обладают яркими и сочными окрасками. Они часто находятся в ассоциации с другими редкими минералами, в том числе, с чароитом и по своим декоративным свойствам и разнообразию минеральных ассоциаций являются ценным коллекционным материалом.

При определении возможности их промышленного использования коллекционные минералы были подразделены нами на три группы (таблица):

- минералы с крупными промышленными прогнозными запасами (1);
- минералы с ограниченными запасами, но в перспективе для них возможны находки новых крупных проявлений (2);
- минералы, для которых перспективы открытия новых точек проявлений не ясны (3).

К первой группе относятся тинаксит и титанит.

Вторая группа включает в себя калиевый батисит, лоренценит и лабунцовит. Для них существуют достаточно надежные предпосылки для находок новых проявлений. В том числе, авторами в последние годы выявлены значительные ореолы распространения лоренценита (участки Северный, Якутский, Подснежник), лабунцовита (участок Северный), обнаружены новые точки калиевого батисита (участок Магистральный).

Таблица

Редкие минералы группы титаносиликатов из метасоматитов Маломурунского массива

Минерал	Сингония	Формы выделения, размеры агрегатов и кристаллов	Кол-во нахождений в мире	Кол-во проявлений	Промышленная значимость
Тинаксит	тригональная	Радиально-лучистые агрегаты, призматические кристаллы от долей мм до 15 см в диаметре	2	21	1
Даванит	ромбическая	зерна псевдогексагональной формы до 0.5 см	2	1	3
Калиевый батисит	ромбическая	призматические кристаллы, веерообразные агрегаты, от долей мм до 0.5 см	4	4	2
Лоренценит		радиально-лучистые агрегаты, тонкоигельчатые индивиды, до 0.8—1 см	редкий	3	2
Одинцовит		зерна до 0.7 см, агрегаты зерен до 10 см в плоскости	1	1	3
Юкспорит		волокнистые, радиально-лучистые агрегаты сноповидного сложения, до 0.5 см	2	1	3
Лабунцовит	моноклинная	тонкопластинчатые агрегаты, до 0.2 см	редкий	1	2
Титанит		радиально-лучистые агрегаты до 1—1.5 см	рядовой	17	1
Лампрофиллит		тонкоигельчатые индивиды до 2 см	редкий	1	3
Мозандрит		призматические кристаллы до 5 см			
Нарсарсукиит	тетрагональная	радиально-лучистые агрегаты, 0.1 см	редкий	1	3
Фресноит		пластинчатые, короткопризматические кристаллы до 0.1—0.3 см	редкий	1	2
		зерна до 0.3 см и их агрегаты до 0.5 см, несовершенные кристаллы, 2	1	3	

К третьей группе относятся даванит, одинцовит, юкспорит, лампрофиллит, мозандрит, нарсарсукиит, фресноит, имеющие в породах массива по одной точке проявления.

В процессе геологоразведочных и тематических работ на месторождении чароита "Сиреневый камень" постоянно открываются новые минералы. Установленный в районе минеральный парагенезис очень близок по видовому составу парагенезису Хибинского щелочного массива нефелиновых сиенитов [3], но в количественном отношении он намного уступает ему. Поэтому в Маломурунском массиве имеются большие перспективы выявления новых минералов из группы титаносиликатов, учитывая слабую минералогическую изученность данного региона и плохую обнаженность.

### *Список литературы*

1. *Соболева Т. В., Смирнов А. А., Мамеева Е. И.* Уникальные минералы Маломурунского массива щелочных сиенитов — потенциальный источник коллекционного сырья // Труды II Межд. конф. "Реальная структура и свойства ацентричных кристаллов". Александров. 1995. С. 542—550.
2. *Копев А. А., Воробьев Е. И., Мальшинок Ю. В.* Мурунский щелочной массив — один из уникальных минералогических объектов // Тез. докл. к VII съезду ВМО. Л.: Наука. 1987. С. 219—220.
3. Минералогия Хибинского массива (минералы) М.: Наука. 1978. Т. 2. 586 с.

# ПРИРОДНЫЕ ТИПЫ ЧАРОИТИТОВ МЕСТОРОЖДЕНИЯ “СИРЕНЕВЫЙ КАМЕНЬ” И ПЕТРОГЕННЫЕ ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ИХ ЮВЕЛИРНЫХ РАЗНОВИДНОСТЕЙ

А. А. Смирнов, Т. В. Соболева, Е. В. Бухтиярова

Месторождение чароита “Сиреневый камень” находится в малонаселенном районе Восточной Сибири в бассейне р. Чара на границе юго-восточной Якутии и Иркутской области и открыто в 1976 г.

Понятие “чароит” применяется для коммерческого названия породы чароитита как ювелирно-поделочного камня и минерала чароита, составляющего основу чароититов.

Чароит до настоящего времени является единственной находкой в мире. Его уникальные декоративные свойства сначала привлекли к себе внимание лишь специалистов, но впоследствии популярность чароита росла и у потребителей этого камня. До сих пор чароит как самоцвет не известен значительной части населения в России и за рубежом, как, скажем, агаты, сердолик, аметист, с которыми человек знаком тысячелетия.

Чароитовые породы являются гидротермально-метасоматическими образованиями и генетически связаны с Маломурунским щелочным сиенитовым массивом мезозойского возраста, который залегает на контакте архейских гранито-гнейсов и платформенных отложений верхнего протерозоя и нижнего кембрия [1].

Чароититы метасоматического генезиса образуют межбуждинные тела сложной конфигурации линзо- и жиллообразной формы, с ответвлениями, пережимами и раздувами. Размеры жил по простиранию не превышают первых десятков метров при мощности от десятков см и до первых метров.

Гидротермальные чароититы имеют меньшую распространенность по сравнению с метасоматическими и в про-

мышленном отношении играют небольшую роль. Они формируют маломощные жилы и прожилки простой и сложной, ветвящейся формы во вмещающих породах практически любого состава. Их мощность не превышает первых см и реже составляет первые десятки см, протяженность — несколько метров.

По минеральному составу, структурно-текстурным показателям (рисунок) и цветовым характеристикам выделяются сотни декоративных разновидностей чароититов, число которых увеличивается по мере освоения новых объектов на месторождении [1].

В составе чароититов устанавливается до 30 породобразующих и акцессорных минералов, количество, размеры и формы выделения которых варьируют в широких пределах. Среди них выделяются минералы исходных вмещающих пород или реликтовые (ортоклаз, микроклин, кварц, эгирин-I, кальцит-I и др.), минералы, близкие по времени образования чароиту (эгирин-II, тинаксит, пектолит, рихтерит-арфведсонит, франкаменит, федорит, мизерит и др.), постчароитовые минералы (кальцит-II, кварц-II, апофиллит, стисиит, сульфиды и др.).

Структурно-текстурные особенности и основные технологические параметры (прочность, вязкость и др.) чароититов определяются, главным образом, формой и размерами выделений чароита. Последние представляют собой псевдокристаллы или агрегаты тончайших волосовидных индивидов, срастающихся тем или иным способом, причем характер этого срастания зависит от условий образования чароита.

Выделено несколько основных морфологических типов агрегатов чароита: тонкоигольчатый, чешуйчатый, волокнистый, пластинчатый, радиально-лучистый (розетковидный) и шестоватый (длиннопризматический). Размеры агрегатов чароита изменяются от сотых долей мм и до 5—10 см по длинной оси. Различные сочетания агрегатов и их размеров обуславливают появление десятков рисунков в чароититах: от скрытокристаллических, нефритоподобных, до ги-

ганто-волокнистых, радиально-лучистых (сферолитовых, метельчатых, сноповидных) и крупнопластинчатых, от однородно-массивных до параллельно-шестоватых, атакситовых, плейчатых и др.

Сопутствующие минералы чароититов значительно разнообразят и усложняют рисунок камня. За их счет появляются многочисленные текстурные элементы, главными из которых являются очковые, такситовые и др.

Окраска минерала чароита насчитывает десятки цветов — от чистых спектральных сиреневых и фиолетовых (за счет примесных ионов  $Mn^{3+}$ ), коричневых ( $Fe^{3+}$ ) до смешанных, различной насыщенности и светлоты, и многочисленные оттенки розового, малинового, коричневатого, серого. Относительно крупные агрегаты чароита без примесей темноокрашенных минералов обладают интенсивным шелковистым или перламутровым отливом, являющимся одним из высокодекоративных достоинств этого камня.

Окраска сопутствующих чароиту породообразующих минералов характеризуется также большим разнообразием и часто контрастными и гармоничными цветовыми сочетаниями, в том числе распространены следующие цветовые тона: черные, белые, медово-желтые, коричневые, голубые, зеленые, салатные и др.

Классификации чароититов начали создаваться практически сразу после начала его изучения, так как стало понятным его разнообразие. Использование чароита в качестве ювелирного и поделочного камня потребовало создания на него технических условий и выработки критериев прогнозирования, что без классификации сделать трудно. Начиная с 1981 г., разными авторами было создано около семи классификаций чароититов, в основу которых были положены структуры выделения чароита и текстурные особенности породы. Они не учитывали петрогенных особенностей чароититов, базировались на небольшом объеме фактического материала и не смогли в целом охватить все многообразие пород.

Авторы статьи, проводившие изучение минерального состава чароитовых пород в течение последних десяти лет, разработали наиболее полную и универсальную классификацию чароититов. Она построена на обширном фактическом материале и допускает возможность ее дальнейшего усовершенствования и детализации.

В основу классификационных построений положены понятия о природных (геологических) типах и разновидностях, хорошо разработанные в России при технологическом опробовании месторождений полезных ископаемых [2].

Под природными типами понимаются основные классификационные подразделения полезных ископаемых месторождений. Они выделяются в зависимости от минерального и химического составов, текстурных и структурных особенностей руд с учетом возможностей их селективного извлечения из недр, окраски, физико-механических свойств и др. Разновидностями являются подразделениями типов полезных ископаемых, связанных между собой постепенными переходами, и различающихся какими-либо характерными особенностями.

Выделение природных типов и разновидностей полезного ископаемого позволяет далее перейти к объективной оценке их технологических свойств и выделить типы и сорта руд.

Изучение минерального состава и условий образования разновидностей чароититов позволило выбрать оптимальное количество показателей для выделения природных типов, при помощи которых возможно описать все их многообразие.

В этих показателях не учитывается минеральный состав и окраска минерала чароита, поскольку эти параметры имеют гетерогенный характер, в результате чего чароититы с различными петрогенными особенностями могут иметь одинаковый минеральный состав и окраску.

В основу классификации природных типов чароититов положены следующие признаки:

- морфологические типы и размеры агрегатов чароита,
- структурно-текстурные характеристики чароититов,

- петрогенные особенности чароититов;
- четкое пространственное обособление чароититов в рудном теле, обеспечивающее селективное их извлечение из недр.

Природные разновидности чароититов являются подразделениями типов, связаны между собой постепенными переходами и различаются размерами выделений минералов, характером сростания, условиями образования.

Чароититы разделены на шесть основных природных типов: "сливной" или скрытокристаллический, волокнистый, плейчатый, паркетовидный, розетковидный, параллельно-шестоватый (табл. 1). Дополнительно выделяется очковый тип, где рисунок создается очковыми выделениями реликтовых или наложенных минералов. В пределах каждого типа выделяются несколько природных разновидностей чароититов, различающихся размерами пороодообразующих минералов или текстурными особенностями.

Эта классификация явилась основой для разработки критериев оценки качества чароититов как ювелирно-поделочного камня: содержание чароита (Ч), цвет (Ц), структурно-текстурная характеристика (С) и минеральный состав (М) и предложена "формула" оценки качества [3].

К ювелирным разновидностям чароита относятся камни с содержанием чароита не менее 90 %, насыщенными сиреневыми и фиолетовыми окрасками, хорошо проявленным шелковистым или перламутровым отливом и относительно высокими прочностными характеристиками. Последние зависят, прежде всего, от структурно-текстурных показателей чароититов и, в том числе, от размеров минеральных индивидов (чароита и сопутствующих минералов).

Чароититы в большинстве случаев обладают крайне низкими прочностными показателями, что ограничивает возможности их использования в ювелирном производстве.

В табл. 2 приводятся петрогенные особенности формирования основных ювелирных разновидностей чароититов.

Таблица 1

Классификация природных типов и разновидностей чароититов месторождения "Сиреневый камень"

Природный тип	Основные разновидности	Морфологический тип агрегатов (размеры)	Характеристика рисунка
Сливной	Массивная Полосчатая Пятнистая	Тонкоигольчатый (сотые и десятые доли мм)	Рисунок чаще отсутствует, либо создается выделениями других минералов — "солнца" эгирина и тинаксита
Волокнистый	Спутанно-волоконная Полосчато-волоконная Чешуйчато-волоконная Волокнисто-зернистая Спутанно-игльчатая	Волокнистый (от первых мм до 1—3 см)	Рисунок создается разновеликими разноориентированными волокнами или пучками волокон чароита
Плоччатый	Волнистая Гофрированная	Волокнистый (от первых мм до 1—5 см)	Рисунок образован микроскладками чароита
Паркетовидный	Мелко-лейстовая Крупно-лейстовая Гиганто-лейстовая Волокнисто-пластинчатая	Пластинчатый (от 0.2 до 10—12 см)	Красивый мозаичный рисунок за счет довольно закономерного срастания лейст (пластинок) чароита
Розетковидный	Сферолитовая Метельчато-лучистая	Радиально-лучистый (диаметр 0.5—5 см)	Оригинальный "звездчатый" рисунок
Параллельно-шестоватый	Параллельно-волоконная Сноповидная	Длиннопризматический (от 1 до 10 см)	Рисунок ориентированный, полосчатый с интенсивной игрой света
Очковый	Мелко-очковая Крупно-очковая Очково-плочатая	Волокнистый, пластинчатый, тонкоигльчатый (от первых мм до 3—4 см)	Рисунок образован овоидами микроклина, кварца, радиально-лучистыми сростками эгирина, тинаксита

Таблица 2

## Петрогенные особенности формирования основных ювелирных разновидностей чароититов

Петрогенные особенности	Природный тип (разновидность)
А. Метасоматическое замещение	
1. К/з кварца и микроклина	Паркетовидный (пластинчатая)
2. С/з эгирин-калишпатовых пород	Волокнистый (спутанно-волоконистая)
3. М/з микроклинитов	Сливной (массивная)
Б. Перекристаллизация:	
1. Волокнистых чароититов	Паркетовидный (пластинчатая и волокнисто-пластинчатая); розетковидный (метельчато-лучистая);
2. Сливных чароититов	Розетковидный (метельчато-лучистая)
В. Гидротермальное отложение	Паркетовидный (пластинчатая); волокнистый (спутанно-волоконистая); сливной (массивная); розетковидный (сферолитовая)

Ниже дается описание условий образования чароитовых пород в порядке уменьшения их ювелирной значимости.

Чароититы паркетовидного природного типа представляют собой лучшее по художественным декоративным качествам камнесамоцветное сырье. К ювелирным разновидностям этого типа относятся разновидности с размерами пластинок чароита, не превышающими 0,2—0,5 см по длинной оси, обладающие более высокой прочностью. Структурно-текстурные особенности этого типа обусловлены довольно закономерным срастанием пластинчатых агрегатов чароита. Лейсты-пластинки чароита, срастаясь под углом 30—50° друг с другом, создают своеобразную мозаичную структуру, напоминающую рисунок паркета. Паркетовидные чароититы имеют, как правило, насыщенные ярко-сиреневые, фиолетовые, розовые тона окраски, обладают отчетливо выраженным дихроизмом и шелковистым отливом чароита, что делает их высокосортным ювелирным и поделочным сырьем. Наиболее хорошо выраженная паркетовидная структура образуется при замещении чароитом кварца по

определенным структурным зонам в его кристаллической решетке, а также по межзерновым пространствам, по плоскостям спайности микроклина и трещинам. Волокна чароита вырастают в кварц по нескольким кристаллографическим направлениям (плоскостям), причем в пределах одной плоскости волокна параллельны друг другу. В пределах одного зерна кварца обычно образуется несколько закономерно срастающихся равновеликих пластинок чароита. По трещинам и интерстициям образуются неправильной формы лейсты чароита различного размера, изогнутые, с неодинаковой ориентировкой волокон в агрегатах. Размер зерен кварца и степень его трещиноватости определяют размеры лейст чароита.

Пластинчатый чароит образуется также при перекристаллизации скрытокристаллического и волокнистого чароита в структурно-ослабленных зонах: трещинах, на фазовых границах минералов и т. п. Другой способ формирования пластинчатого чароита отмечается при гидротермальном выполнении чароитом трещинных зон, в результате образуются ветвящиеся, маломощные (от первых см до 10—15 см, редко более) прожилки, гнезда, линзы паркетовидного и реже сливного чароита, преимущественно в карбонат-рихтеритовых метасоматитах. В последние годы на участке Приречный была найдена перемещенная глыба паркетовидного чароита, размер пластинчатых агрегатов в которой достигает 10—12 см в поперечнике.

Ювелирные чароититы розетковидного типа характеризуются небольшими размерами розеток (до 1 см) и являются после паркетовидного чароитита наиболее высокосортным ювелирным сырьем. Они обладают, как правило, насыщенными сиреневыми и фиолетовыми окрасками, шелковистым отливом, в том числе, типа “тигровый глаз”. Основной объем чароититов этого типа образуется при гидротермальном выполнении трещинных зон в породах различного состава. Маломощные прожилки могут формироваться при перекристаллизации рассланцованного, волокнистого и сливного чароита.

Чароититы волокнистого природного типа широко распространены на месторождении. Их отличает многообразие рисунков за счет изменчивости характера срастания и размеров агрегатов чароита. Ювелирное сырье в этом типе представлено относительно прочными спутанно-волокнистыми, игольчатыми и реже волокнисто-пластинчатыми разновидностями чароититов с длиной волокон не более 0,5 см. Спутанно-волокнистые формируются при метасоматическом замещении среднезернистых эгирин-калишпатовых фенитов или при гидротермальном выполнении трещинных зон. Волокнисто-пластинчатые — при перекристаллизации полосчато-волокнистых чароититов. Волокнистые чароититы пространственно тесно связаны с другими природными типами рядом переходных разновидностей.

Ювелирный чароит сливного природного типа значительно уступает по декоративным показателям и масштабам распространности вышеописанным разновидностям. К ним относятся камни с массивными текстурами и однородной окраской. Одним из существенных недостатков является отсутствие рисунка и оптических эффектов шелковистого отлива. Однако они обладают очень высокой прочностью, обусловленной фибробластовой нефритоподобной структурой, что позволяет использовать их при серийном промышленном изготовлении ювелирных вставок.

Сливные чароититы образуются при метасоматическом замещении мелкозернистых калишпатитов, а также слагают гидротермальные прожилки в аподоломитовых метасоматитах.

Классификация природных типов чароититов, не имеющая пока аналогов среди других научных разработок по изучению месторождения, позволила, с одной стороны, установить критерии оценки качества чароитового сырья, а с другой — создать основу для проведения прогнозных исследований. В том числе, выявленные петрогенетические условия формирования чароита дают возможность перейти к выработке поисково-оценочных критериев и выделить на

месторождении участки для постановки геологоразведочных работ на ювелирный чароит.

### **Список литературы**

1. Смирнов А. А., Соболева Т. В., Индутный В. В. Геммологические показатели качества чароита месторождения "Сиреневый камень" // Труды II межд. конф. "Реальная структура и свойства ацентричных кристаллов". Александров, 1995. С. 500—511.
2. Малообъемное технологическое опробование и картирование рудных месторождений при разведке. Методы обогащения. Инструкция № 1. М., 1984. 48 с.
3. Индутный В. В., Таран М. Н., Игнатов С. И. и др. Геммологическое изучение цветных и текстурных характеристик чароита месторождения "Сиреневый камень" // Препринт ИГФМ АН УССР. Киев., 1991. 43 с.

# МИНЕРАЛЬНО–СЫРЬЕВАЯ БАЗА КРИСТАЛЛОВ ИСЛАНДСКОГО ШПАТА И ФЛЮОРИТА РОССИИ

А. Я. Зюзин, О. Л. Журавлева, Т. Г. Быдтаева

На территории России и прилегающих стран СНГ начиная с 1930—1940-х годов и до последнего времени проводились работы по изучению и освоению месторождений пьезооптического сырья. Сводные карты составлялись, главным образом, для прогнозных целей. Данная НИР является логическим завершением исследований 1993—1995 годов, когда были составлены ресурсные карты кварцевого сырья (Шатнов Ю. А. и др., 1995). Основным документом, отражающим состояние минерально-сырьевой базы, является "Карта размещения кальцитоносных и флюоритоносных провинций (поясов) и районов (мегазон) РФ с ресурсной нагрузкой", дающая возможность оперативного контроля за развитием этой базы. Во-вторых, карта является эффективным инструментом торговых взаимоотношений в качестве своеобразной рекламы на внутреннем и внешнем рынках. В-третьих, карта обеспечивает основу для оптимизации геологоразведочных работ.

Решение поставленной проблемы облегчалось тем обстоятельством, что легенда ресурсной карты исландского шпата и флюорита России составлялась по схеме, созданной Ю. А. Шатновым при построении ресурсных карт кварцевого сырья. Это означает, что Министерство природных ресурсов РФ будет иметь комплект карт оптического сырья, составленных на единой методической основе.

Авторами проанализирован обширный геологический материал (более 330 отчетов), включающий сведения о наличии объектов, закономерностях их размещения, масштабах и количестве минерализации, запасах и прогнозных ресурсах.

## Исландский шпат

Сведения об исландском шпате содержатся в 310 фондовых отчетах и 115 публикациях. Фондовая литература включает в себя 126 поисковых, 86 поисково-разведочных, 12 геофизических, 9 обобщающих и 77 разведочно-эксплуатационных (в том числе 24 с подсчетом запасов) отчетов.

География размещения нескольких тысяч шпатоносных (кальцитоносных) объектов России довольно обширна: Тиман, Приполярный Урал, Средне-Сибирское плоскогорье, Тува, Байкало-Саянская горная область, Колымо-Анадырское междуречье [3]. В минерагеническом аспекте зафиксированы одна провинция, три района, остальная минерализация представлена в виде полей и отдельных месторождений. Последних насчитывается 32, из которых 30 относятся к трапповой формации, в том числе 16 месторождений принадлежат эффузивно-трапповому подтипу, 8 — эксплозивно-трапповому, 6 — интрузивно-трапповому. Два месторождения из 32 (Малые Углы в Иркутской области и Адырбутское в Туве) относятся к карбонатной формации, соответственно к карстово-карбонатному и собственно карбонатному подтипам.

Утвержденные запасы и прогнозные ресурсы сосредоточены исключительно на Средне-Сибирском плоскогорье, в пределах которого Е. Я. Киевленко (1970) выделена Сибирская кальцитоносная провинция, состоящая по К. К. Атабаеву (1972), из лавовой и туфовой областей. Лавовая область разделена К. К. Атабаевым на непромышленный Сыверминский и промышленный Нижнетунгусский районы, а туфовая область, составляющая по Е. Я. Киевленко, единый Ангаро-Виллюйский район, дифференцирована А. Н. Агеевым (1983) на промышленные Катангский и Виллюйский районы. Такое деление подтверждается как геофизическими данными, так и размещением формационных подтипов месторождений: в Катангском районе, за единственным исключением, развит эксплозивно-трапповый подтип, в Виллюйском — интрузивно-трапповый (за исключением Дагалдынского объекта эксплозивно-траппового подтипа).

Главной региональной закономерностью пространственного размещения промышленных месторождений исландского шпата служит их приуроченность к комбинации кольцевых (полукольцевых) и линейных структур. Этот тезис был сформулирован А. Я. Зюзиным в 1974—1976 гг. и принят в последние годы сотрудниками ГГПП “Шпат” (Н. В. Останина и др., 1993). Установленная закономерность “работает” и вне пределов Сибирской кальцитоносной провинции: в частности, на примере Иевского месторождения (Тиман), месторождений Малые Углы в Иркутской области и Адырбутского в Туве.

Порядок структур определяет минерагенический ранг кальцитоносных площадей: надпорядковая кольцевая структура [1] контролирует Сибирскую провинцию (около 750 тыс. км<sup>2</sup>), полукольцевые структуры I порядка определяют размещение двух районов — Тувинского (около 7 тыс. км<sup>2</sup>) и Оленекского (2 тыс. км<sup>2</sup>), а блоковая структура I порядка ограничивает Анжуйский район (2 тыс. км<sup>2</sup>). Все названия кальцитоносных площадей заимствованы из книги Е. Я. Киевленко [3], не потерявшей в своей основе актуальности и в настоящее время.

В отличие от кварцевой минерализации, группирующейся в приразломных зонах глубинных швов, все месторождения и большинство проявлений исландского шпата располагаются в пределах зон глубинных разломов шириной до 50—70 км и длиной 200—1000 км. Вне этих зон находятся кальцитоносные проявления Оленекского района и Приполярного Урала, на котором они сопутствуют кварценосным месторождениям Додо и Пуйва.

Из 29 месторождений Сибирской провинции 9 отработаны, 4 содержат так называемые авторские запасы, а 16 фигурируют в Государственном балансе запасов исландского шпата и оптического кальцита, в том числе одно месторождение уникальное (Столбовое), два крупных (Крутое и Бабкино), два средних (Левобережье, являющееся западным флангом месторождения Левобережное, и Дылачады), а также 12 мелких объектов.

Основной минерально-сырьевой базы кристаллов исландского шпата России служат месторождения южной части Нижнетунгусского района, содержащие 94.7% общероссийских запасов, в том числе 92.7 % категории С<sub>1</sub>, а также 60.2 % прогнозных ресурсов, в том числе 90.1 % категории Р<sub>1</sub> и 85.1 % категории Р<sub>2</sub>. В настоящее время эксплуатируются месторождения Столбовое, Крутое и Бабкинское, составляющие 49.23 % запасов исландского шпата и 64.92 % оптического кальцита страны. Выход оптического кальцита на месторождениях Столбовое и Крутое составляет соответственно 4.75 и 4.57 % (при среднем выходе 2.51 %), на Бабкинском месторождении — 1.98 (табл. 1). Низкое качество сырья на последнем обусловлено широкой сетью приповерхностных разрывов, подновляющих Нижнетунгусский глубинный разлом.

Минерально-сырьевая база кристаллов исландского шпата представлена количественно-качественной характеристикой месторождений, отраженной в табл. 1.

Приведенную сводку авторы считают главным научно-практическим итогом.

В табл. 2 отражены прогнозные ресурсы исландского шпата России, дополняющие минерально-сырьевую базу страны. Они утверждены Управлением геологии и лицензирования Роскомнедра (протокол НТС от 25.05.1994 г.).

Научная новизна результатов работы на исландский шпат состоит в принципиально другой трактовке понятия "Нижнетунгусский шпатоносный район", в отличие от всех других специалистов. Под ним признается площадь Кочечумской впадины (структуры I порядка), ограниченная зоной Нижнетунгусского глубинного разлома, который пересекает в субширотном направлении южную часть этой впадины. Новая трактовка шпатоносного района уменьшает его площадь, по сравнению с ранее установленной, почти в 4 раза. При этом все промышленные шпатоносные узлы, поля и месторождения располагаются в пределах полукольцевой отрицательной структуры (105×165 км, ширина

Таблица 1

Названия месторождений исландского шпата и оптического кальцита	Формационные подтипы	Масштабы месторождений	Запасы, %		Качество сырья, %		Последовательности освоения месторождений
			Исландский шпат	Оптический кальцит	Выход оптического кальцита	Выход высших сортов (экстра плюс I)	
1. Столбовое	I	Уникальное	10.45	21.74	4.75	44.90	I
2. Крутое	I	Крупное	7.30	15.80	4.57	43.10	II
3. Бабкинское	I	Крупное	31.48	27.38	1.98	21.70	III
4. Левобережье	I	Среднее	4.64	7.53	3.70	62.90	IV
5. Дылачалы	I	Среднее	2.19	4.54	4.73	2.60	XI
6. Поледжикит	I	Мелкое	2.35	3.77	3.67	52.53	V
7. Правобережное	I	Мелкое	5.71	3.24	1.30	45.80	VI
8. Дулисмакан	I	Мелкое	3.80	3.26	1.96	32.79	VII
9. Левобережное	I	Мелкое	6.05	3.90	1.47	29.06	VIII
10. Новое-I	I	Мелкое	2.06	0.73	0.80	22.00	XIV
11. Нильское	I	Мелкое	9.37	2.75	0.67	0.00	XV
12. Чегарэ	I	Мелкое	0.56	0.25	1.00	нет данных	XVI
13. Железная Гора	II	Мелкое	0.98	1.62	3.76	57.60	IX
14. Дагалдын	II	Мелкое	5.69	0.33	0.13	нет данных	XVII
15. Разлом	III	Мелкое	5.20	1.32	0.58	33.50	X
16. Дуихта	III	Мелкое	0.36	0.92	5.83	14.10	XII
17. Долгожданное	III	Мелкое	1.21	0.92	1.73	5.32	XIII

Примечания: 1 Средний выход оптического кальцита составляет 251 % 2 Формационные подтипы: I — эффузивно-трапповый, II — эксплозивно-трапповый, III — интрузивно-трапповый. 3 Эксплуатируются в настоящее время первые три месторождения: Столбовое, Крутое и Бабкинское, на которых трудятся 15 геологов.

Таблица 2

Шпатоносная провинция, область, район, узел, месторождение	Всего, %	в т.ч. по категориям		
		P <sub>1</sub> , %	P <sub>2</sub> , %	P <sub>3</sub> , %
<b>РОССИЯ</b>	100	21.4	26.1	52.5
В т.ч. в освоенных районах	57.4	35.8	30.0	34.2
В т.ч. в неосвоенных районах*	42.6	2.2	20.9	76.9
<b>СИБИРСКАЯ ПРОВИНЦИЯ</b>	100	21.4	26.1	52.5
<b>1. Лавовая область</b>	74.9	25.8	29.6	45.4
1.1. Нижнетунгусский р-н	70.1	27.6	31.7	40.6
1.1.1. Южная часть района	60.2	32.1	36.9	31.0
А. Нижнетунгусский узел	24.7	43.5	17.0	39.5
- Бабкинское месторождение	1.3	100	—	—
- Крутое м-ние	4.3	100	—	—
Б. Средненидымский узел	21.4	38.0	51.3	10.7
- Столбовое м-ние	6.4	100	—	—
В. Кирамкинский узел	5.0	8.1	40.5	51.4
Г. Аяктинский узел*	5.6	—	89.5	10.5
Д. Туринский узел*	1.2	—	—	100
Е. Ховоркилинский узел*	1.2	—	—	100
Ж. Делимакитский узел*	0.7	—	—	100
З. Усть-Тембенчинская площадь*	0.2	—	—	100
И. Усть-Вивинская площадь*	0.2	—	—	100
1.1.2. Северная часть района*	9.9	—	—	100
А. Ямбукан-Тембенчинская площадь*	2.7	—	—	100
Б. Кочечумская площадь*	5.2	—	—	100
В. Верхнетуруханская площадь*	0.3	—	—	100
Г. Турунский узел*	1.7	—	—	100
1.2. Сыверминский р-н*	4.9	—	—	100
<b>2. Туфовая область</b>	25.1	8.5	15.6	75.9
2.1. Вилуйский р-н*	14.4	13.0	1.5	85.5
А. Дагалдын-Разломовский узел	6.2	19.5	—	81.5
- Разлом м-ние	4.6	26.1	—	83.9
Б. Паногно-Ядулинский узел*	2.0	33.4	10.7	55.9
В. Другие узлы р-на*	6.2	—	—	100
2.2. Катангский р-н*	10.7	2.4	34.4	63.2
А. Куктулинский узел*	0.7	36.0	—	64.0
Б. Верхнечуньский узел*	1.1	—	—	100
В. Другие узлы р-на*	8.9	—	—	100

45—65 км), сложенной преимущественно эффузивными траппами нижненидымской подсвиты нижнего триаса.

Учитывая тяжелую экономическую ситуацию в России, неосвоенность большинства шпатоносных узлов, неравномерность размещения минерализации, крайне низкий спрос на исландскошпатовое сырье, рекомендуется сконцентрировать работы на месторождениях Столбовое, Крутое и Бабкино. При этом прогнозные ресурсы лавовой области Сибирской провинции следует уменьшить (в новом балансе) на 33.8 %, а туфовой области (25.1 %) — исключить совсем.

### **Флюорит**

Сведения о флюорите авторы получили из 24 источников, имеющих в геолфонде и I отделе ВНИИСИМС. Обобщающей и базовой из них служит НИР, выполненная Е. Д. Калита и др. в 1964 г. (ВНИИСИМС). При этом исполнители опирались на фактические материалы не только научно-производственных отчетов, но и на публикации Л. С. Пузанова, А. В. Коплуса [6, 4], Е. В. Настасиенко и М. М. Сомова [5].

Итогом явилась ресурсная карта (рисунок), на которой прогнозные ресурсы (в авторском, в основном, исполнении) подсчитывались по формуле Н. А. Быховера [7].

Поскольку минерагеническое районирование флюоритоносных площадей в масштабах России не проводилось, было осуществлено их оконтуривание на региональном уровне на основе разработанной совместно с Е. П. Мельниковым таксономии [2], т. е. выделены провинции (поясы) и районы (мегазоны), в зависимости от формы проявления минерализации и магнитных аномалий в плане. Так, провинции и регионы оконтуривались при наличии грубо изометричной, кольцевой или блоковой формы минерализации и магнитных аномалий, при соотношении ширины к длине менее чем 1:3, а поясы и мегазоны — на основе линейной формы, при соотношении ширины к длине более чем 1:3.

Руководящую роль играли участки концентрации месторождений и проявлений флюорита, а конкретная форма определялась на базе интерпретации карт магнитного поля

России масштабов 1:2 500 000 и 1:5 000 000 (при частичном использовании карт гравитационного поля тех же масштабов) путем выделения надпорядковых и I порядка геофизических аномалий 4-х типов: линейных, кольцевых, изометричных и блоковых.

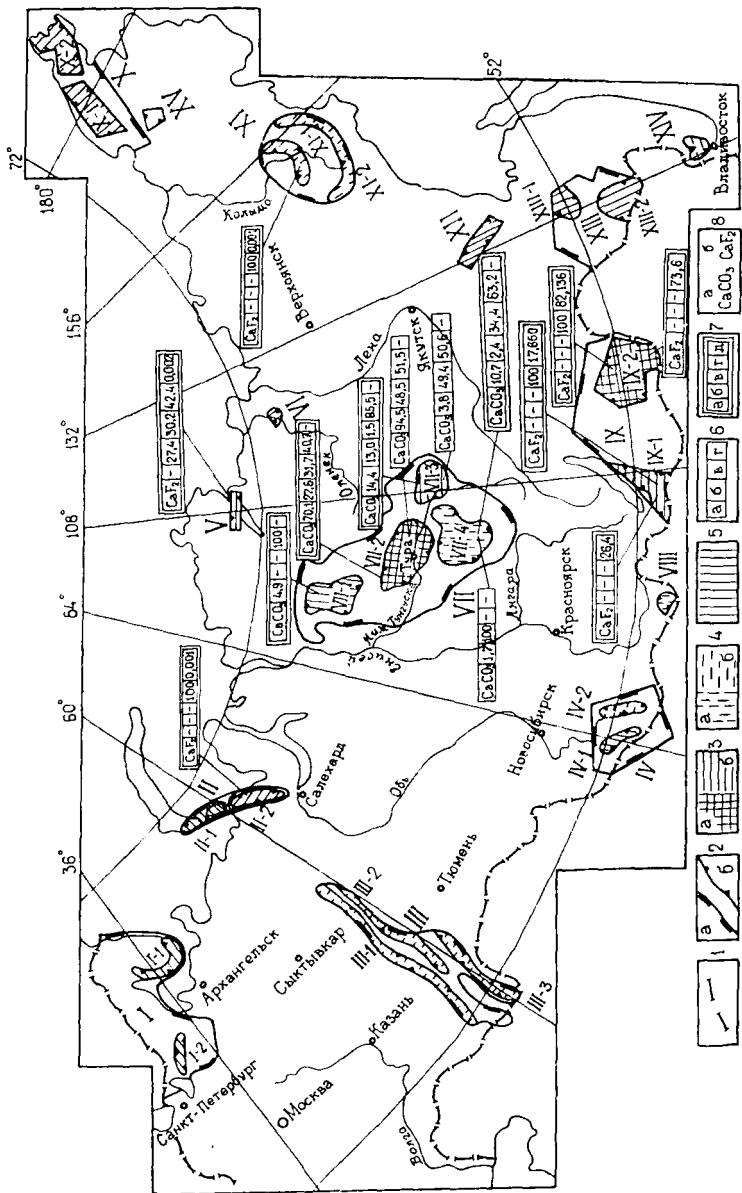
На территории России флюорит развит более широко, чем исландский шпат. На ресурсной карте надпорядковыми геотектоническими структурами контролируются Карело-Кольская, Алтайская, Забайкальская, Колымская и Буринская провинции, а также Новоземельско-Пайхойский, Уральский и Чукотский поясы. Карело-Кольская и Колымская провинции ограничиваются неполно выраженными кольцевыми структурами. Алтайская и Забайкальская — геотектоническими блоками.

Структурами I порядка определяется размещение Таймырской и Гонамо-Учурской мегазон, а также Усури-Ханкайского района.

Известно более 10 тысяч проявлений флюорита и 69 месторождений. 29 % последних относятся к гранитоидной формации, 61 % — к карбонатной и 10 % — к вулканогенной. Вопрос формационной принадлежности дискуссионен, но авторы применили принцип единообразия (аналогично исландскошпатовому сырью).

Вне зависимости от формы надпорядковых тектонических структур внутри них широко развиты кольцевые (полукольцевые) структуры I—II порядков, приуроченные к краевым (приконтактовым) зонам гранитоидных массивов и контролирующие в сочетании с глубинными разломами соответственно районы и узлы.

Из 69 месторождений лишь (по имеющимся в распоряжении авторов материалам) 27 содержит шихтовое — плавленное сырье. При этом месторождения гранитоидной формации располагаются в глубинных зонах линейных и полукольцевых разломов, а объекты карбонатной формации, как правило, в приразломных участках полукольцевых разломов. Крупные месторождения флюорита для плавки связа-



**Рис.** Карта размещения кальцитоносных и флюоритоносных провинций (поясов) и районов (мегазон) РФ с ресурсной нагрузкой

1 — граница РФ; 2 — контуры: а) провинций (поясов) и их №№, б) районов (мегазон) и их №№ (I—Карело-Кольская флюоритоносная провинция, I-1 — Кольская и I-2 — Ладожская мегазоны; II — Новоземельско-Пайхойский флюоритоносный пояс, II-1 — Новоземельская и II-2 — Вайгач-Пайхойская мегазоны; III — Уральский флюоритоносный пояс, III-1 — Приполярно-Центральноуральская, III-2 — Восточно-Уральская и III-3 — Приуральская мегазоны; IV — Алтайская флюоритоносная провинция, IV-1 — Калачинско-Баратальская и IV-2 — Сарасинско-Куротинская мегазоны; V — Катангская (Таймырская) мегазона; VI — Оленекский кальцитоносный район; VII — Сибирская кальцитоносная провинция, VII-1 — Сыверминский, VII-2 — Нижнетунгусский, VII-3 — Вилюйский и VII-4 — Катангский районы; VIII — Тувинский кальцитоносный район; IX — Забайкальская флюоритоносная провинция, IX-1 — Западный и IX-2 — Восточный районы; X — Чукотский флюоритоносный пояс, X-1 — Западный и X-2 — Восточный районы; XI — Кольмская флюоритоносная провинция, XI-1 — Кольмская и XI-2 — Аян-Балагачанская мегазоны; XII — Гонимно-Учурская флюоритоносная мегазона; XIII — Бурейнская флюоритоносная провинция, XIII-1 — Верхнебурейнский и XIII-2 — Нижнебурейнский районы; XIV — Уссуринско-Ханкайский флюоритоносный район; XV — Амурский кальцитоносный район); 3 — районы (мегазоны): а) высокоперспективные, б) перспективные, 4 — районы (мегазоны): а) условно перспективные, б) неопределенно перспективные; 5 — бесперспективные районы (мегазоны), 6 — запасы: а) % от общероссийского баланса, б) в том числе категории С1, в) в том числе категории С2, г) авторские; 7 — прогнозные ресурсы: а) % от общероссийского баланса, б) в том числе категории Р1, в) в том числе категории Р2, г) в том числе категории Р3, д) авторские; 8 — виды сырья: а) оптический кальцит, б) флюорит для плавки.

ны с узлами пересечения двух глубинных разломов преимущественно диагональных направлений.

Главный флюоритоносный регион — Забайкалье. Однако крупные рудники (Усуглинский, Солонечный), работающие на металлургическую и химическую отрасли, не заинтересованы в малых поставках флюорита для оптики (Г. Д. Аеров и др., 1977), потребности которой даже в лучшие годы не превышали 20—25 тонн в год (А. К. Савельев, Ю. В. Соколова, 1978).

В последнее десятилетие на Севере разведывались Амдерминское и Белогорское мелкие месторождения. Первое из них находится в известняках в северо-западной части Югорского полуострова, близ устья реки Амдермы. Кальцит-кварц-флюоритовый минеральный тип с попутными компонентами — сульфидами. Содержание флюорита в кристаллосырье колеблется от 21 до 61,8 %. Белогорское месторождение располагается в известняках и доломитах в юго-восточной части Таймырского полуострова, на южном берегу озера Белого. Объект отличается уникальной химической чистотой и самым высоким средним содержанием флюорита в России (80,75 %). В его трех телах были находки оптического флюорита. Отмечены кальцит-флюоритовый и собственно флюоритовый типы с присутствием редкоземельных элементов.

Запасы флюорита для плавки Государственным балансом не учитываются. Потребности промышленности невелики и составляют первые десятки тонн. Следует согласиться с В. Л. Черепановым (1956), что содержание флюорита для плавки определяется общим содержанием флюорита в руде. Наиболее крупные флюоритоносные объекты для плавки находятся в Забайкальской провинции, включающей в себя 24 месторождения, в том числе 21 — с подсчетом “авторских” запасов. Провинция состоит из двух районов — Западно-Забайкальского и Восточно-Забайкальского. Последний является главным.

Основой минерально-сырьевой базы кристаллов флюорита для плавки служат 5 крупных месторождений Забай-

Таблица 3

Названия месторождений	Формационные типы	Минеральные типы	Масштабы месторождений	Запасы кристаллосырья, в %	Содержание флюорита, %	Запасы флюорита, %	Ранги
Усуглинское	I	Кварц-флюоритовый	Крупное	15.1	64.56	18.9	I
Степное	II	Кварц-кальцит-флюоритовый	Крупное	17.5	39.00	13.1	III
Солонечное	I	Кварц-флюоритовый	Крупное	10.9	50.23	10.5	IV
Бурун-Ульское	I	Кварц-флюоритовый	Крупное	16.8	55.50	17.2	II
Дарьинское	II	Кварц-кальцит-флюоритовый	Крупное	11.2	48.06	10.3	V
Третьяковское	I	Кварц-флюоритовый	Среднее	3.4	52.50	3.4	X
Гарсонуйское	II	Кварц-кальцит-флюоритовый	Среднее	3.6	44.23	3.1	XI
Улунтуйское	I	Кварц-флюоритовый	Среднее	5.7	70.50	7.7	VI
Абагатуйское	III	Кварц-флюоритовый	Среднее	2.3	70.00	2.4	VIII
Одолуйское	I	Кварц-флюоритовый	Среднее	1.7	65.00	2.2	IX

Таблица 3 (продолжение)

Названия месторождений	Формацион. типы	Минеральные типы	Масштабы месторождений	Запасы кристаллосырья, в %	Содержание флюорита, %	Запасы флюорита, %	Ранги
Хурайское	I	Кварц-флюоритовый	Среднее	2.4	42.72	1.8	XIII
Урто-Гуинское	I	Кварц-флюоритовый	Среднее	2.2	46.26	1.9	XII
Видное	II	Кварц-флюоритовый	Среднее	1.7	41.90	1.3	XIV
Монгойское	I	Кварц-флюоритовый	Мелкое	0.5	46.10	0.4	XX
Тургинское	I-II	Кварц-флюоритовый	Мелкое	1.5	80.00	2.3	VII
Титовское	I	Кварц-флюоритовый	Мелкое	1.1	35.50	0.7	XXI
Стрельцовское	I	Кварц-флюоритовый	Мелкое	1.1	62.64	1.3	XV
Жетковское	I	Кварц-флюоритовый	Мелкое	0.6	51.20	0.7	XVII
Урулюнгуевское	i	Кварц-флюоритовый	Мелкое	0.4	71.50	0.5	XVI
Чирское	I	Кварц-флюоритовый	Мелкое	0.2	60.00	0.2	XVIII

Таблица 3 (продолжение)

Названия месторождений	Формационные типы	Минеральные типы	Масштабы месторождений	Запасы кристаллосырья, в %	Содержание флюорита, %	Запасы флюорита, %	Ранги
Вост.-Урулун-гуевское	I	Кварц-флюоритовый	Мелкое	0.1	58.92	0.1	XIX
Амдерминское	II	Сульфидно-флюоритовый	Мелкое	0.01	29.11	0.004	XXIV
Б. Каньон	I	Кальцит-кварц-флюоритовый	Мелкое	0.003	50.00	0.002	XXIII
Белогорское	II	Флюоритовый	Мелкое	0.001	80.75	0.001	XXII

**Примечания:**

- 1 Средний выход флюорита из кристаллосырья составляет 54.76 %.
2. Формационные типы I — гранитоидный, II — карбонатный, III — эффузивно-вулканический.
- 3 В настоящее время эксплуатируются следующие месторождения: Солонечное, Усутлинское, Абагатуйское, Амдерминское, Белогорское.

калья, вмещающих 71.9 % кристаллосырья и 70.3 % флюорита России для плавки. Содержание флюорита в кристаллосырье пяти крупных месторождений близко к среднестатистическому 52.33 %, составляя на самом крупном Усуглинском месторождении 64.56 %. Преобладающим минеральным типом является кварц-флюоритовый с попутным компонентом — баритом.

Количественно-качественная характеристика минерально-сырьевой базы флюорита для плавки представлена в табл. 3.

В табл. 4 приведены прогнозные ресурсы флюорита России, дополняющие минерально-сырьевую базу страны (на уровне районов и мегазон). Несмотря на предварительный характер, она дает представление о неравномерности размещения минерально-сырьевой базы флюорита на территории РФ.

**Таблица 4**

Минерагенические объекты	Всего, %	в т. ч. по категориям		
		P <sub>1</sub> , %	P <sub>2</sub> , %	P <sub>3</sub> , %
1. Восточно-Забайкальский район	82.13619	—	—	100
2. Западно-Забайкальский район	17.85978	—	—	100
3. Вайгач-Пайхойская мегазона	0.00123	—	—	100
4. Таймырская мегазона	0.00197	27.41	30.21	42.38
5. Колымская мегазона	0.00083	—	—	100

**Примечание:** Прогнозные ресурсы категорий P<sub>1</sub> и P<sub>2</sub> в большинстве случаев не приводятся из-за отсутствия в распоряжении авторов фактических данных.

### **Выводы**

1. Впервые составлена карта размещения кальцитонных и флюоритонных провинций (поясов) и районов (мегазон) с элементами ресурсной нагрузки, завершающая цикл подобных исследований в области оптического сырья.

2. Впервые сделаны сводки по месторождениям исландского шпата и флюорита, отражающие количественно-качественную характеристику этих полезных ископаемых применительно к оптико-механической промышленности.

3. Размещение минерально-сырьевой базы оптического сырья крайне неравномерное. Бесспорными лидерами являются Сибирская кальцитоносная и Забайкальская флюоритоносная провинции, содержащие соответственно 100 и около 100 % запасов и прогнозных ресурсов оптики. В их пределах выделяются Нижнетунгусский шпатоносный и Восточно-Забайкальский флюоритоносный районы, имеющие соответственно 95 и 74 % от общероссийских запасов, а также 60 и 82 % прогнозных ресурсов РФ.

4. К перспективным отнесены Вилюйский шпатоносный и Западно-Забайкальский флюоритоносный районы, а также Вайгач-Пайхойская и Таймырская флюоритоносные мегазоны, в которых зафиксированы единичные высококачественные объекты.

### *Список литературы*

1. Зюзин А. Я. Геологическая интерпретация магнитных и гравитационных аномалий трапповой формации Сибирской платформы // Тезисы докл. IV Всес. школы-семинара "Теория и практика геологической интерпретации гравитационных и магнитных аномалий". Алма-Ата: ПГО "Кагеофизика", 1964. Т. 2. С. 18—19.
2. Зюзин А. Я., Мельников Е. П. Таксономия кварцевосных объектов // Отечественная геология. 1995. № 7. С. 65—68.
3. Киевленко Е. Я. Геология и оценка месторождений исландского шпата. М.: Недра, 1974. 160 с.
4. Колпс А. В. Совершенствование основ крупномасштабного прогнозирования эпитеpmальных месторождений флюорита. М.: АОЗТ "Геоинформмарк", 1994. 650 с.
5. Настасиенко Е. В., Сомов М. М. Урал — новая перспективная плавиновошпатовая провинция России // Разведка и охрана недр. 1993. № 18. С. 29—31.
6. Оценка месторождений при поисках и разведках. Плавиковый шпат / Под ред. Л. С. Пузанова. М.: Недра, 1972. 240 с.
7. Методическое руководство по оценке прогнозных ресурсов твердых полезных ископаемых. Вып. II. Оценка прогнозных ресурсов при региональном геологическом изучении территории СССР. // Под ред. В. М. Волкова. М.—Л.: Мингео СССР, ВСЕГЕИ, 1986. 97 с.

# АНАЛИЗ МИНЕРАЛЬНО-СЫРЬЕВОЙ БАЗЫ ЦВЕТНЫХ КАМНЕЙ РОССИИ (ГРУППА КРЕМНЕЗЕМА)

И. В. Коваленко, Т. Г. Костелова, Л. Н. Шуляева

Россия богата разнообразными самоцветами. В данной работе рассматриваются минерально-сырьевые ресурсы следующих цветных камней группы кремнезема: аметист, благородный опал, агат, сердолик и халцедон. В основу статьи положены результаты работ авторов по составлению "Ресурсной карты цветных камней России (ультрамафиты и группа кремнезема)" масштаба 1:5 000 000, базировавшихся на данных о 292 объектах цветных камней группы кремнезема по состоянию на 01.01.95 г. Оценка минеральных ресурсов, включающих запасы и прогнозные ресурсы, проводилась с использованием известных классификационных схем [1], действующих в России. В дополнение нами использовались потенциальные (авторские) ресурсы, не учтенные действующими балансами, а отраженные в отчетах геологических подразделений ГТЭК "Кварцсамоцветы".

Цветные камни группы кремнезема широко распространены на территории России и связаны с разнообразными формациями [2], проявляющимися в различных эндогенных режимах (табл. 1). Так, как видно из таблицы, рудовмещающими комплексами для благородного опала, агата, сердолика и халцедона, главным образом, служат эффузивы различного состава. Месторождения халцедона, кроме того, генетически связаны с образованиями дунит-перидотитовой и терригенно-карбонатной формаций. Практически значимые скопления аметиста концентрируются в породах гранитоидной формации, эффузивах кислого состава, траппах и метаморфитах. Пространственное размещение и количественные соотношения объектов различных видов цветных камней по камнесамоцветным провинциям [3] иллюстрируются табл. 2. Из нее видно, что распространенность объектов цветных камней группы кремнезема по территории России

Таблица 1

Рудовмещающие формации месторождений (м) и проявлений (п) цветных камней

Формации рудовмещающие	Цветные камни				
	Аметист	Опал	Агат	Сердолик	Халцедон
<b>Интрузивные</b>					
Дунит-перидотитовая					м
Гранитоидная	м п		п		
<b>Эффузивные</b>					
Основного и среднего состава		м п	м п	м п	п
Кислого состава	м п	п	п	п	п
Нерасчлененные по составу		п	п	м п	м п
Трапшовая	м п		м п	м	
<b>Метаморфические</b>					
Амфиболитовая фация	м				
<b>Осадочные</b>					
Терригенно-карбонатная					м

Таблица 2

Размещение месторождений (м) и проявлений (п) цветных камней и их количественные соотношения на территории России

Камнесамоцветные провинции	Цветные камни									
	Аметист		Опал		Агат		Сердолик		Халцедон	
	м	п	м	п	м	п	м	п	м	п
Карело-Кольская	5	8								
Тиманская					4	2				
Уральская	2	5			2	8				1
Кавказская									2	1
Восточно-Сибирская	3	10				8		4		5
Южно-Сибирская		3				6	1		1	10
Дальневосточная		6	1	1	4	22	2	10		15
Северо-Восточная	1	8		6	1	67	3	18		36
	11	40	1	7	11	113	6	32	3	68

Таблица 3

Технико-экономическая характеристика месторождений  
цветных камней группы кремнезема

Цветные камни	Месторождения и степень их освоённости		
	Эксплуатируемые и подготовленные к освоению	Разве- дываемые	Законсер- вированные
Аметист			11
Опал благородный		1	
Агат	1	2	8
Сердолик	1	1	4
Халцедон			3

Таблица 4

Распределение объектов цветных камней по уровню  
обоснованности их ресурсов

Цветные камни	Проявления и степень обоснованности их ресурсов						
	C <sub>2</sub>	P <sub>1</sub>	P <sub>2</sub>	P <sub>3</sub>	P	Не оценено ресурсами	Общее количество проявлений
Аметист	2	1	1		6	30	40
Опал благородный					1	6	7
Агат	4	4	4	1	15	85	113
Сердолик					4	28	32
Халцедон			2		9	57	68

крайне неравномерна. Наибольшая насыщенность ими и видовое разнообразие самоцветов наблюдаются в Дальневосточной (61) и Северо-Восточной (140) провинциях. Соответственно роль отдельных регионов в балансе минерально-сырьевой базы страны существенно различается. В целом из 292 объектов только 32 являются месторождениями, из них на аметист приходится 13 объектов, опал — 1, агат — 11, сердолик — 6 и халцедон — 3 месторождения. Степень освоённости вышеперечисленных объектов иллюстрируется табл. 3. Из 260 проявлений цветных камней 54 охарактеризованы прогнозными ресурсами и частично — запасами категории C<sub>2</sub> (табл. 4). Следует отметить, что большая часть

из проанализированных проявлений характеризуется довольно слабой степенью изученности.

Далее перейдем к рассмотрению ресурсов отдельных видов самоцветов и их минерально-сырьевого потенциала в камнесамоцветных провинциях страны.

**Аметист.** Балансовыми запасами и ресурсами аметиста располагают Уральская, Восточно-Сибирская, Дальневосточная и Северо-Восточная провинции. При этом ресурсы кристаллосырья Уральской провинции от общего объема ресурсов России составляют — 72.7 %, а сортового — 5.83 %. Следующей по объему ресурсов является Восточно-Сибирская провинция — 23.4 %, но характеризуется низким содержанием сортового сырья 0.05 %, в то время как Северо-Восточная — при количестве кристаллосырья 3.23 %, от общего объема ресурсов сортового содержит 0.06 %. Все шесть месторождений в настоящее время законсервированы.

Наиболее крупными ресурсами **аметистовых щеток**, включая и сортовое сырье, обладает Карело-Кольская провинция, суммарные ресурсы которой составляют более 89 %, и порядка 10 % ресурсов падает на Восточно-Сибирскую провинцию. Все месторождения в данное время законсервированы.

Таким образом, из изложенного выше материала следует, что в настоящее время наиболее эффективными для промышленного освоения с учетом экономического развития аметистоносных площадей и их доступности следует считать аметистовые месторождения Хасаваркинского узла и Мурзинского района Урала, а также месторождения аметистовых щеток Карело-Кольской провинции. Перспективы расширения минерально-сырьевой базы страны связаны с Восточно-Сибирской и Дальневосточной провинциями за счет вовлечения в освоение перспективных объектов и площадей.

**Опал благородный.** Единственное месторождение (Радужное) благородного опала с предварительно оцененными запасами (3375.5 кг сырца и 238.4 кг сортового сырья) нахо-

дится в Дальневосточной провинции. Перспективы наращивания ресурсов этого редкого и ценного камня связаны с Дальневосточной и Северо-Восточной провинциями, где имеются единичные проявления благородного опала с прогнозными ресурсами сортового сырья в 400 000 карат (проявление Меловое, Куульский район) и геологические предпосылки для открытия новых объектов.

**Агат.** Россия богата месторождениями и проявлениями агатов. Из 292 объектов рассматриваемых цветных камней 124 объекта приходится на агаты, причем 94 из них расположены в Дальневосточной и Северо-Восточной провинциях, остальные находятся в Тиманской, Уральской и Восточно-Сибирской провинциях. Из 11 месторождений агата только Монеронское (Дальний Восток) разрабатывается, остальные — законсервированы.

Ресурсы агата значительны, их количественные отношения по провинциям выглядят следующим образом. Наибольшие ресурсы этого камня сосредоточены в Тиманской провинции и составляют 94 % от общего объема ресурсов России с содержанием сортового сырья 0.1 %. Следующая по значимости Уральская провинция обладает 3 % ресурсов, но с содержанием сортового сырья 0.5 %. Запасы сортового сырья Дальневосточной и Северо-Восточной ~ в 2 раза превышают запасы Тиманских агатов.

Таким образом, из вышеизложенного следует, что первоочередными являются агатовые объекты Урала (Мурзинский район) и Дальнего Востока, благодаря значительным запасам ювелирно-поделочного сырья, а также по причине высокой степени освоенности первых и легкой доступности вторых. Перспективы расширения минерально-сырьевой базы агата связаны с вовлечением в производство Тиманской и Северо-Восточной провинций.

**Сердолик.** Все известные месторождения и проявления этого самоцвета находятся за Уралом. Эксплуатируемые (месторождения Бурундинской группы) и разведываемое (месторождение Мустах) месторождения расположены соответственно в Дальневосточной и Северо-Восточной провинци-

ях; четыре из шести месторождений, включая известное Тулдунское (Южно-Сибирская провинция), законсервированы. Самой крупной по ресурсам является Восточно-Сибирская провинция, на которой сосредоточено 86 % ресурсов страны. Наибольшие запасы сортового сырья связаны с месторождениями Бурундинской группы, относящимися к объектам высокой степени освоенности и расположенными в легкодоступном и экономически развитом районе Дальнего Востока. Месторождения сердолика Северо-Восточной провинции относятся по выходу сортового сырья к разряду более мелких объектов и, ввиду нахождения их в слабо освоенных и труднодоступных районах Северо-Востока, могут представлять интерес для старательской добычи.

**Халцедон.** Запасы халцедона имеются в Кавказской и Южно-Сибирской провинциях. Запасы сырца Тулдунского месторождения (Южная Сибирь) в 8 раз превышают запасы Дзегуты I (Кавказ), но основные количества ювелирно-поделочного мамня все же связаны с кавказскими объектами, поэтому Кавказская провинция относится к первоочередной для промышленного освоения объектов этого камня.

В качестве потенциально перспективных объектов следует рассматривать халцедононосные площади Дальневосточной и Северо-Восточной провинций, прогнозные ресурсы которых составляют 94 % от всех ресурсов, а сортовое сырье — 0.15 %, в то время как на Кавказе его только 0.12 %.

Завершая сравнительный обзор минеральных ресурсов цветных камней группы кремнезема России, можно отметить следующее:

- Такие камнесамоцветные провинции как Карело-Кольская, Тиманская и Кавказская имеют явно выраженную специализацию и перспективы на определенный цветной камень и их можно соответственно считать аметистоносной, агатоносной и халцедононосной; Дальневосточная и Северо-Восточная провинции характеризуются высоким разнообразием самоцветов, с ними связаны перспективы развития и рас-

ширения минерально-сырьевой базы, главным образом, благородного опала, сердолика и халцедона.

- Основные запасы аметиста локализованы в Уральской, Восточно-Сибирской и Северо-Восточной провинциях, а прогнозные ресурсы — в Уральском, Восточно-Сибирском и Дальневосточном регионах. Промышленно значимые объекты агата сосредоточены на Урале и Тимане, перспективы расширения сырьевой базы связаны с Тиманской, Восточно-Сибирской и в меньшей степени — с Дальневосточной и Северо-Восточной провинциями.

### ***Список литературы***

1. Орлов В. П. Геологическое прогнозирование. М.: Недра, 1991. 164 с.
2. Киевленко Е. Я., Сенкевич Н. П. Геология месторождений поделочных камней. М.: Недра, 1976. 279 с.
3. Коваленко И. В., Киселева Р. А., Костелова Т. Г., Шуляева Д. П. Минерально-сырьевые ресурсы цветных камней ультрамафитов России // Труды ВНИИСИМС. 1997. Т. 14. С. 512—520.

## СОДЕРЖАНИЕ

---

---

Упругие и акустические свойства ионных кристаллов при всестороннем сжатии. <i>А. А. Гурченко, В. Л. Ульянов, А. И. Медовой</i> .....	3
Акустические и упругие свойства азот- и кислородсодержащих кристаллических диэлектриков с комплексными ионами. <i>В. Л. Ульянов, В. Н. Беломестных</i> .....	22
Размытие фазового перехода в сегнетоэлектриках смешанного типа распадом молекулярного поля. <i>А. А. Можеев, Ан. А. Можеев</i> .....	35
Оценка пределов вхождения золота в кристаллы минералов. <i>В. Л. Таусон, А. Г. Миронов, Н. Г. Бугаева, Т. М. Пастушкова</i> .....	73
Динамика ионной объемно-зарядовой деполяризации слоев $\text{SiO}_2$ на поверхности кремния. <i>Е. И. Гольдман, А. Г. Ждан, А. И. Медовой, Г. В. Чучева</i> .....	88
О физических свойствах кристаллов берлинита. <i>Б. Н. Колодиев, В. И. Лютин, А. И. Мотчаный, П. П. Шванский</i> .....	102
Исследования кристаллов цинкита, легированных примесями. <i>В. М. Дубовская, Е. В. Кортюнова, В. И. Лютин</i> .....	113

О люминесценции тербия в монокристаллах редкоземельных танталатов. <i>И. С. Быков, А. Б. Дубовский, Л. И. Казакова</i> .....	116
Электрофизические свойства легированных монокристаллов алмаза. <i>В. А. Лаптев, А. В. Помчалов, С. А. Мартынов, Ю. Н. Пальянов, Ю. М. Борздов, А. Ф. Хохряков</i> .....	119
Расчет энергии двойника кристаллов висмута. <i>С. В. Ланкин, Ю. Т. Левицкий, А. И. Медовой</i> .....	132
Тепловое расширение твердых тел согласно квантовой теории. <i>А. А. Пинский, А. И. Медовой</i> .....	137
Тепло- и электрофизические требования к сегнетоэлектрикам как рабочим телам электрокалорических холодильных агрегатов. <i>Ю. В. Снявский</i> .....	141
Эрозионное размерное профилирование кристаллов карбида кремния. <i>В. А. Карачинов</i> .....	154
Электроемкостный метод исследования панорамы термостимулированного заряда в кристаллах. <i>М. И. Лобачев, К. Г. Нестеров, С. А. Петьков, В. П. Пронин, Т. Ю. Сурицкая</i> .....	165
Соотношение прочности и морфологии металлизированных алмазных порошков. <i>О. В. Репина, Э. М. Длинных</i> .....	174
Рентгенофазовый анализ образцов алмазов с титановым покрытием, полученным методом КИБ. <i>Т. Ф. Горева, О. В. Репина</i> .....	178
Исследование процесса формирования алмазных покрытий. <i>А. И. Медовой, П. А. Сотников, С. В. Ланкин</i> .....	182
Аморфизация графита в процессе внедрения серной кислоты в присутствии окислителей. <i>С. Г. Ионов, О. К. Гулиш, А. И. Медовой, Л. А. Скипетрова</i> ...	186
Калибровочная теория дислокаций и дисклинаций в квазикристаллах. <i>А. И. Мусиенко</i> .....	193

Учет поглощения из возбужденных состояний при поиске новых лазерных сред на основе кристаллов, активированных ионами с оболочкой $d^5$ . <i>Т. Ф. Веремейчик, П. В. Конарев</i> .....	211
Наследование структурных несовершенств в условиях профилирования кристаллов карбида кремния. <i>В. А. Карачинов</i> .....	223
Датчики расхода жидкости и газа на основе профилированных кристаллов карбида кремния. <i>В. А. Карачинов</i> .....	240
Интегрированные сегнетоэлектрические устройства. <i>А. С. Сизов, К. А. Воротилов, Е. Ф. Певцов, А. И. Медовой</i> .....	246
Электроемкостные методы панорамной дефектоскопии диэлектрических и полупроводниковых материалов. <i>В. П. Пронин</i> .....	255
Пьезоэлектрические преобразователи в системах контроля и диагностики атомных электростанций. <i>А. И. Трофимов, С. А. Виноградов, М. А. Трофимов, С. И. Минин, Г. В. Радченко</i> .....	275
Беспрессовые аппараты "разрезная сфера" (БАРС) для выращивания монокристаллов алмаза. <i>И. Ю. Малиновский, Я. И. Шурин, Ю. Н. Пальянов, Н. В. Соболев</i> .....	283
Ячейка для измерения электропроводности материала в процессе химических реакций и в агрессивных средах. <i>С. Г. Ионов, О. К. Гулиш, А. И. Медовой, Л. А. Скипетрова</i> .....	292
Сохранение заряда лейденскими банками и электретный эффект. <i>В. Х. Козловский</i> .....	295
Оптимизация технологии взрывного холодного компактирования порошкообразных материалов с приложением к получению сверхпроводящих керамических образцов из ВТСП-порошков. <i>В. Г. Писа-</i>	

<i>ренко, А. И. Медовой, П. А. Сотников, П. П. Сафронов</i> .....	307
Выбор композитных материалов анизотропных оболочек дирижабля по критерию устойчивости формы при аэродинамических вибронагрузках. <i>В. Г. Писаренко, В. П. Кравченко, В. А. Красношапка, А. И. Медовой</i> .....	314
Управление виброускорениями на борту крупногабаритных конструкций космических аппаратов для целей обеспечения технологических экспериментов по выращиванию кристаллов. <i>В. Г. Писаренко, В. А. Красношапка, А. Г. Бойко, В. П. Кравченко, А. И. Медовой</i> .....	329
Затухание упругих волн в ионных монокристаллах и пьезокерамике ЦТС после гидростатического сжатия. <i>В. Л. Ульянов, А. И. Медовой, А. А. Ботаки, А. А. Гурченко</i> .....	340
Фазовые переходы и сегнетоэлектрические свойства твердых растворов $PbZrO_3-Pb(Mg_{0.5}W_{0.5})O_3$ . <i>В. В. Шварцман, Е. Д. Политова, С. Ю. Стефанович</i> .....	347
Твердые растворы в системах $(Ba, La)PbO_3$ и $(Ba, La)(Pb, Ag)O_3$ . <i>К. И. Фуралева, Г. В. Лопухова, А. В. Митин, С. Г. Прутченко, Е. Д. Политова</i> ..	356
Структура и сегнетоэлектрические свойства керамики $Pb(Zr,Sn,Ti)O_3$ . <i>С. Е. Аксенов, Е. В. Ловкова, Е. Д. Политова, С. Ю. Стефанович</i> .....	364
Фазовые состояния в системе $PbZrO_3-Pb(Mg_{0.5}Te_{0.5})O_3$ . <i>Е. В. Ловкова, Е. Д. Политова, С. Ю. Стефанович</i> .....	374
Синтез и диэлектрические свойства в СВЧ-диапазоне поликристаллических твердых растворов $BiMnO_3-SrTiO_3$ и $BiCrO_3-SrTiO_3$ . <i>В. В. Гагулин, Ю. А. Шевчук, В. В. Иванова</i> .....	379

Синтез и исследование свойств потенциальных поликристаллических сегнетомагнетиков $\text{Sr}_2\text{CoMoO}_6$ и $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_6$ . В. В. Гагулин, С. К. Корчагина, В. В. Иванова, Ю. А. Шевчук .....	382
Синтез и исследование поликристаллических веществ в системе $\text{ViFeO}_3\text{-DyMnO}_3$ . В. В. Иванова, В. В. Гагулин, С. К. Корчагина, Ю. А. Шевчук, В. В. Богатко .....	386
Метастабильные перовскитные фазы в твердых растворах замещения с вычитанием $\text{PbZrO}_3\text{-BaNb}_2\text{O}_6$ и $\text{PbTiO}_3\text{-BaNb}_2\text{O}_6$ . Н. П. Вышатко, Н. М. Олехнович, Н. В. Пушкарёв, А. Н. Салак, Д. Д. Халаявин, А. Д. Шилин .....	392
Расчет диэлектрической проницаемости гетерогенных сегнетоэлектрических систем. С. В. Барышников, А. Ф. Баранов, А. И. Медовой .....	402
Изучение морфологии поверхности толстых пленок высокотемпературных сверхпроводников. К. Я. Борман, М. Ж. Калнберга, М. Г. Ливиньш, А. А. Патмалнигкс, А. Р. Штернберг .....	406
Влияние облучения на свойства и фазовый переход в прозрачной сегнетокерамике ЦТСЛ. А. Р. Штернберг, Л. А. Шебанов, Э. Х. Биркс, А. П. Спуле, Х. В. Вебер, Х. Клима, Ф. Зауэрцопф, У. А. Улманис .....	423
Сегнетоэлектрическая керамика скандониобата свинца $\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ , модифицированная редкоземельными элементами. Л. А. Чакаре, М. Я. Дамбекалне, А. Р. Штернберг, К. Я. Борман, И. В. Бранте ...	434
Горячепрессованная керамика $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ с большими коэффициентами электромеханической связи. А. И. Калване, М. К. Антонова, М. Г. Ливиньш, М. А. Кундзиньш, А. П. Спуле, Л. А. Шебанов, А. Р. Штернберг .....	444

Получение тонких пленок титаната бария-стронция золь-гель методом. <i>М. И. Яновская, Л. И. Соловьева, В. А. Васильев, К. А. Воротилов, А. И. Медовой, А. С. Сизов</i> .....	452
Методология классификации проб рудных месторождений в процедурах подсчета запасов. <i>В. А. Морозов</i> .....	463
О возможном механизме возникновения алмазных месторождений. <i>А. И. Медовой, П. А. Сотников</i> ..	480
Модуляционные превращения в лазурите и физико-химическая природа устойчивости модулированных структур. <i>В. Л. Таусон, В. В. Акимов, А. Н. Сапожников, К. Е. Кузнецов</i> .....	486
Редкие минералы группы титаносиликатов из метасоматитов маломурунского щелочного массива. <i>Т. В. Соболева, А. А. Смирнов</i> .....	522
Природные типы чароититов месторождения "Сиреневый камень" и петрогенные особенности образования их ювелирных разновидностей. <i>А. А. Смирнов, Т. В. Соболева, Е. В. Бухтиярова</i> .....	526
Минерально-сырьевая база кристаллов исландского шпата и флюорита России. <i>А. Я. Зюзин, О. Л. Журавлева, Т. Г. Быдтаева</i> .....	536
Анализ минерально-сырьевой базы цветных камней России (группа кремнезема). <i>И. В. Коваленко, Т. Г. Костелова, Л. Н. Шуляева</i> .....	552

---

**Труды III Международной конференции  
“Кристаллы: рост, свойства,  
реальная структура, применение”**

**Том 2**

*Редактор Ю. А. Белякова*

Оригинал-макет А. О. Семенович

Сдано в набор 11.07.1997. Подписано в печать 18.09.1997.

Гарнитура журнальная. Тираж 200 экз.

ТОО “Александровская типография”,  
г. Александров Владимирской обл., Красный пер., 13.

